

## THÈSE

Pour obtenir le grade de

## DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Terre, Univers, Environnement.**

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

**Thi Quynh NGUYEN**

Thèse dirigée par **Véronique JACOB** et  
codirigée par **Yannick BORDE** et **Hervé FONTAINE**

préparée au sein du **Laboratoire d'Electronique et des  
Technologies de l'Information du CEA Grenoble,**  
de **l'Entreprise STMicroelectronics** et du **Laboratoire de  
Glaciologie et Géophysique de l'Environnement**  
dans **l'École Doctorale Terre Univers Environnement**

## **Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique.**

Thèse soutenue publiquement le **20 Décembre 2012**  
devant le jury composé de :

**M. Jean - François CHAILAN**

Professeur à l'Université du Sud Toulon-Var, Président

**Mme. Eliane ESPUCHE**

Professeur à l'Université Claude Bernard Lyon 1, Rapporteur

**M. Henri WORTHAM**

Professeur à l'Université Aix - Marseille I II III, Rapporteur

**Mme. Véronique JACOB**

Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier, Directeur de thèse

**M. Hervé FONTAINE**

Ingénieur au CEA - LETI, Co-directeur de thèse

**M. Jonathan DESEURE**

Maître de Conférence à l'Université Joseph Fourier, Examineur

**M. Yannick BORDE**

Ingénieur à STMicroelectronics, Encadrant - Membre invité





# Remerciements

Je voudrais, à travers ces quelques mots, remercier toutes les personnes qui, d'une manière ou d'une autre, m'ont permis de mener cette thèse jusqu'au bout.

Tout d'abord, je tiens à remercier mes trois encadrants, Véronique, Hervé et Yannick pour leur soutien, leurs conseils, leur disponibilité, leurs encouragements et surtout pour la confiance qu'ils m'ont accordée pendant 3 ans.

Merci Yannick pour tes qualités humaines, ton professionnalisme, ton dynamisme et tes conseils en ce qui concerne mon futur professionnel. C'est avec toi que j'ai fait faire mon badge et que je l'ai rendu, concluant ainsi trois années d'aventures, c'est une belle image !

Merci Hervé pour ta pédagogie exceptionnelle. J'ai beaucoup apprécié tes compétences scientifiques et ta gentillesse. C'est un véritable plaisir de travailler avec toi.

Je voudrais remercier tous les membres du jury pour leur présence. Merci aux deux rapporteurs, Madame Eliane Espuche et Monsieur Henri Wortham pour la qualité de leurs rapports et pour leurs remarques pertinentes sur le manuscrit et la soutenance. J'exprime également ma gratitude à Jonathan Deseure pour avoir examiné ma thèse. Merci également pour notre collaboration, pour tes conseils sur la partie simulation numérique. Merci à Jean-François Chailan pour m'avoir fait l'honneur d'être président du jury.

Merci à Carlos pour ton suivi, ton soutien, ton partage d'expériences, ta confiance et tes conseils

Je remercie l'ensemble de l'équipe de contamination de STMicroelectronics, Crolles et plus particulièrement à Sandrine, Barbara, Nicolas pour leurs aides précieuses durant ce travail. Merci également à Pascal pour ta gentillesse.

Un grand merci à toutes les personnes d'Ex- LMID et du laboratoire SSURF au sein desquels j'ai travaillé dans une bonne ambiance. Merci pour tout le travail en commun et pour l'expertise technique. Plein de bons moments, de bons souvenirs sont gravés dans ma mémoire : les sorties bowling, les piqueniques, les repas midi au H3 ou H1. Sans ordre de préférence, j'ai envie de citer Sylvie, Stéphane, Lionel, Catherine, Grégory, Sylvain, Nelly, Maryline, Delphine, Isabelle, André, Carmelo, Agathe, Emmanuel, Anne-Lise, Véronique, Hubert. Je pense plus particulièrement à Christiane, Cora et François.

Je remercie chaleureusement toute l'équipe de contamination au Leti : Virginie, Thierry, Ludovic, Dominique, Paola pour leur aide pendant ma thèse, pour la préparation de ma boisson préférée (solution en HF) par exemple ! Un grand merci du fond du cœur à Sylviane et Christelle pour leur aide, leur qualité humaine, pour tous les bons moments passés ensemble, des bons souvenirs inoubliables, des belles discussions sympathiques et humoristiques au « tea time ».

Merci Hélène pour les très nombreux moments passés ensemble au boulot ainsi que hors boulot, pour ta gentillesse, pour ton soutien moral. Je te souhaite bon courage pour ta troisième année de thèse !

Un énorme merci à Johan (Frizouille). Tu es toujours prêt à m'aider quand on a travaillé ensemble ainsi que dans la vie en générale. Une grande chance pour moi de t'avoir connu pendant ma thèse.

Merci Nirina pour ta contribution à ce travail Le cinquième chapitre de cette thèse n'aurait sûrement pas vu le jour sans toi.

Je voudrais remercier Névine, Raluca, Nathalie, Claire, Jérôme, André Poigné, Stéphane Moreau pour leur aide pendant ma thèse.

J'ai une pensée évidemment pour Bich, Patricia, Emilie, Sara, Julien, Gabriele. Je me souviens bien des repas, des cafés et des sorties qu'on a faits ensemble. Je pense également à mes amis vietnamiens au CEA.

La liste est encore longue, aussi je souhaite adresser ma sympathie à toutes les personnes que j'ai pu côtoyer durant ces trois années, au sein de STMicroelectronics comme au CEA - Leti, et qui ont contribué à ce que ce travail de thèse se déroule dans une ambiance agréable.

Grand merci à tous mes chers amis, Céline, My Linh, Lan, Dao, dai ca Nguyen, em Phuong, Yen, chi Chau pour leur soutien.

Rien de tout cela n'aurait été possible sans le support de ma famille. Merci à mes parents, mes frère et sœurs pour leur amour, leur soutien, leur encouragement tout au long de mon séjour en France.

Enfin, merci à toi, Gildas, pour ton amour, pour m'avoir supporté pendant la période de rédaction et pour ta confiance.





*Dành tặng em Trang,  
Dành tặng bố mẹ.*

*Pour ma petite sœur Trang,  
Pour mes parents.*



# Table des matières

<b>Introduction générale.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre 1 : Contamination moléculaire des FOUPs de l'industrie microélectronique.....</b>	<b>21</b>
Introduction .....	22
1.1 Conception d'une salle blanche, d'un mini environnement et d'un FOUP .....	22
1.2 Nature et impact de la contamination sur les circuits intégrés.....	26
1.2.1 Contamination particulaire.....	27
1.2.2 Contamination métallique.....	28
1.2.3 Contamination moléculaire.....	29
1.3 Contamination moléculaire des FOUPs .....	31
1.4 Etat de l'art sur la gestion de la contamination moléculaire des FOUPs .....	33
1.5 Conclusion.....	36
<b>Chapitre 2 : Identification, quantification et sources des contaminants moléculaires présents dans les FOUPs et à l'origine de défauts sur les plaques lors de la fabrication des circuits intégrés .....</b>	<b>43</b>
Introduction .....	44
2.1 Présentation des enchainements d'étapes de fabrication étudiés .....	44
2.1.1 Enchainement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre .....	44
2.1.2 Enchainement d'étapes pour doper localement le silicium avant le dépôt espaceurs..	47
2.2 Méthodologie expérimentale.....	48
2.2.1 Méthode de caractérisation des contaminants moléculaires de l'atmosphère du FOUP.....	49
2.2.2 Méthode de caractérisation de contaminants ionique en surface du FOUP .....	52
2.3 Contamination organique dans les FOUPs.....	53
2.4 Contamination ionique dans les FOUPs.....	56
2.4.1 Nature et concentration .....	56
2.4.2 Identification de la source de contaminants ioniques dans le procédé de fabrication..	62
2.4.2.1 Dans l'enchainement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre .....	62
2.4.2.2 Dans l'enchainement d'étapes pour doper localement le silicium avant dépôt espaceurs .....	64

2.4.3 Proposition de mécanismes de formation des contaminants identifiés .....	66
2.4.3.1 Dans le cas de l'HF .....	66
2.4.3.2 Dans le cas des acides acétique et formique.....	67
2.5 Mesures complémentaires : caractérisation des contaminants ioniques dégazés par des plaques dans les FOUPs.....	67
2.5.1 Mesures bullage – IC dans les FOUPs en présence de plaques de deux briques technologiques étudiées .....	67
2.5.2 Dégazage de contaminants ioniques dans l'atmosphère du FOUP par les plaques après une gravure sèche Cl <sub>2</sub> /HBr .....	68
2.6 Conclusions .....	70

### **Chapitre 3 : Caractérisation des mécanismes de transport des acides gazeux dans les polymères constitutifs des FOUPs ..... 75**

Introduction .....	77
3.1 Théorie sur le transport des molécules gazeuses dans les matériaux polymères .....	77
3.1.1 Coefficients de transport .....	77
3.1.2 Les différents modes de sorption .....	81
3.1.3 Paramètres influençant le transport des molécules dans un polymère .....	83
3.1.3.1 Influence de la température .....	83
3.1.3.2 Influence de la pression totale .....	84
3.1.3.3 Influence de la concentration.....	84
3.1.3.4 Influence du taux d'humidité relative .....	85
3.1.3.5 Influence de la nature du gaz.....	85
3.1.3.6 Influence de la structure du polymère.....	86
3.1.3.7 Influence des interactions entre le polymère et le gaz .....	86
3.1.4 Méthode de détermination des coefficients de transport des gaz dans une membrane polymère.....	86
3.1.4.1 Méthode du temps-retard.....	87
3.1.4.2 Méthode de la cinétique de sorption .....	89
3.1.4.3 Comparaison des deux méthodes et choix .....	93
3.2 Présentation et caractérisation des matériaux constitutifs des FOUPs et des matériaux étudiés.....	94
3.2.1 Présentation des matériaux constitutifs des FOUPs.....	94
3.2.2 Analyse de la nature des polymères constitutifs du FOUP.....	95
3.2.2.1 Détermination de la structure du COP du FOUP par <sup>13</sup> C-RMN.....	95
3.2.2.2 Analyse et comparaison de la structure des polymères modèles et des polymères du FOUP par ATR.....	96

3.2.3 Densité des polymères .....	98
3.2.4 Propriétés thermiques.....	99
3.2.5 Propriétés de surface .....	100
3.2.5.1 Observation MEB .....	100
3.2.5.2 Mesure de la rugosité .....	101
3.2.6 Conclusions sur la caractérisation des matériaux.....	102
3.3 Méthodologie expérimentale mise en œuvre : méthode de la cinétique de sorption .....	103
3.3.1 Contamination volontaire des films polymères.....	103
3.3.2 Technique d'analyse.....	105
3.4 Cinétiques de sorption et détermination des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et HCl gazeux dans les polymères des FOUPs .....	106
3.4.1 Détermination des coefficients de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl à 160ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs .....	106
3.4.1.1 Cinétiques de sorption et validation de la méthodologie expérimentale .....	106
3.4.1.2 Coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ ) .....	110
3.4.2 Effet de l'épaisseur et de la rugosité du polymère sur la sorption de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv .....	114
3.4.2.1 Cinétiques de sorption et les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans le PC et le PEEK de différentes épaisseurs.....	114
3.4.2.2 Impact de la rugosité du polymère sur la sorption .....	117
3.4.3 Etude de la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air .....	123
3.4.3.1 Concentration d'acides en surface et à saturation du polymère en fonction de la concentration dans l'air .....	124
3.4.3.2 Evolution des coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ ) en fonction de la concentration dans l'air .....	126
3.5 Conclusion s et perspectives .....	128

## **Chapitre 4 : Evaluation des techniques de nettoyage de la contamination moléculaire des FOUPs .....**

Introduction et état de l'art .....	136
4.1 Méthodologie expérimentale.....	138
4.1.1 Méthodologie de contamination intentionnelle et de nettoyage d'un FOUP vide .....	138
4.1.1.1 Contamination intentionnelle d'un FOUP vide par l'HF.....	138
4.1.1.2 Méthodes de nettoyage .....	143
4.1.2 Méthodologie de contamination et de décontamination des FOUPs contenant des plaques.....	145
4.1.3 Méthodologie de caractérisation de la contamination en HF.....	146

4.1.3.1	Caractérisation du niveau d'HF dans l'atmosphère du FOUP .....	146
4.1.3.2	Caractérisation du niveau d'HF sur les plaques .....	146
4.2	Comparaison et optimisation des méthodes de nettoyage des FOUPs vides .....	148
4.2.1	Comparaison de l'efficacité de décontamination des différentes méthodes de nettoyage AUD, DMS et APR .....	148
4.2.1.1	FOUPs contaminés en proche surface .....	148
4.2.2.2	FOUPs contaminés en volume .....	154
4.2.2	Influence de la température .....	157
4.2.3	Comparaison entre AUD et APR .....	158
4.3	Impact de l'étape APR sur la contamination des plaques Al et Si .....	160
4.3.1	Transfert de la contamination en HF des FOUPs vers des plaques .....	160
4.3.1.1	Evolution de la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP en présence des plaques .....	160
4.3.1.2	Cinétique de la contamination en HF des plaques par le FOUP .....	161
4.3.1.3	Bilan massique .....	162
4.3.2	Impact de l'étape APR sur le transfert de l'HF vers les plaques .....	163
4.3.2.1	Plaques Al .....	164
4.3.2.2	Plaques Si .....	165
4.3.3	Efficacité de l'étape APR sur la décontamination des matériaux du FOUP en présence des plaques .....	166
4.4	Conclusions et perspectives .....	167

## **Chapitre 5 : Simulation de la contamination moléculaire des FOUPs par l'acide fluorhydrique .....**

Introduction .....	174	
5.1	Objet modélisé, Géométrie et Maillage .....	175
5.2	Modèles mathématiques, conditions initiales et conditions limites .....	177
5.2.1	Modèle de contamination .....	177
5.2.2	Modèle de l'ouverture et fermeture du FOUP (retrait des plaques) .....	179
5.2.3	Modèle de nettoyage du FOUP .....	179
5.2.3.1	Nettoyage par une purge à la température ambiante .....	179
5.2.3.2	Nettoyage par une purge à 70°C .....	180
5.3	Scénarii modélisés .....	180
5.3.1	Contamination/retrait des plaques/attente .....	180
5.3.2	Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage .....	181
5.3.3	Données expérimentales utilisées .....	182

5.4 Résultats et validation des modèles .....	183
5.4.1 Contamination/retrait des plaques/attente .....	183
5.4.1.1 Contamination courte.....	183
5.4.1.2 Contamination longue.....	189
5.4.1.3 Comparaison entre une contamination courte et une contamination longue ....	192
5.4.1.4 Application des résultats de simulation au cas du FOUP.....	194
5.4.2 Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage .....	196
5.4.2.1 Impact du temps d'attente après le retrait des plaques sur l'efficacité du nettoyage .....	196
5.4.2.2 Effet de la température de purge sur l'efficacité de nettoyage.....	201
5.4.2.3 Effet de la durée de la phase de contamination sur l'efficacité du nettoyage ...	205
5.4.2.4 Application des résultats de la simulation au cas du FOUP.....	207
5.5 Conclusions et perspectives .....	210
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>217</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>225</b>



## Liste des acronymes

AMC	: Airborne Molecular Contamination
APA	: Adixen Pod Analyser
APR	: Adixen Pod Regenerator
ATR	: Attenuated Total Reflectance
ATG	: Analyse Thermo-Gravimétrique
AUD	: Advanced Ultra Desorber
BARC	: Bottom AntiReflective Coating
BEOL	: Back End Of Line
CI	: Chromatographie Ionique
CMOS	: Complementary Metal Oxide Semiconductor
CMP	: Chemical Mechanical Polishing
COP	: Polycyclooléfine
DMS	: Dynamic Micro Systems
DSC	: Differential Scanning Calorimetry
EDI	: Eau Déionisée
EDX	: Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
FEOL	: Front End Of Line
FOUP	: Front Opening Unified Pod
FTIR	: Fourier Transform Infrared Spectroscopy
GC-MS	: Gas Chromatography Mass Spectroscopy
ICP-MS	: Inductively Coupled Plasma - Mass Spectroscopy
ICP-OES	: Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry
IMS	: Ion Mass Spectrometry
ITRS	: International Technology Roadmap for Semiconductors
MEB	: Microscopie Electronique à Balayage
LPE	: Liquid Phase Extraction
PC	: Polycarbonate
PECVD	: Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition
PEEK	: Polyetherethercétone
PEI	: Polyetherimide
PGMEA	: Propylène Glycol Méthyl Ether Acétate
RDM	: Régulateurs de Débits Massiques
RMN	: Résonance Magnétique Nucléaire
SEMI	: Semiconductor Equipment and Materials International
STP	: Standard de Température et de Pression
TD	: Thermo Désorption
Tof SIMS	: Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy



# Introduction générale

---

Depuis la création du premier transistor à la fin des années 40, et plus encore depuis les 20 dernières années, l'industrie de la microélectronique basée sur le matériau semi-conducteur silicium a connu un essor exceptionnel. Cette évolution s'est traduite par une présence de plus en plus forte de tous types de produits dans notre quotidien et par une augmentation très rapide des fonctionnalités et de la puissance du produit, comme l'illustre les exemples du Smartphone ou de la télévision 3 D. Ce développement a été rendu possible grâce à l'amélioration continue des performances des circuits intégrés. Ceci a engendré une course à la miniaturisation des circuits, permettant d'accroître énormément la densité d'intégration, la rapidité de communication des transistors, conduisant ainsi à la fabrication de composants de plus en plus performants à des coûts de plus en plus bas. A titre d'exemple, en réduisant en production la longueur de grille du transistor de 350 nm en 1995 à 65 nm en 2007, le nombre de transistors augmente de 10 millions à 1,7 milliards par microprocesseur [1,2].

Cette évolution technologique a continûment été accompagnée par la prise en compte d'un sujet secondaire, eu égard aux objectifs propres de la microélectronique, mais néanmoins indispensable et incontournable : *la contamination*. Dans une unité de production microélectronique, la contamination est définie par tout « élément » indésirable susceptible de dégrader le dispositif. En effet elle est à l'origine de nombreux phénomènes affectant l'industrie microélectronique dans ses différents secteurs, conduisant à des impacts économiques directs très importants. Historiquement, la première salle blanche a été construite dans les années 60 pour que la réalisation des premières générations de circuits intégrés (transistors bipolaires) ne soient pas affectée par des particules de 100  $\mu\text{m}$ . Au cours du développement technologique, un nouveau type de contamination a été pris en compte tous les 10-15 ans : la contamination particulaire aux cours des années 1960 – 1970, la contamination métallique durant les années 1980 et la contamination moléculaire depuis le milieu des années 1990 [3].

Les spécifications acceptables en microélectronique sur les niveaux de contaminants, sont établies par l'ITRS<sup>1</sup> (International Technology Roadmap for Semiconductors). Pour la contamination particulaire, la taille critique d'une particule correspond à la moitié de la longueur des grilles de transistors. Pour répondre à cette spécification, la première approche est d'augmenter le niveau de propreté de la salle blanche. Au fur et à mesure que la taille des

---

<sup>1</sup> L'organisme International Technology Roadmap for Semiconductors identifie les besoins et prédit les exigences de l'industrie du semiconducteur pour les 15 années à venir. Ces prévisions sont actualisées tous les 2 ans. L'ITRS est soutenu par les associations : The Semiconductor Industry Association (SIA), The European Electronic Component Association (EECA), et leurs homologues Japonaise, Coréenne et Taiwanaise. International Sematech (Austin, TX) héberge l'ITRS et sert de relais de communication.

transistors se rapproche de l'échelle nanométrique, une propreté drastique de la salle blanche est exigée, entraînant un investissement extrêmement onéreux. Une deuxième approche consiste à isoler les plaques<sup>2</sup> dans des mini-environnements<sup>3</sup> ultra-propres, ce qui permet d'offrir une qualité supérieure et rentable. Dans ce concept, les plaques qui subissent les différentes étapes du procédé sont stockées et transportées entre équipements dans des containers plastiques, appelés FOUPs (Front Opening Unified Pod). Chaque équipement possède son « propre mini-environnement » dont la propreté est nettement supérieure à celle de la salle blanche. La salle blanche « Crolles 300 mm » de la société STMicroelectronics située à Crolles, au sein de laquelle cette thèse a été effectuée, a adopté la deuxième solution. L'application du mini-environnement et du FOUP semble efficace pour lutter contre la contamination particulaire et métallique. Cependant, le FOUP est conçu à base de matériaux polymères poreux qui sont capables de sorber des contaminants moléculaires volatils et ultérieurement de les relarguer en présence de plaques, entraînant de la défektivité et des pertes de rendements électriques sur les plaques. Cette chaîne de contamination, appelée contamination croisée (air - FOUP - plaques), bien que mise en évidence, reste encore mal comprise, complexe et difficile à appréhender et à contrôler. En effet, la contamination disséminée par voie gazeuse, qui n'est pas bien identifiée, engendre des effets variés et souvent inattendus. Afin de réduire cette contamination, un contrôle accompagné d'un nettoyage des FOUPs est donc nécessaire à chaque étape du procédé.

Le site de STMicroelectronics de Crolles dispose de l'équipement APA (Adixen Pod Analyser) pour contrôler le niveau de la contamination moléculaire dans les FOUPs, notamment la somme des acides volatils, et trois équipements pour décontaminer les FOUPs vides : DMS (Dynamic Micro Systems), APR (Adixen Pod Regenerator) et AUD (Advanced Ultra Desorber). Parmi ces équipements, seul l'APR peut aussi être appliqué sur des FOUPs contenant des plaques.

Dans ce contexte, ce travail de thèse, qui porte sur l'étude de la contamination moléculaire des FOUPs, a pour objectifs d'apporter une meilleure connaissance et compréhension des points suivants :

- La nature, les niveaux et les sources des contaminants moléculaires,
- Les mécanismes de contamination des polymères des FOUPs,
- L'efficacité des différentes techniques de décontamination des FOUP,
- La dynamique des phénomènes de contamination – dégazage – décontamination.

La compréhension des phénomènes de contamination-décontamination s'appuiera également sur les résultats obtenus suite à la mise en place d'une simulation numérique.

En se basant sur les résultats obtenus à l'issue des expériences de terrain et de simulation, nous pourrions proposer des solutions préventives et curatives pour éviter la formation de

---

<sup>2</sup> La plaque est une galette en silicium sur laquelle sont fabriqués les circuits intégrés

<sup>3</sup> Mini-environnement : est un système de construction de salles blanches fondé sur l'isolation des plaques du reste de la salle

défauts sur les plaques, des solutions pour cibler le suivi de la contamination ainsi que des stratégies pour la gestion de la contamination moléculaire des FOUPs dans l'industrie.

Afin de synthétiser les travaux menés ainsi que les résultats obtenus durant ce travail de thèse, le manuscrit est divisé en cinq chapitres.

Le premier chapitre vise à décrire de manière plus détaillée le contexte dans lequel a été réalisée cette thèse. Une vue globale de la contamination en microélectronique et plus particulièrement de la contamination moléculaire des FOUPs y est présentée dans une première partie. La suite du chapitre est consacrée à l'état de l'art sur la gestion de ce type de contamination en conditions industrielles.

Le second chapitre traite de l'identification, de la quantification et des sources des contaminants moléculaires présents dans les FOUPs, par la réalisation de campagnes de mesures dans des conditions réelles d'utilisation des FOUPs le long de deux enchainements d'étapes de fabrication susceptibles d'entraîner des défauts sur les plaques.

Le troisième chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de contamination des polymères constitutifs des FOUPs par des acides gazeux HF et HCl, deux molécules critiques pour les plaques. Dans un premier temps, ce chapitre introduit le sujet par une synthèse bibliographique sur ces phénomènes et le choix de la méthode de « la cinétique de sorption » pour caractériser les mécanismes de contamination. La deuxième partie du chapitre présente une caractérisation complète des polymères constitutifs des FOUPs ainsi que des polymères modèles étudiés. La troisième partie du chapitre s'attarde sur la détermination des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de ces deux acides dans les polymères étudiés dans les conditions industrielles (22°C, 40 % d'humidité relative, 1 atm).

Le quatrième chapitre porte sur l'évaluation des différentes techniques de nettoyage des FOUPs. Il commence par une description des méthodes de contamination intentionnelle d'un FOUP par l'acide fluorhydrique, de caractérisation de la contamination moléculaire du FOUP et sur les plaques. Il est ensuite consacré à évaluer et à comparer l'efficacité de nettoyage des FOUPs par les différentes techniques.

Le dernier chapitre présente la simulation numérique de la contamination moléculaire des FOUPs par l'acide fluorhydrique, effectuée à l'aide du logiciel Comsol Multiphysics. La première partie porte sur la présentation des modèles mathématiques utilisés dans cette étude. Les résultats sont ensuite illustrés dans deux scénarii majeurs. L'un concerne la contamination du FOUP issu du dégazage de plaques, le retrait des plaques et le suivi de l'évolution de la contamination. L'autre étudie la décontamination du FOUP par une purge à froid (température ambiante) ou par une purge à chaud (à 70°C).

Une conclusion générale et une mise en perspective des travaux menés finiront ce manuscrit.

## **Bibliographie**

- [1] H. Geng, *Semiconductor Manufacturing Handbook*, Editeur : *McGraw-Hill Professional*, 2005.
- [2] Document interne STMicroelectronics : <http://best.st.com/Pages/BeST.aspx>
- [3] F. Tardif, “Monitoring de la contamination volatile dans les salles propres de Microélectronique”, *7<sup>ème</sup> forum Contaminexpert*, Paris, France, 2001.

# CHAPITRE 1

## CONTAMINATION MOLECULAIRE DES FOUPS DE L'INDUSTRIE MICROELECTRONIQUE

Introduction .....	22
1.1 Conception d'une salle blanche, d'un mini environnement et d'un FOUP .....	22
1.2 Nature et impact de la contamination sur les circuits intégrés .....	26
1.2.1 Contamination particulaire.....	27
1.2.2 Contamination métallique .....	28
1.2.3 Contamination moléculaire.....	29
1.3 Contamination moléculaire des FOUPs .....	31
1.4 Etat de l'art sur la gestion de la contamination moléculaire des FOUPs .....	33
1.5 Conclusion.....	36

## **Introduction**

Dans l'industrie microélectronique, il faut environ trois mois de production et plus de six cents étapes de fabrication pour passer d'une plaque de silicium vierge à une plaque composée de « puces » contenant les composants électroniques (majoritairement des transistors) et les interconnexions entre les composants. Ces étapes sont notamment effectuées sur le site de STMicroelectronics Crolles. Les plaques sont ensuite envoyées à l'extérieur du site de Crolles pour des tests électriques et l'assemblage en boîtier.

Dans une unité de production microélectronique, la « contamination » est définie par tout « élément » indésirable susceptible de dégrader le dispositif. La contamination est à l'origine de nombreux phénomènes affectant la fabrication des circuits intégrés (composants et interconnexions). Une seule poussière de dimension sub-micronique se déposant sur une plaquette peut rendre inutilisable une puce de plusieurs millions de transistors. C'est pourquoi le contrôle de la contamination en microélectronique est devenu rapidement une nécessité et représente de réels enjeux économiques et stratégiques.

L'une des principales technologies, pour éviter la contamination, est la mise en place d'un environnement d'un niveau de propreté connu et maîtrisé qui nécessite une délimitation de l'espace et la maîtrise du nombre et de la qualité des contaminants, quelles que soient les variations de l'environnement extérieur et de l'activité réalisée à l'intérieur de cet espace. En microélectronique, la terminologie utilisée pour qualifier les zones de contamination maîtrisée est la salle blanche. En plus de la salle blanche, afin d'éviter le contact direct entre les plaques de 300 mm et l'environnement, celles-ci sont placées dans une boîte plastique confinée qui s'appelle FOUP (Front Opening Unified Pod). Malgré tout, les pertes de rendement liées à la contamination restent encore importantes.

Une vue globale sur la contamination en microélectronique est présentée dans ce chapitre. Nous parlerons ensuite plus en détails de la problématique de la contamination des FOUPs, et particulièrement de la contamination moléculaire croisée du FOUP aux plaques.

### **1.1 Conception d'une salle blanche, d'un mini environnement et d'un FOUP**

L'ensemble des étapes de fabrication s'effectue dans une salle blanche. Une salle blanche est une zone dont la propreté (poussières, particules) et l'environnement (humidité, température,...) sont maîtrisés.

La qualité d'une salle blanche peut être caractérisée par la classe de propreté ou d'empoussièrement de son atmosphère. La norme ISO 14644 définit la classe

d'empoussièrement par rapport au nombre de particules maximum de diamètre supérieur ou égal à  $0,1 \mu\text{m}$  en suspension dans un mètre cube d'air :

- Classe ISO 1 : 10 particules par  $\text{m}^3$  d'air
- Classe ISO 2 : 100 particules par  $\text{m}^3$  d'air
- Classe ISO 3 : 1000 particules par  $\text{m}^3$  d'air
- Classe ISO 4 : 10000 particules par  $\text{m}^3$  d'air...

Le niveau de propreté de la salle blanche est obtenu grâce à son système de filtration d'air, dont un exemple est montré dans la Fig. 1.1.

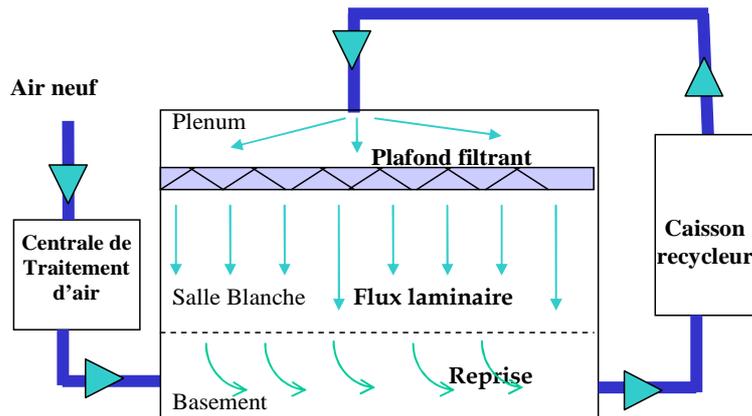


Figure 1.1 : Exemple de filtration de l'air dans une salle blanche microélectronique

La filtration de l'air extérieur, appelé également air neuf, est réalisée dans la centrale de traitement d'air par des filtres grossiers ou pré-filtres, des filtres fins et des filtres THE (Très Haute Efficacité). Un plafond filtrant permet ensuite d'assurer la classe de la salle blanche. En parallèle des filtres à particules, deux grandes familles de filtres dédiées aux molécules sont utilisées. Elles sont réparties dans la ligne de filtration :

- les filtres à charbon actif qui ont pour fonction d'adsorber les molécules par adsorption physique au moyen des forces de Van der Waals.
- les filtres à charbon actif imprégné qui permettent d'absorber les molécules par absorption chimique selon un procédé sélectif.

Afin de limiter la contamination, une première approche repose sur la conception de l'ensemble de la filtration de la salle blanche, de manière à atteindre un niveau de propreté très élevé ce qui, d'un point de vue financier, est extrêmement onéreux. Cela est le cas de la salle blanche « Crolles 200 mm » de STMicroelectronics qui est ISO 2.

La seconde approche consiste à isoler les plaques de l'atmosphère de la salle blanche. Dans ce cas, les plaques ne sont jamais en contact avec l'air de la salle blanche car elles sont transportées dans des containers et chaque équipement possède son propre mini-environnement dont la propreté est nettement supérieure à celle de la salle blanche. C'est le concept employé dans la salle blanche Crolles 300 mm chez STMicroelectronics (cf. Fig. 1.2). La salle blanche est classe ISO 4 et l'intérieur des mini environnements est classe ISO 2.

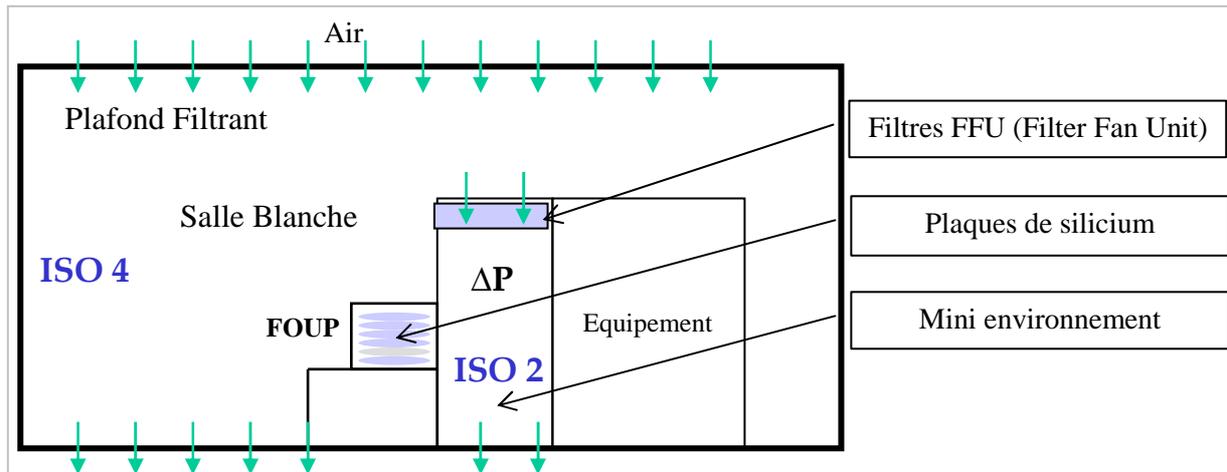


Figure 1.2 : Description d'un mini environnement utilisé dans une salle blanche

Dans la salle blanche Crolles 300 mm chez STMicroelectronics, entre deux étapes de fabrication, les plaques de silicium sont stockées dans une atmosphère confinée en utilisant des boîtes de transport, les FOUPs (Front Opening Unified Pod) [1-3].

Le FOUP est un container composé de matériaux plastiques qui permet d'isoler les plaques de la contamination particulaire de la salle blanche et de manipuler majoritairement les plaques de manière automatique.

La Fig. 1.3 décrit un FOUP. Il se compose de deux parties principales :

- l'enveloppe du FOUP constituée d'une coque et d'une porte,
- une partie de chargement des plaques appelée le support de wafers.

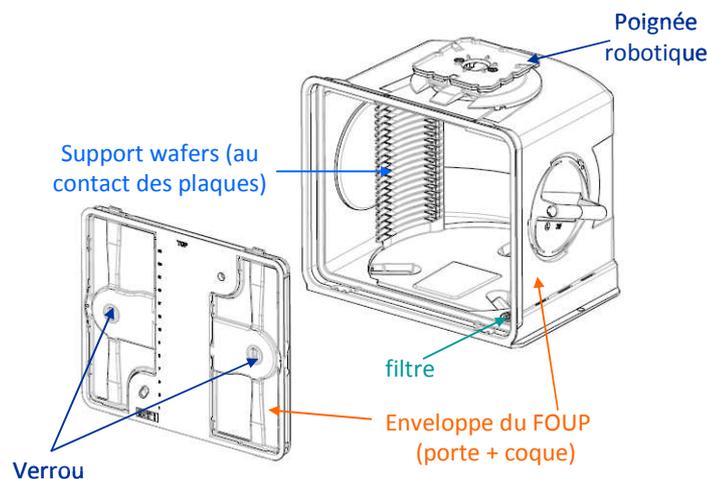


Figure 1.3 : Représentation d'un FOUP

Un FOUP a une capacité de stockage de 25 plaques de diamètre 300 mm. L'atmosphère du FOUP a un très léger échange avec l'extérieur à travers un ou deux orifices munis d'un filtre. Cet orifice a pour rôle d'assurer l'équilibre des pressions interne et externe du FOUP. Les taux d'échange sont très limités [2].

De façon simplifiée, un circuit intégré se compose de deux parties principales (cf. Fig 1.4) :

- La partie active, aussi appelée Front End Of Line (FEOL) qui correspond aux transistors fabriqués dans le substrat silicium.
- Les niveaux d'interconnexions, ou Back End Of Line (BEOL) qui permettent de relier entre eux les transistors. Ils sont constitués de lignes métalliques interconnectées par des « vias » cylindriques, et incorporés dans un matériau isolant. Les densités de transistors atteintes aujourd'hui nécessitent de pouvoir se faire croiser les lignes qui les relient, ce qui conduit à multiplier les niveaux d'interconnexions.

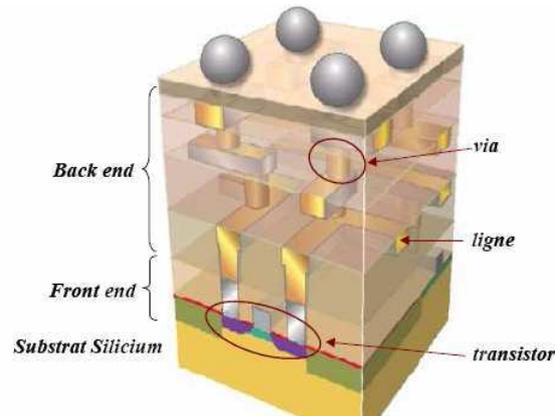


Figure 1.4 : Représentation schématique d'un circuit intégré

Les étapes de fabrication des transistors sont donc divisées en deux grandes catégories avec pour chacune un type de FOUP associé : la partie Front End of Line est associée à un FOUP FE et la partie Back End of Line à un FOUP BE (Fig. 1.5)



Figure 1.5 : a) : FOUP appelé « Front End » dédié à la partie du procédé « Front End of Line » ;  
b) : FOUP appelé « Back End » dédié à la partie du procédé « Back End of Line »

Les FOUPs FE sont des FOUPs fabriqués par la société Entegris. Leur enveloppe est en PC (polycarbonate), orange. Les FOUPs BE sont des FOUPs fabriqués par la société Dainichi dont l'enveloppe est en COP (polycyclooléfine), jaune. Le support de wafers de ces deux FOUPs est formé de PEEK (polyetherethercétone) chargé en carbone.

L'utilisation de mini-environnements et de FOUPs présente les avantages de réduire les coûts de conception et de fonctionnement (coûts de filtration...) de la salle blanche.

Cependant, les matériaux polymères constitutifs des FOUPs, bien que sélectionnés pour éviter les problèmes de contaminations particulaire et métallique, peuvent encore entraîner de la contamination moléculaire et conduire à une potentielle dégradation des composants. Cela sera présenté dans le paragraphe 1.3

## 1.2 Nature et impact de la contamination sur les circuits intégrés

Depuis les années 60, de nouveaux types de contamination ont été mis en évidence [4]. Le tableau 1.1 donne une vision très simplifiée des évolutions technologiques et de la prise en compte de la contamination dans l'industrie microélectronique.

*Tableau 1.1* : Evolution historique de la prise en compte de la contamination dans l'industrie microélectronique, en relation avec l'évolution des technologies [5]

Période	Qualité de la production de l'industrie microélectronique	Contamination	Seuils caractéristiques moyens
Années 60 et 70	Premières productions industrielles - Technologie bipolaire Environ $1 \times 10^5$ transistors/puce	Particules	100 $\mu\text{m}$ / salle blanche classe ISO 6
Années 80	Plaques 100 mm Technologies CMOS <sup>4</sup> - node <sup>5</sup> < 5 $\mu\text{m}$ Environ $1 \times 10^5$ transistors / puce	Particules + Métaux	5 $\mu\text{m}$ / salle blanche classe ISO 5 $10^{12}$ atomes / $\text{cm}^2$
Années 90	Plaques de 200 mm node < 1 $\mu\text{m}$ Environ $1 \times 10^7$ transistors / puce	Particules + Métaux + Molécules	0,2 $\mu\text{m}$ / cl. ISO 4 $10^{10}$ at / $\text{cm}^2$ 10 à 100 ppbv
Années 2000	Plaques de 300 mm node < 0,1 $\mu\text{m}$ Environ $1 \times 10^9$ transistors / puce	Particules + Métaux + Molécules	0,05 $\mu\text{m}$ / salle blanche classe ISO 3 $10^9$ at / $\text{cm}^2$ 0,1 à 10 ppbv
Années 2010	Arrivée des plaques 450 mm ? node < 0,05 $\mu\text{m}$ Environ $> 10^9$ transistors / puce	Particules + Métaux + Molécules	< 0,05 $\mu\text{m}$ / salle blanche classe ISO 2 $10^9$ at / $\text{cm}^2$ 0,01 à 10 ppbv

Le moteur principal de l'évolution de la contamination à prendre en compte pour assurer une production des composants à hauts rendements, a été l'augmentation ininterrompue de la densité d'intégration des puces électroniques. Cette course effrénée vers davantage de composants et de fonctionnalités sur moins d'espace se traduit par une miniaturisation constante des dispositifs, synonyme de réduction des épaisseurs de couches jusqu'à atteindre,

<sup>4</sup> Complementary Metal Oxide Semiconductor

<sup>5</sup> Le node, dans l'industrie microélectronique, est une grandeur de référence permettant de caractériser la génération technologique et le degré d'intégration des circuits. Elle correspond, de manière schématique, à la demi-distance entre deux motifs de dessin des circuits, par exemple entre deux lignes d'interconnexions.

parfois, l'équivalent de quelques couches atomiques. Nous concevons dès lors, qu'à de tels niveaux de miniaturisation, ces couches puissent présenter des sensibilités accrues à la présence d'éléments étrangers même de faible dimension ou en faible concentration.

L'établissement des seuils réellement acceptables sur les plaques, dans les environnements de production ou dans les matières premières, est très difficile à réaliser avec précision. Ce sont des fonctions des générations technologiques, des densités d'intégration. En outre, la prise en compte souvent empirique de ces phénomènes, c'est-à-dire à partir d'un problème de fabrication sur un site industriel particulier, ne facilite pas la construction de bases de données représentatives et communautaires. Aussi la profession s'accorde autour des valeurs proposées par l'organisme ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) qui s'est efforcé de rassembler et condenser les connaissances d'experts internationaux universitaires et industriels.

Actuellement, trois grandes familles de contaminants sont recensées dans une salle blanche de microélectronique : les particules, les métaux et les molécules.

### 1.2.1 Contamination particulaire [7-10]

Etant donnée la dimension des circuits intégrés, les particules constituent des obstacles lors des différentes étapes du procédé de fabrication. Selon la spécification de l'ITRS concernant la contamination particulaire, la taille critique d'une particule tueuse correspond à la moitié de la longueur des grilles de transistors [6]. C'est-à-dire que pour une technologie de 90 nm, la dimension critique des particules est de 45 nm.

Les sources de contamination particulaire en salle blanche sont multiples et principalement dues au personnel (activité humaine, manipulations, contact avec le produit) et équipements (pièces en mouvement ; les fluides process : gaz, liquide).

Le contrôle de la contamination particulaire est essentiel, elle peut entraîner des conséquences irrémédiables pour les puces, entre autres, des modifications de dopages, des fuites de jonction ou encore le claquage des isolants, des courts circuits, une discontinuité électrique ou une destruction des interfaces. La figure 1.6 montre un exemple de dépôt de particules sur circuits intégrés.



**Figure 1.6 :** Exemples d'effets néfastes liés à la présence de particules lors de la production de circuits imprimés (a) Particule prise dans un dépôt métallique. (b) Gêne stérique provoquée par une particule (c) Particule posée sur le composant en position de court circuit [10]

## 1.2.2 Contamination métallique [11-20]

La contamination métallique est une contamination chimique qui concerne l'ensemble des éléments métalliques. La forme chimique peut être variée : élémentaire (Fe, Cr, Al,...), ionique (NaCl,...) voire organométallique.

Les sources majeures de contamination métallique en salle blanche sont les procédés : paillasse de nettoyage, bâtis (four, gravure, épitaxie, dépôt,...)...

Les principaux impacts de la contamination métallique en microélectronique sont les suivants :

- Modification des propriétés électriques des composants, notamment sur les propriétés électriques de l'oxyde de grille des transistors (contamination en Fe, Ca, Sr,...).
- Impact sur les propriétés intrinsèques du silicium par des espèces se dissolvant dans le silicium ou formant avec lui des siliciures (contamination en Ni, Cu, Cr,...).
- Modification de la cinétique de croissance de couches par des métaux (Na, K,...sur couches d'oxyde de silicium par exemple)

À titre d'exemple, la figure 1.7, prise au microscope optique, illustre la formation de siliciure  $PdSi_2$ . Ces précipités vont impacter les propriétés intrinsèques du silicium en diminuant la durée de vie des porteurs minoritaires [17].

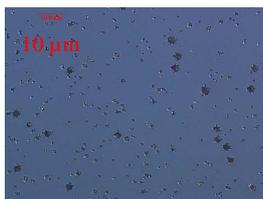


Figure 1.7 : Siliciure  $PdSi_2$  pris au microscope optique après révélation chimique

Pour tenir compte de la variété de ces effets, l'ITRS propose un seuil maximum pour différentes catégories de contaminants métalliques, correspondant à des concentrations surfaciques en métaux autorisées, pour les étapes de nettoyage des tranches de silicium (cf. Tableau 1.2).

Tableau 1.2 : Concentrations surfaciques en métaux autorisées, pour les étapes de nettoyage des tranches de silicium, pour les prochaines générations de dispositifs microélectroniques [6]

Année de production	2012	2013	2014	2016	2019	2022
Longueur de grille en technologie CMOS (nm)	36	32	28	22,5	15,9	11,3
Métaux critiques pour l'intégrité de l'oxyde de grille (x $1.10^{10}$ atomes / $cm^2$ )	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Autres métaux critiques (x $1.10^{10}$ atomes / $cm^2$ )	1	1	1	1	1	1
Métaux mobiles (x $1.10^{10}$ atomes / $cm^2$ )	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

### 1.2.3 Contamination moléculaire [21-39]

Le SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International) a classé la contamination moléculaire, AMC (Airborne Molecular Contamination), en quatre catégories : les acides, les bases, les organiques et les dopants<sup>6</sup> [22]. Cette classification est basée à la fois sur la nature des molécules (organique, acide, base) mais également sur leurs effets (sur les propriétés dans le cas des dopants). Nous noterons que très souvent les acides et bases volatils sont rassemblés par abus de langage sous le vocable de contaminants ioniques.

Les sources d'AMC sont diverses, la contamination peut provenir :

- de sources internes : produits chimiques utilisés notamment lors des étapes de fabrication (dépôt chimique, gravure, implantation ionique...)
- de l'air extérieur : pollution (NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, HCl, composés organiques volatils,...),
- du dégazage des matériaux constitutifs de la salle blanche : joints, revêtements des sols, murs, filtres,...
- du dégazage des équipements de production, boîtes de stockage, bâtis des machines,...
- du personnel : émission d'ammoniac, de dioxyde de carbone, d'acétone,...

La contamination moléculaire engendre de nombreux impacts sur les plaques, résumés dans le tableau 1.3.

*Tableau 1.3* : Impacts principaux de l'AMC sur les circuits intégrés

Composés	Exemple	Effets
Acides	HF, HCl, HBr... SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- Corrosion des interconnexions métalliques - Formation de cristaux - Corrosion du poly-silicium - Dégradation des filtres borosilicate : HEPA + HF → BF <sub>3</sub> - Formation de « Haze <sup>7</sup> » sur les surfaces (plaques, optiques des scanners, masques...)
Basiques	NH <sub>3</sub> , amines, n-méthyle pyrrolidinone ...	- Interférences sur le développement des résines à amplification chimique (T-toping) - Haze ex : NH <sub>3</sub> + HCl → NH <sub>4</sub> Cl
Organiques condensables	Plastifiants (dioctylphtalate...), résines (siloxanes), additifs (butylated hydroxytoluene...)	- Modification des vitesses de croissance, de gravure (oxyde de grille, épitaxie...) - Haze
Dopants	Organophosphate	- Modification des profils de dopage

<sup>6</sup> Les atomes dopants, dans le domaine des semi-conducteurs, sont le Phosphore, l'Arsenic, le Bore, l'Antimoine qui sont ajoutés en petites quantités au Silicium afin de modifier ses propriétés de conductivité en fournissant des électrons libres ou des trous.

<sup>7</sup> Haze : Il s'agit de la croissance de structures cristallines sub-micro et microniques déclenchée par de la contamination volatile. Ce phénomène est responsable de nombreuses dégradations sur les plaques de silicium et les masques de photolithographie, et il n'a toujours pas été intégralement compris. Attention, « Haze » est aussi employé pour définir le signal continu constituant le bruit de fond diffus lors de mesures de diffusion de lumière.

La contamination moléculaire peut réagir directement avec une couche de métal déposée précédemment, entraînant des problèmes de corrosion, de formation de cristaux. Par exemple, les espèces chimiques halogénées (halogène X = F, Cl, Br) utilisées pour graver l'aluminium (gravure par plasma) restent piégées dans la résine qui est en contact direct avec l'Al et commence à le corroder. Ces espèces peuvent également réagir avec les couches en Al ou en TiN pour former des cristaux de type  $AlX_3$  ou  $TiX_4$ . (cf. Fig 1.8). La contamination moléculaire peut affecter indirectement les performances des dispositifs en se déposant sur les masques, les optiques des scanners ou les résines de l'étape de photo-lithographie.

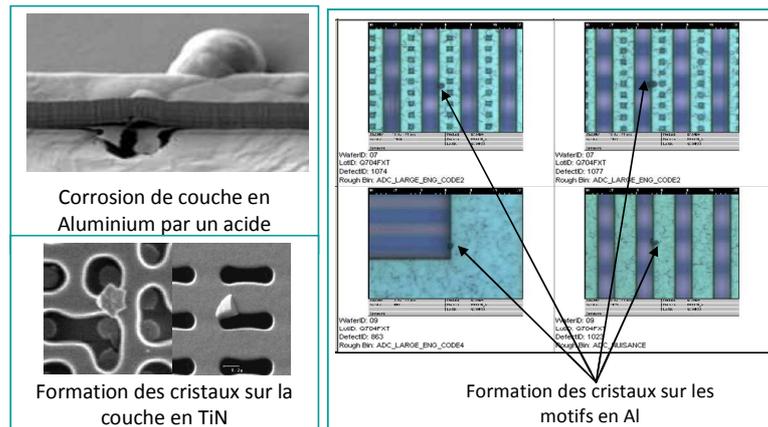


Figure 1.8 : Exemples de défauts par corrosion ou formation de cristaux sur les couches métalliques en cours de production [Base de données STMicroelectronics]

Des seuils proposés par l'ITRS relatifs à la contamination moléculaire dans l'environnement des plaques (salle blanche, FOUP, ...) sont indiqués dans le tableau ci-dessous :

Tableau 1.4 : Exemple de spécification ITRS dans l'environnement des plaques en cours de fabrication pour les prochaines générations de dispositifs microélectroniques [6]

Année de production	2012	2014	2016	2019	2022
Longueur de grille en technologie CMOS (nm)	36	28	22,5	15,9	11,3
Diamètre du wafer (mm)	300	450	450	450	450
Somme des acides inorganiques (pptv) :					
Environnement général	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
Zone lithographie	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Somme des bases (pptv) :					
Environnement général	50 000	50 000	50 000	50 000	50 000
Zone lithographie	2 000	2 000	2 000	2 000	2 000
Somme des Organiques (volatilité > benzène) :					
Environnement général (pptv)					
Zone lithographie (pptv)	26 000	26 000	26 000	26 000	26 000
Dopants (Oxyde Grille)					
Environnement Grille (at/cm <sup>2</sup> /week)	10	10	10	10	10
Dans FOUP (at/cm <sup>2</sup> /day)	10	10	10	10	10

### 1.3 Contamination moléculaire des FOUPs

L'utilisation de mini-environnement et de FOUPs est plutôt efficace pour lutter contre la contamination particulaire et métallique, et ce, en fournissant des barrières physiques (filtres à particules pour les mini-environnements et matériaux polymères pour les FOUPs) entre l'environnement immédiat des plaques et le reste de la salle blanche. Cependant, l'atmosphère du FOUP peut contenir de la contamination moléculaire volatile. Nous distinguerons les contaminants intrinsèques au FOUP, dégazés par les matériaux polymères, des contaminants apportés par une autre source. Les premiers sont essentiellement des additifs organiques des matériaux plastiques (anti-oxydants, plastifiants...). Les seconds sont introduits soit lors de la connexion du FOUP à un mini-environnement (mini-environnement contaminé par le procédé de fabrication) soit par le dégazage de plaques sortant d'un équipement et stockées dans le FOUP. Cette contamination moléculaire provenant du procédé de fabrication est plus difficile à appréhender et donc dure à maîtriser.

La source principale des contaminants est le dégazage des plaques. Les contaminants peuvent être des produits chimiques tels que les solvants utilisés lors de certaines étapes de fabrication (dépôt chimique, nettoyage). Ils peuvent également être des molécules formées au cours des étapes de fabrication, souvent les étapes utilisant des plasmas (la gravure, le retrait de la résine...). Les matériaux poreux (SiOC...) et/ou les résidus de la résine sur les plaques sont capables de sorber et piéger ces contaminants. En sortant d'un équipement, les plaques sont mises dans le FOUP et elles peuvent dégazer ces contaminants. Ensuite, deux voies de contamination peuvent se produire :

- i) La contamination directe : les contaminants dégazés par les plaques peuvent attaquer des parties sensibles des plaques stockées dans le FOUP.
- ii) La contamination indirecte ou contamination croisée (cf. Fig. 1.9). Le FOUP représente un environnement clos. Il est composé de polymères poreux qui sont capables de sorber les contaminants gazeux dégazés par les plaques [35, 41-45]. Suite au retrait des plaques, la concentration de la contamination dans l'atmosphère du FOUP chute par un échange avec l'air extérieur. Cette diminution de concentration entraîne une désorption réversible des contaminants des matériaux vers l'atmosphère du FOUP afin de rétablir l'équilibre des concentrations dans l'air et sur la surface du polymère. Cette contamination, piégée dans les matériaux, est donc disponible et peut éventuellement contaminer de nouvelles plaques rentrées dans le FOUP.

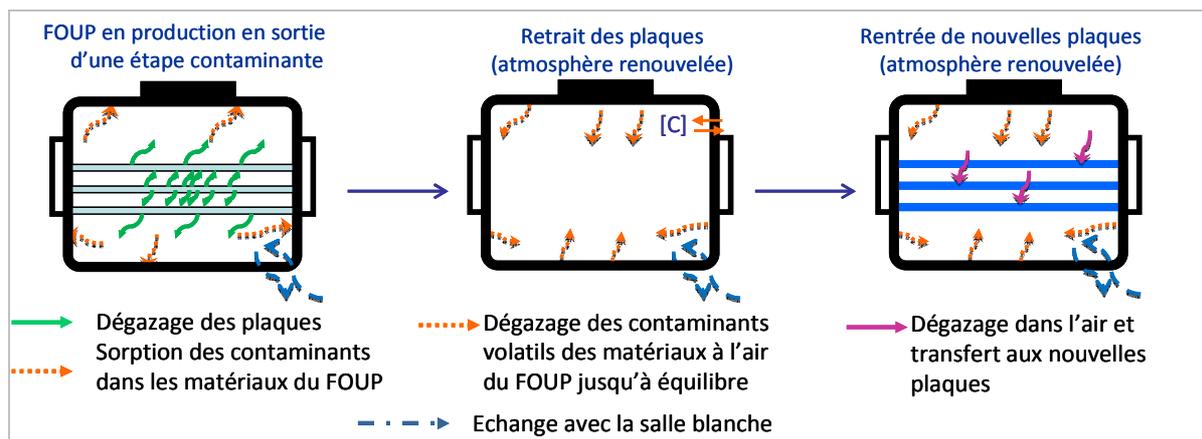


Figure 1.9 : Chaîne de la contamination moléculaire croisée : air  $\rightarrow$  FOUP  $\rightarrow$  plaques

Les contaminants moléculaires peuvent donc être transférés de l'air aux matériaux des FOUPs, et ensuite des matériaux des FOUPs à des plaques stockées ultérieurement. Cette chaîne de la contamination croisée a été mise en évidence dans plusieurs études pour les contaminants organiques et ioniques [35, 43-49]. Ces phénomènes sont gouvernés par des équilibres physico-chimiques et des lois physiques (adsorption, diffusion moléculaire...) qui sont détaillées au chapitre 3 (cf. §3.1) [48-51]. Les conditions d'environnement (température, humidité,...) jouent donc un rôle important sur la contamination moléculaire.

H. Fontaine et *al.* ont montré que des acides gazeux (HF, HCl, HBr), des bases gazeuses (NH<sub>3</sub>, n-butylamine, triéthylamine) ou des molécules organiques (éthyl lactate, propylène glycol monométhyl éther acétate) pouvaient s'accumuler significativement dans les matériaux des FOUPs [44,45,52]. En effet, dans le cas des acides gazeux, après 2 h de contamination du FOUP par un flux d'acide halogénohydrique HX (X = F, Cl, Br) de quelques centaines de ppbv, le niveau en acide dans les matériaux du FOUP est très élevé (de 5 à 40  $\mu\text{g}$ ). Ces contaminants peuvent donc être dégazés par les matériaux suite à une purge de l'atmosphère du FOUP et être déposés sur les plaques Cu. Le niveau de Fluor sur Cu est de  $7.10^{13}$  atomes/cm<sup>2</sup> après moins de 3 jours d'exposition, ce qui démontre une forte affinité entre l'HF et le Cu. La capacité de ces acides à contaminer des surfaces Cu par contamination croisée des FOUPs aux plaques (c'est-à-dire la capacité de sorption et désorption) se classe de la manière suivante : HCl  $\sim$  HBr  $\gg$  HF [42, 44, 52]. Ils ont également montré que la cinétique de dépôt de l'HF sur Cu était similaire à celle sur Al [35]. De plus, le dépôt des acides sur des couches métalliques dépend fortement des conditions d'exposition des plaques (concentration en acide, humidité). De manière générale, plus la concentration en acide ou l'humidité relative est élevée, plus le niveau d'acide déposé est important. Après 4 h d'exposition de plaques Al dans un FOUP à 270 ppbv d'HF et à 60 % RH, la concentration en HF sur Al peut atteindre  $2.10^{15}$  atomes F/cm<sup>2</sup> [47]. Le transfert des bases gazeuses du FOUP vers les plaques contenant

des matériaux « *low k* »<sup>8</sup> poreux est également important (quelques  $10^{13}$  molécules de n-butylamine, triéthylamine par  $\text{cm}^2$  après 16 h d'exposition). En ce qui concerne les contaminants organiques, il a été montré que le processus d'accumulation et de dégazage de ces molécules par le FOUP était très long (plusieurs semaines, plusieurs mois). La contamination de ces molécules sur les plaques SiOC est donc très forte (de l'ordre de  $10^{15}$  atomes C/ $\text{cm}^2$ ) [45,53].

Dans les deux cas de contamination (directe et indirecte), les contaminants peuvent induire de la défektivité sur les plaques.

La présence des défauts sur les plaques est très souvent fonction :

- des matériaux en présence à la surface de la plaque (Al, Ti, Si, résine...).
- de la concentration de contaminants dans le FOUP. Cette concentration dépend de l'étape de fabrication.
- du temps de dégazage des plaques, source de contaminants et/ou de stockage des plaques dans le FOUP.
- des conditions de l'environnement (humidité, taux de dioxygène, température...)

## 1.4 Etat de l'art sur la gestion de la contamination moléculaire des FOUPs

Avec le développement des technologies de fabrication en semi-conducteur, la gestion de la contamination moléculaire joue un rôle de plus en plus important. Les impacts de la contamination moléculaire des FOUPs sont conséquents. Cependant, cette contamination est encore mal maîtrisée. Sa nature, son origine et son niveau dans le FOUP ne sont pas encore précisément identifiés même s'il est régulièrement montré que des molécules contenant des éléments Fluor et Chlore sont impliquées. De plus, la compréhension des mécanismes de contamination moléculaire des FOUPs reste encore limitée.

Les seuils acceptables de contamination moléculaire dans le FOUP sont très faibles et dépendent des étapes de fabrication. L'ITRS propose entre autres des seuils dans les environnements d'exposition des plaques ayant des motifs en Cu ou en Al (cf. tableau 1.5). Les interconnexions métalliques (Cu, Al,...) sur les plaques, fabriquées dans les étapes BEOL, sont très sensibles à la contamination acide et les concentrations limites proposées sont issues de retour d'expériences industrielles et d'études ou travaux plus spécifiquement dédiés à évaluer et à déterminer ces valeurs seuils.

---

<sup>8</sup> low k : faible constante diélectrique. Les oxydes low k sont de très bons isolants.

B. J. Wu et al. ont montré que pour une durée de 2 h de stockage des plaques ayant des motifs en Al-0,5%Cu dans le FOUP, la concentration critique en HCl au-delà de laquelle de la corrosion se produit se situe entre 4,1 et 6,4 ppbv [46].

*Tableau 1.5* : Exemple de spécification ITRS de la contamination moléculaire pour des environnements d'exposition des plaques avec des motifs en Cu et en Al [6].

Année de production	2012	2014	2016	2019	2022
Longueur de grille en technologie CMOS (nm)	36	28	22,5	15,9	11,3
Diamètre du wafer (mm)	300	450	450	450	450
Somme acides inorganiques (pptv) : Al ou Cu exposé	500	500	500	500	500
HF ou HCl dans FOUP (pptv)					
HF - Al ou Cu exposé	5 000	5 000	5 000	5 000	5 000
HCl - Al exposé	100	100	100	100	100
HCl - Cu exposé	200	200	200	200	200

Les faibles seuils de contamination acceptables demandent donc un niveau de propreté du FOUP élevé. Pour répondre à ce besoin, STMicroelectronics Crolles dispose d'un équipement pour mesurer la contamination moléculaire dans les FOUPs (APA : Adixen Pod Analyser, décrit dans le chapitre 2) et de trois équipements pour décontaminer les FOUPs vides :

- DMS (Dynamic Micro Systems) : nettoyage humide avec de l'eau déionisée.
- AUD (Advanced Ultra Desorber) : nettoyage sous vide secondaire et à haute température.
- APR (Adixen Pod Regenerator) : nettoyage sous vide primaire poussé.

Le nettoyage des FOUPs vides se base essentiellement sur deux équipements AUD et DMS.

Le principe de fonctionnement de ces trois équipements de décontamination est développé dans le chapitre 4.

La gestion actuelle de la contamination moléculaire dans les FOUPs vides chez STMicroelectronics à Crolles est décrite dans la figure 1.10. Les FOUPs utilisés en production suivent régulièrement ce cycle de mesure-nettoyage (tous les 2 jours à 1 mois maximum). En effet, les routes de fabrication des circuits intégrés contiennent plusieurs changements de FOUPs (transfert des plaques dans un FOUP propre) qui conduisent à l'envoi d'un FOUP vide considéré « sale » au nettoyage. Ces changements de FOUPs ont été mis en place :

- Soit pour des raisons de protocole de contamination métallique. Les étapes en FEOL sont plus sensibles à la contamination métallique que les étapes BEOL (cf. Fig. 1.4, 1.5) et par conséquent les FOUPs sont différents (FOUPs dédiés BE et FE respectivement).
- Soit après certaines étapes de fabrications pour des problèmes de défektivité sur les plaques dus à de la contamination moléculaire.

Pour pouvoir réintroduire les FOUPs dans une nouvelle route de fabrication des circuits intégrés, tous les FOUPs vides arrivant au nettoyage subissent un cycle de mesure-nettoyage afin de garantir une atmosphère « saine » pour les étapes futures. Les FOUPs sont dans un premier temps mesurés avec l'APA où la somme des acides est contrôlée. Tous les FOUPs dont cette somme est supérieure à une limite fixée (11 ppbv actuellement) sont considérés comme contaminés et doivent subir une étape de décontamination de 4 h sur AUD. Les autres subissent un simple nettoyage de 50 minutes dans l'équipement DMS.

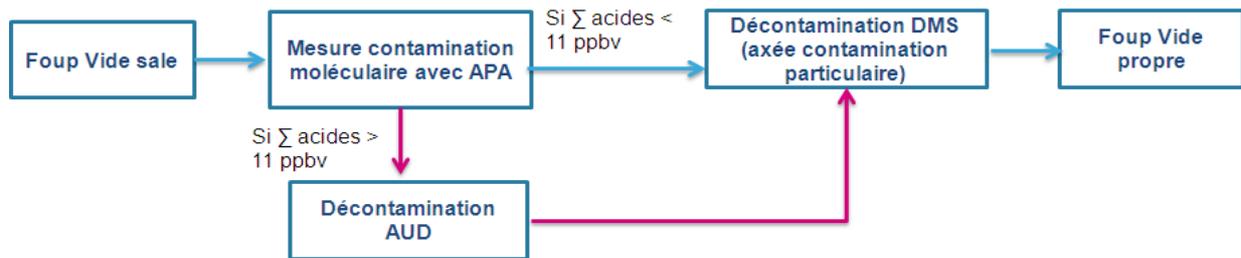


Figure 1.10 : Gestion de la contamination des FOUPs vides chez STMicroelectronics à Crolles

Ce protocole de mesure-décontamination a été mis en place en 2009 suite à plusieurs études brèves et pas forcément approfondies, notamment en terme de décontamination moléculaire.

Ce protocole présente cependant plusieurs limites :

- Il est axé uniquement sur la mesure de la somme des acides. Or les FOUPs peuvent contenir différents acides, suivant les étapes de fabrication, dont le comportement dans les matériaux polymères peut être différent (adsorption, diffusion...). Par conséquent selon l'acide en présence l'efficacité de nettoyage est probablement variable.
- La concentration en contaminant dans l'atmosphère du FOUP dépend du dégazage du matériau, donc du temps d'attente du FOUP vide et par conséquent de la productivité de l'entreprise.
- Un FOUP est considéré contaminé ou non. Ainsi tous les FOUPs contaminés sont décontaminés avec la même recette quelques soient leurs niveaux de contamination. Dans certains cas, une décontamination plus courte serait peut être suffisante.

Les limites de ce protocole de mesure-décontamination sont dues à des lacunes industrielles et scientifiques :

- Il n'existe pas actuellement de méthode de mesure industrielle, permettant d'atteindre des niveaux de l'ordre du ppbv en moins de 5 minutes et de mesurer spécifiquement des acides (HF, HCl...).
- Les mécanismes de contamination et de décontamination sont encore très mal compris et pas quantifier, notamment dans le cas des acides volatils qui représentent une problématique industrielle majeure.

A priori ce protocole est une solution qui permet, avec les moyens techniques actuels, d'identifier une contamination acide d'un FOUP en seulement 2 minutes et ainsi de filtrer les FOUPs les plus problématiques et de les décontaminer.

L'APR est le seul équipement parmi les trois cités ci-dessus qui présente l'intérêt de pouvoir être appliqué sur le FOUP en présence des plaques. Pour cette raison, l'APR est utilisé après certaines étapes de fabrication générant de fortes concentrations de contaminants dans le FOUP. L'APR permet de changer les conditions d'exposition des plaques (concentration de contamination et humidité plus faible dans le FOUP) et donc de modifier la création et la croissance des défauts sur les plaques (empêche ou retarde la corrosion de couches métalliques par des acides volatils, ralentit la croissance de cristaux,...).

## **1.5 Conclusion**

La gestion de la contamination en microélectronique est primordiale pour augmenter les rendements électriques sur les plaques. La salle blanche Crolles 300 mm est dotée d'équipements connectés à des mini environnements. Les plaques sont stockées dans des containers, appelés FOUPs. Les matériaux des FOUPs se comportent comme des éponges, c'est-à-dire qu'ils sont capables de sorber de la contamination moléculaire et de la dégazer ultérieurement. Par conséquent la contamination moléculaire est de plus en plus critique et complexe du fait :

- de la mauvaise maîtrise de la nature, des sources, des niveaux et de la faible connaissance des mécanismes de contamination,
- des multiples impacts sur les plaques,
- des divers paramètres influençant la contamination et la formation de la défektivité sur les plaques : nature et concentration de contaminants, nature du substrat, humidité, température, temps de stockage des plaques...

Actuellement chez STMicroelectronic, à Crolles, la gestion de la contamination moléculaire dans les FOUPs se base sur un équipement de contrôle du niveau de la contamination de la somme des acides volatils (APA) et des équipements de nettoyage (DMS, AUD, APR). Cette gestion permet d'identifier la contamination acide totale d'un FOUP en seulement 2 minutes et à priori ainsi de filtrer les FOUPs les plus problématiques et de les décontaminer. Cependant elle présente différentes limites qui sont dues à des lacunes industrielles et scientifiques avec notamment une méconnaissance des mécanismes de contamination, de décontamination et du comportement des acides dans les matériaux du FOUP.

C'est dans ce contexte général qui interviennent ces travaux de thèse qui ont précisément pour objectifs d'apporter une meilleure :

- connaissance des contaminants moléculaires,
- compréhension des mécanismes de contamination et de décontamination des FOUPs,
- connaissance du comportement dynamique du contaminant au cours de différents phénomènes de contamination, de dégazage et de décontamination.

## Bibliographies du chapitre 1 :

- [1] J. Frickinger, J. Bugler, G. Zielonka, H. Ryssel, M. Hans Dudenhausen, M. Fritzsche, and M. Shopbell, "FOUP cleaning - FOSB transportation: a challenge for manufacturing on 300 mm wafers," in *Semiconductor Manufacturing Symposium, 2001 IEEE International*, 2001, pp. 491–494.
- [2] K. Mikkelsen and T. Niebeling, "Characterizing FOUPs and evaluating their ability to prevent wafer contamination," *Mirco journal*, March 2001.
- [3] J. Griessing and P. Decamps, "Assessing the feasibility of a 300-mm test and monitor wafer handling and logistics system", *Micro journal*, July/August, 2000.
- [4] F. Tardif, "Monitoring de la contamination volatile dans les salles propres de Microélectronique", *7<sup>ème</sup> forum Contaminexpert*, Paris, France, 2001.
- [5] Guide Ultra-propreté 2012: <http://www.ultraproprete.com/>
- [6] International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS), Yield Enhancement 2011, 2011 Editions.
- [7] X. Li, J. Strojwas, A. Swecker and L. Millor, "A study of defect propagation/growth for VLSI manufacturing yield impact prediction", *Proceedings of IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing Conference*, New York, USA, pp. E31-4, 1997.
- [8] X. Li, J. Strojwas, M. Reddy, L. Millor and Y. T. Lin, "Modeling of Lithography Related Yield Losses for CAD of VLSI circuits", *Computer-Aided Design of Integrated Circuits and Systems, IEEE Transactions on*, vol. 4, No. 4, pp. 166-67, 1985.
- [9] S. B. Zhu, "Application of SMIF isolation to lithography processes for contamination control", *Proceedings of the SPIE International Society for Optical Engineering*, England, pp. 588-97, 2001.
- [10] F. Tardif, "Procédés de nettoyage ultime dans l'industrie de la microélectronique : méthodes actuelles et perspectives," *Journées ECRIN : Du nettoyage à la stérilisation*, 2004.
- [11] A. Ohsawa, K. Honda, R. Takizawa, T. Nakanishi, M. Aoki and N. Toyokura, "Effects of impurities on microelectronics devices", *The Electrochem. Soc. Proc.*, vol. 90(7), pp. 601-13, 1993.
- [12] B. O. Kolbesen, H. Cerva, F. Gelsdorf and G. Zoth, "Process-induced defects in silicon technology", *Sol. State. Phen.* vol. 32-33, pp. 231-46, 1993.
- [13] A. M. Hoff, S. Aravamudhan, A. Isti and E. I. Oborina, "Degradation of Oxide Properties Caused by Low-Level Metallic Contamination", *J. Electrochem. Soc.*, vol. 154(11), pp. 77-82, 2007.

- [14] B. Pathangey, L. D. McCarthy and D. C. Skilbred, “Effect of metal contaminants in pre-gate oxide cleans for sub-100-nm devices”, *IEEE Trans. On Device and Materials Reliability*, vol. 5(4), pp. 631-38, 2005.
- [15] J. Sees, L. Hall, J. Prasad, A. Schleisman and J. Niccoli, “Contamination effects on oxide breakdown properties”, *Proceedings of 14<sup>th</sup> International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing*, Pennington, New York, USA, pp. 13-30, 1996.
- [16] W. B. Henley, L. Jastrzebski and N. Haddad, “Effects of iron contamination of thin oxide breakdown and reliability characteristics”, *IEEE Proceedings of 31<sup>st</sup> Annual Reliability Physics Symposium*, Atlanta, USA, pp. 22-27, 1993.
- [17] S. H. Chen, S. L. Chen, L. Y. Chung and W. K. Yeh, “Tiny pits are the yield major killer caused by metal contamination in wet bench cleaning”, *Proceedings of the 13<sup>th</sup> International Symposium on the Physical and Failure Analysis of Integrated Circuits*, Piscataway, New Jersey, USA, pp. 4-8, 2006.
- [18] W. A. Syverson and P. Schubring, “Wafer surface metallic contamination and polysilicon deposition”, *Proceedings of the Electrochem. Soc. 12*, Phoenix AZ, USA, pp. 204-14, 1992.
- [19] K. Graff, *Metal Impurities in Silicon-Device Fabrication*, 2nd ed. Springer, 2000.
- [20] J.-P. Joly, “Metallic contamination assessment of Silicon wafers,” *Microelectronic Engineering*, vol. 40, no. 3–4, pp. 285–294, Nov. 1998
- [21] T. Fujimoto, K. Takeda, and T. Nonaka, *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Chap. 6: “Airborne Molecular Contamination: Contamination on Substrates and the Environment in Semiconductors and Other Industries”, *Edition: William Andrew Publishing*, 2008, pp. 329–474.
- [22] <http://www.semi.org/en/Industries/Semiconductors>
- [23] G. Wagner and K. Sumino, “Defect control in semiconductors”. *Proceedings of the International Conference on the Science and Technology of Defect Control in Semiconductors*, Yokohama, Japan, September 17–22, 1989.
- [24] J. Muller, L. A. Psota-Kelty, H. W. Krautter, and J. D. Sinclair, “Volatile cleanroom contaminants—Sources and detection,” *Solid State Technol.*, pp. 61–72, Sept. 1994
- [25] Y. Kawai, A. Otaka, A. Tanaka, and T. Matsuda, “The Effect of an Organic Base in Chemically Amplified Resist on Patterning Characteristics Using KrF Lithography,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 33, no. Part 1, No. 12B, pp. 7023–7027, 1994.
- [26] M. Yamachika, K. Patterson, S. Cho, T. Rager and S. Yamada, “Improvement of post-exposure delay stability in alicyclic ArF excimer photoresists” *J. Photopol. Sci. And Tech.* vol.12(4), pp. 553-59,1999.
- [27] S. J. Han, B. H. Kim, J. H. Park, Y. H. Kim, S. W. Choi and W. S. Han, “The study on causes and control methods of haze contamination”, *The International Society for Optical Engineering*, vol. 5645(1), pp. 102-13, 2005.

- [28] E. Johnstone, L. Dieu, C. Chovino, J. Reyes, D. Hong, P. Krishnan, D. Coburn and C. Capella, "193-nm haze contamination: a close relationship between mask and its environment", *The International Society for Optical Engineering*, vol. 5256(1), pp. 440-48, 2003.
- [29] K. Bhattacharyya, W. Volk, B. Grenon, D. Brown and J. Ayala, "Investigation of reticle defect formation at DUV lithography", *Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop IEEE/SEMI*, pp. 29-35, 2003.
- [30] S. de Gent, D. M. Knotter, K. Kenis, M. Depas, M. Meuris, P. W. Mertens and M. M. Heyns, "Impact of organic contamination on thin gate oxide quality", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 37(9A), pp. 4649-55, 1998.
- [31] F. Sugimoto, S. Okamura, T. Inokuma, Y. Kurata and S. Hasegawa, "Influence of Organic Contamination on Silicon Dioxide Integrity", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol.39, pp. 2497-2502, 2000.
- [32] M. Beyer, K. Budde and W. Holzapfel, "Organic contamination of silicon wafers by buffered oxide etched", *Appl. Surface Sci.* vol. 63(1-4), pp. 88-92, 1993.
- [33] F. Tardif, G. Quagliotti, T. Baffert and L. Secourgeon, "Hydrocarbons impact on thin gate oxides", *Proceedings of the 3rd International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, Leuven, Belgium, pp. 309-12, 1996.
- [34] B. Biennan, K. S. Lam, P. Beckage and B. Hance, "Clean room Airborne Molecular Contamination (AMC) on damascene Cu interconnects", *Semiconductor Manufacturing ISSM*, pp. 1-5, 2007.
- [35] A.Lagha, L. Broussous, D. Pepper, C. Maurice, N. Cabuil, A. Le Gouil, C. Trouiller, A. Margain, R. Pantel, M. Hopstaken, M. Darnon and D. Lévy, Comprehensive study on Metal Fluoride Crystals issues with Trench First Hard Mask Backend architecture, *Proceeding of Sematech 2007 SPCC*, Austin, USA, 2007.
- [36] S. Kim, J. B. Park, "Haze detection and haze-induced process latitude variation", *proceeding of SPIE Photomask Technology 2006*, Monterey, USA, 2006.
- [37] H. Habuka, Y. Shimazaki, S. Okamura, F. Sugimoto, T. Takeuchi, M. Aihara, M. Shimada and K. Okuyama, "Time-dependent airborne organic contamination on silicon wafer surface stored in a plastic box", *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 42, pp. 1575-80, 2003.
- [38] H. Younan, "Studies on A Failure Analysis Flow of Surface Contamination, Corrosion and Underetch on Microchip Al Bondpads in Wafer Fabrication", *Proceedings of the 31 International Symposium for Testing and Failure Analysis*, San Jose, USA, 2005.
- [39] P. Sun, M. Adams, L. Shive, S. Pirooz, "Molecular and ionic contamination monitoring for cleanroom air and wafer surfaces", *proceedings of SPIE*, vol. 3215, pp.118-127, 1997.
- [40] H. Fontaine, M. Veillerot and A. Danel, "Deposition behavior of volatile acidic contaminants on metallic interconnect surfaces", *Solid State Phenomena*, vol.103-104, pp. 365-68, 2005.
- [41] D. Cheung, "Impact of container contamination on wafer defectivity", *Proceedings of the 7th technical and scientific Meeting of CREMSI*, Fuveau, France, 2004.

- [42] M. Veillerot, H. Fontaine and A. Danel, “Interconnect Defectivity related to volatile acidic contamination in mini-environment handling and storage conditions”, *Proceedings of the 9<sup>th</sup> Technical And Scientist meeting of ARCSIS*, Fuveau, France, 2006.
- [43] T. Kamoshima, Y. Fujii, T. Noguchi, T. Saeki, Y. Takata, H. Ochi, and A. Koiwa, “Controlling Ambient Gas in Slot-to-Slot Space Inside FOUP to Suppress Cu-Loss After Dual Damascene Patterning,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 21, no. 4, pp. 573–577, Nov. 2008.
- [44] H. Fontaine and M. Veillerot, “Plastic containers by volatile acids: accumulation, release and transfer to Cu-surfaces during wafers storage”, *Solid State Phenomena*, 134, pp. 251-254, 2008.
- [45] H. Fontaine, S. Cetre, M. Veillerot, and A. Danel, “Study of the Volatile Organic Contaminants Absorption and their Reversible Outgassing by FOUPs,” *Solid State Phenomena*, vol. 145–146, pp. 143–146, 2009.
- [46] B.J.Wu, H. Bai, I.K Lin, and S. S. Liu, “Al–Cu Pattern Wafer Study on Metal Corrosion Due to Chloride Ion Contaminants”, *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 23, No. 4, November 2010.
- [47] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, O. Joubert, “Fluorine contamination of 200mm Al wafers: A Parallel Angle Resolved XPS study”, *proceeding ACASIA*, 2009.
- [48] H. Fontaine, Y. Borde, C. Brych and A. Danel, “Characterization of HCl Absorption & Outgassing Mechanisms by FOUP’s Polymers”, *ECS Transactions*, pp. 139-146, 2009.
- [49] Y. Borde, Gestion de la contamination en microélectronique avancée, *Thèse*, Novembre 2008.
- [50] S. C. George and S. Thomas, “Transport phenomena through polymeric systems,” *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 6, pp. 985–1017, août 2001.
- [51] M. H. Klopffer and B. Flaconnèche, “Transport Properties of Gases in Polymers: Bibliographic Review Transport de molécules gazeuses dans les polymères: revue bibliographique,” *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 56, No. 3, pp. 223-244, 2001.
- [52] H. Fontaine, H. Feldis, A. Danel, S. Cetre and C. Ailhas, “Impact of the Volatile Acid Contaminants on Copper Interconnects Electrical Performances”, *ECS Transactions*, pp. 79-86, 2009.
- [53] M. Veillerot, A. Danel, S. Cetre, F. Tardif, “Deposition kinetic of airborne organic contamination on wafers measured by TD-GC/MS”, *Materials Science and Engineering*, pp. 385-389, 2003.
- [54] J. J. Meute, G. Rich, K. Turnquest, K. Dean, S. Patel, V. L. Graffenberg, and M. P. Rodriguez, “Effects of airborne molecular contamination on 157-nm resists: AMC friend or foe?”, *Advances in Resist Technology and Processing XXI. Edited by Sturtevant, John L. Proceedings of the SPIE*, vol. 5376, pp. 276-284, 2004.
- [55] H. Fontaine, S. Cetre, G. Demenet, F. Piallat, “Study of molecular deposition on Cr, MoSi and SiO<sub>2</sub> surfaces representative of photomasks layers”, *Proceedings of SPIE*, 2010.

- [56] H. Ishii, A. Tobita, Y. Shoji, H. Tanaka, A. Naito, H. Miyashita “Root cause analysis for crystal growth at ArF excimer laser lithography” , *Photomask Japan*, 2004.
- [57] B. Grenon, D. Brown, J. Ayala, “Investigation of Reticule Defect Formation at DUV Lithography”, *BACUS Symposium on Photomask Technology* ,2002.
- [58] B. Newton, *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, “Chap 11: Ionic Contamination and Analytical Techniques for Ionic Contaminants”, *Edition: William Andrew Publishing*, pp. 653–673, 2008.
- [59] Y. Borde, A. Danel, A. Roche, A. Grouillet and M. Veillerot, “Estimation of detrimental impact of new metals candidates in advanced microelectronic”, *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 247-250, (2008).
- [60] J. Gordon, B. Murray, L.E.Friska, E. Nelson, C. Weins, M. Green “Use of Eximer Laser Test System for Studying Haze Growth” *Toppan Photomasks. BACUS*, 2005.
- [61] Patrick J. Smith and Patricia M. Lindley, “Analysis of Organic Contamination in Semiconductor Processing”, *Proceeding of AIP conference*, 1998.
- [62] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, O. Joubert, Investigations on HCl contaminated Cu 200 mm wafers using Parallel Angle Resolved XPS, *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 1013–1016, 2009.



# CHAPITRE 2

## IDENTIFICATION, QUANTIFICATION ET SOURCES DES CONTAMINANTS MOLECULAIRES PRESENTS DANS LES FOUPS ET A L'ORIGINE DE DEFAUTS SUR LES PLAQUES LORS DE LA FABRICATION DES CIRCUITS INTEGRES

Introduction .....	44
2.1 Présentation des enchainements d'étapes de fabrication étudiés .....	44
2.1.1 Enchainement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre .....	44
2.1.2 Enchainement d'étapes pour doper localement le silicium avant le dépôt espaceurs.....	47
2.2 Méthodologie expérimentale.....	48
2.2.1 Méthode de caractérisation des contaminants moléculaires de l'atmosphère du FOUP .....	49
2.2.2 Méthode de caractérisation de contaminants ionique en surface du FOUP .....	52
2.3 Contamination organique dans les FOUPs.....	53
2.4 Contamination ionique dans les FOUPs.....	56
2.4.1 Nature et concentration .....	56
2.4.2 Identification de la source de contaminants ioniques dans le procédé de fabrication..	62
2.4.2.1 Dans l'enchainement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre..	62
2.4.2.2. Dans l'enchainement d'étapes pour doper localement le silicium avant dépôt espaceurs .....	64
2.4.3 Proposition de mécanismes de formation des contaminants identifiés .....	66
2.4.3.1 Dans le cas de l'HF.....	66
2.4.3.2 Dans le cas des acides acétique et formique .....	67
2.5 Mesures complémentaires : caractérisation des contaminants ioniques dégazés par des plaques dans les FOUPs .....	67
2.5.1 Mesures bullage – IC dans les FOUPs en présence de plaques de deux briques technologiques étudiées .....	67
2.5.2 Dégazage de contaminants ioniques dans l'atmosphère du FOUP par les plaques après une gravure sèche Cl <sub>2</sub> /HBr .....	68
2.6 Conclusions .....	70

## **Introduction**

Comme nous l'avons présenté dans le chapitre 1, certains contaminants moléculaires (contaminants organiques ou inorganiques) peuvent créer des défauts sur des plaques au cours de la fabrication des dispositifs. Cependant, il n'existe pas d'étude, dans la littérature, qui montre la nature exacte et la teneur de ces contaminants.

L'objectif de ce chapitre est donc d'identifier la nature et les sources de cette contamination moléculaire, de la quantifier et de proposer des mécanismes de formation de ces contaminants par une étude de terrain, dans un environnement réel de fabrication de dispositif.

Deux enchainements d'étapes de fabrication susceptibles d'entraîner des défauts sur les plaques ont été sélectionnés et seront étudiés :

- La fabrication des interconnexions en cuivre (Cas 1) : dans ce cas des cristaux sur du TiN peuvent croître après l'étape de gravure de la ligne.
- L'implantation de dopant de type N ou P avant le dépôt espaceurs (Cas 2) : dans ce cas le silicium et le poly silicium peuvent être corrodés.

Les résultats ainsi obtenus nous permettront de mieux comprendre les phénomènes de contamination et de dégazage de molécules gazeuses dans les FOUPs. En se basant sur ces résultats, nous pourrions proposer des solutions pour éviter la formation de défauts sur les plaques ainsi que des solutions pour établir un suivi de la contamination, plus spécialement adapté aux molécules impliquées.

## **2.1 Présentation des enchainements d'étapes de fabrication étudiés [1–3]**

### **2.1.1 Enchainement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre**

La Fig. 2.1 décrit en partie l'enchainement des différentes étapes de ce procédé, appelé «Brique Gravure Via-Ligne» de la technologie de CMOS<sup>9</sup> 90 nm. A noter que lors de ces étapes les plaques sont dans des FOUPs fabriqués par Dainichi (voir § 1.1).

Avant de présenter cette brique il est nécessaire de décrire l'empilement des différentes couches de matériaux en présence sur le silicium : une couche de silice appelée TEOS, une couche de TiN (masque dur qui servira à définir la future ligne pour l'étape de lithographie), une couche organique appelée BARC (Bottom AntiReflective Coating) - couche antireflective.

---

<sup>9</sup> CMOS : Complementary Metal Oxide Semiconductor, transistors qui sont les composants essentiels des circuits intégrés. Une technologie CMOS est définie par la longueur de la grille des transistors (90 nm dans ce cas).

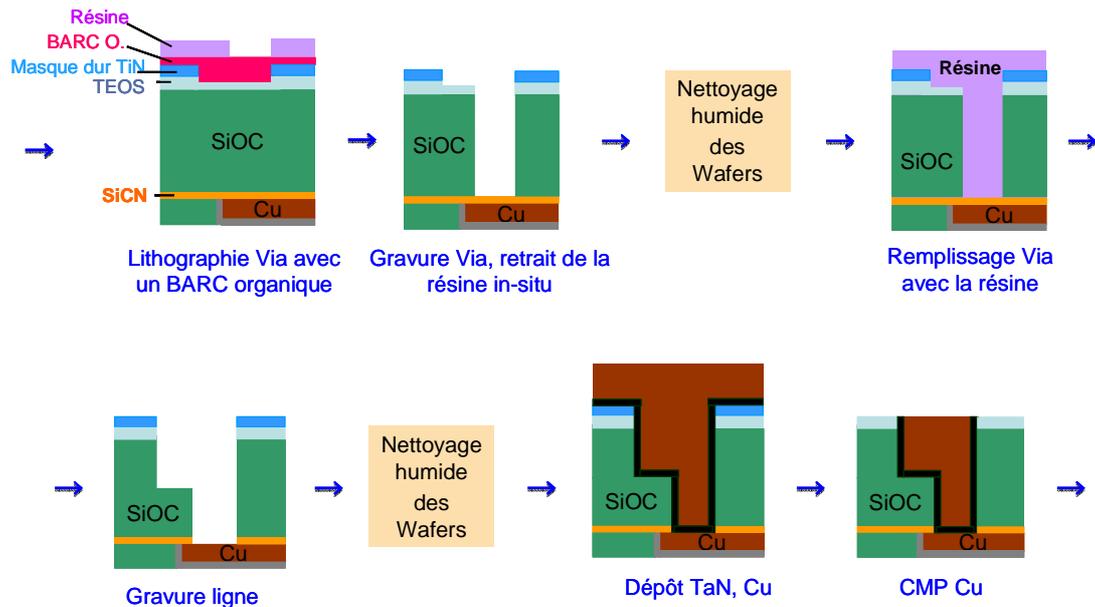


Figure 2.1 : Différentes étapes de fabrication des interconnexions en cuivre

Cette brique est constituée des étapes suivantes, par ordre chronologique :

- Suite à un dépôt de la résine sur la plaque, une photolithographie est effectuée. La lithographie permet de définir les zones destinées aux opérations suivantes. En transférant sélectivement les motifs d'un masque sur la résine, nous définissons les endroits (les zones découvertes) qu'il faut traiter différemment du reste de la surface lors d'une opération ultérieure (gravure, implantation, etc...). Dans notre cas, la lithographie enlève une partie de la résine pour définir la zone où nous effectuons la gravure.

- La gravure sèche est l'étape technologique qui élimine les matières dans les zones non protégées par un masque. Cette gravure est réalisée à l'aide d'un plasma contenant des ions positifs (produits par le choc entre atomes et électrons, électrons arrachés à l'atome) et des espèces réactives (produites par le choc des électrons sur les molécules). Cette gravure est sélective, c'est-à-dire que nous savons enlever seulement un matériau de manière sélective (les autres matériaux ne sont pas retirés). La gravure sèche peut être physique (avec des ions) ou chimique (avec des espèces réactives) ou physique et chimique. Dans notre cas c'est la gravure physico-chimique qui est utilisée. Durant la gravure physico-chimique les ions viennent bombarder la surface de la plaquette. Ensuite, les espèces chimiques vont réagir avec la couche à graver pour former des composés volatils. Avec ce type de gravure, les côtés du motif à graver peuvent ne pas être parfaitement droits. Pour un respect total du motif et donc une meilleure anisotropie, une gravure polymérisante est utilisée. Au cours de cette gravure des polymères vont se déposer sur la plaque et ainsi protéger les flancs verticaux de la gravure chimique (ceux déposés sur les surfaces horizontales étant retirés par le bombardement).

Dans l'étape de gravure Via, nous utilisons un plasma ( $Ar$ ,  $CH_2F_2$ ,  $N_2$  et  $CF_4$ ) pour enlever le matériau low-k SiOC et le BARC organique. Durant cette étape, il y a un retrait de la résine in-situ, c'est-à-dire tout de suite après la gravure et dans le même équipement. Le retrait de la

résine est également réalisé par un plasma  $O_2$ . La résine étant composée de carbone, elle est oxydée par l'oxygène réactif (molécule de dioxygène cassée par plasma) pour former des composés volatils tels que CO ou  $CO_2$ .

- Ensuite, le nettoyage humide des plaques est effectué avec une solution de HF diluée, afin d'enlever tous les résidus de la résine ainsi que les polymères formés lors de la gravure sèche.

- Après l'étape de remplissage de Via avec la résine, la gravure ligne Cu est réalisée par un plasma ( $Ar$ ,  $C_4F_8$ ,  $CF_4$ ,  $N_2$ ,  $CO$  et  $O_2$ ). Après cette étape, toute la résine et une partie de SiOC sont enlevées.

- Un nettoyage humide est effectué après la gravure ligne Cu.

- L'étape suivante est le dépôt de TaN et Cu dans le Via et la ligne. Le dépôt est l'étape technologique qui permet de déposer un matériau (un métal, un semi-conducteur, un oxyde...) à la surface du substrat par dépôt physique ou réaction chimique.

- Le procédé se poursuit avec un polissage mécanique et chimique CMP (Chemical Mechanical Polishing). Cette opération combine deux actions : une action chimique et une action mécanique. Un liquide abrasif contenant des billes de silice ainsi qu'un produit chimique (acide ou base) est introduit sur la plaque. Ce liquide sert tout d'abord à ramollir la surface de la plaque (effet chimique) puis la surface est éliminée par frottement contre les billes (effet mécanique). Il y a trois grands types de CMP : la CMP oxyde, la CMP tungstène et la CMP cuivre. La CMP cuivre sert à enlever un surplus de cuivre pour n'en laisser que dans les vias et lignes de métal.

Au cours de cet enchainement d'étapes technologiques, des cristaux de TiN peuvent se former sur le masque dur. La densité de cristaux augmente de façon exponentielle avec le temps d'attente après l'étape de gravure ligne [4]. L'analyse en EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) nous donne une information sur la nature chimique de ces cristaux. Le spectre de la Fig. 2.2 montre que les cristaux formés sont riches en F. Nous supposons donc que l'on forme des cristaux de  $TiF_x$  sur TiN, ce qui engendre ultérieurement la non-conformité du dépôt Cu (cf. Fig. 2.2). L'atmosphère du FOUP pourrait être contaminée en F. En présence de l'humidité (40 % RH), la formation  $TiF_x$  se produit probablement.

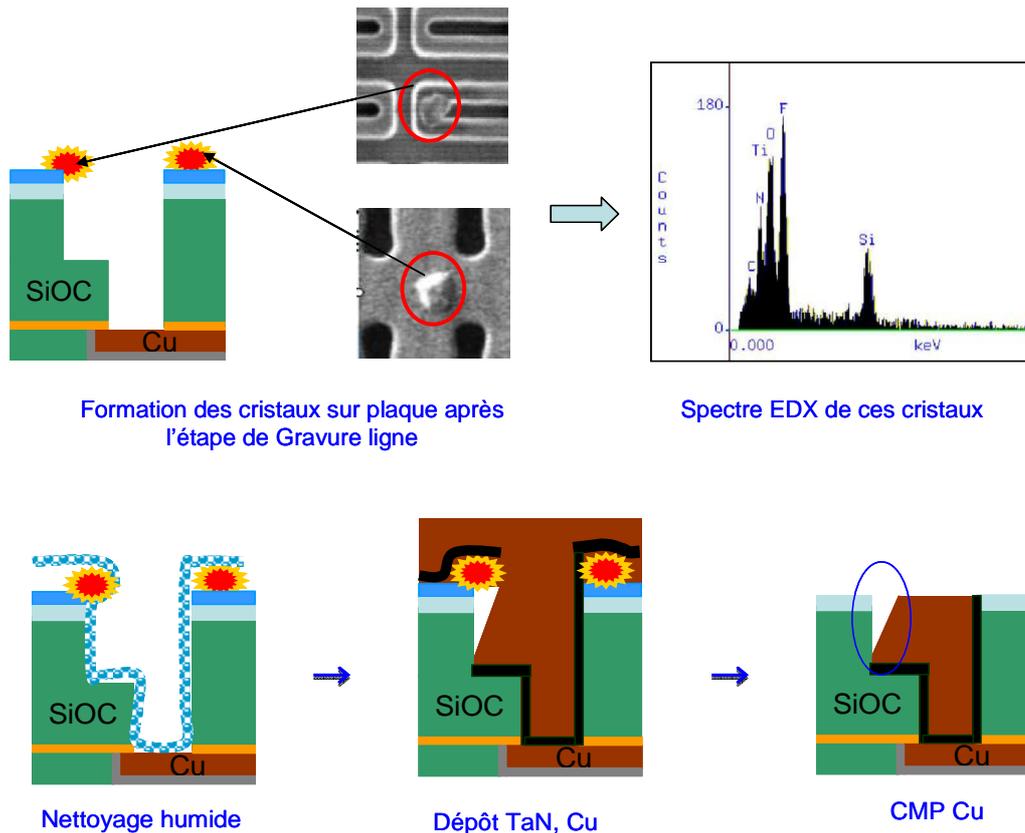


Figure 2.2 : Formation de cristaux  $TiF_x$  sur plaques et sa conséquence : un mauvais dépôt de Cu

## 2.1.2 Enchaînement d'étapes pour doper localement le silicium avant le dépôt espaceurs

Les étapes étudiées dans cette partie sont celles de la technologie de CMOS 45nm. Lors de ces étapes de fabrication, les plaques sont placées dans des FOUPs F300 fabriqués par Entegris (cf. §1.1).

La Fig. 2.3 donne un exemple de l'implantation de dopants de type N.

- L'implantation ionique est une étape technologique qui a pour but de doper le silicium en bombardant la plaquette par un faisceau d'ions. Cette opération permet de doper le silicium en lui apportant des électrons ou des trous, selon le type de dopant utilisé.

Une étape de lithographie est toujours effectuée avant l'implantation, pour définir avec précision les zones qui seront implantées. Dans le cas présenté ci-dessous, l'implantation de type N, seules les zones de silicium de type P seront implantées.

- L'étape suivante est le retrait de la résine sous plasma, avec un mélange gazeux d' $O_2$ , de  $N_2$  avec ou sans  $CF_4$ . Puis, les résidus de la résine sont retirés par nettoyage humide avec différentes solutions liquides ( $NH_4OH/H_2O_2$ ), ( $H_2SO_4/H_2O_2$ ) et HF pour la face avant de la plaque et une solution contenant de l'HF dilué pour la face arrière.

- Ensuite, une couche d'isolant de nitrure de silicium est déposée par PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

- Puis une gravure sèche définit les espaceurs qui permettent de protéger les parois latérales de la grille du transistor.

Dans ce cas d'étude, le poly-Silicium peut être corrodé si le temps d'attente des plaques dans le FOUP avant l'étape de dépôt des espaceurs dépasse environ huit heures. Ces défauts entraînent des pertes de rendements [4–6], ce qui est décrit dans la Fig 2.3 (les zones colorées correspondent à des puces mauvaises).

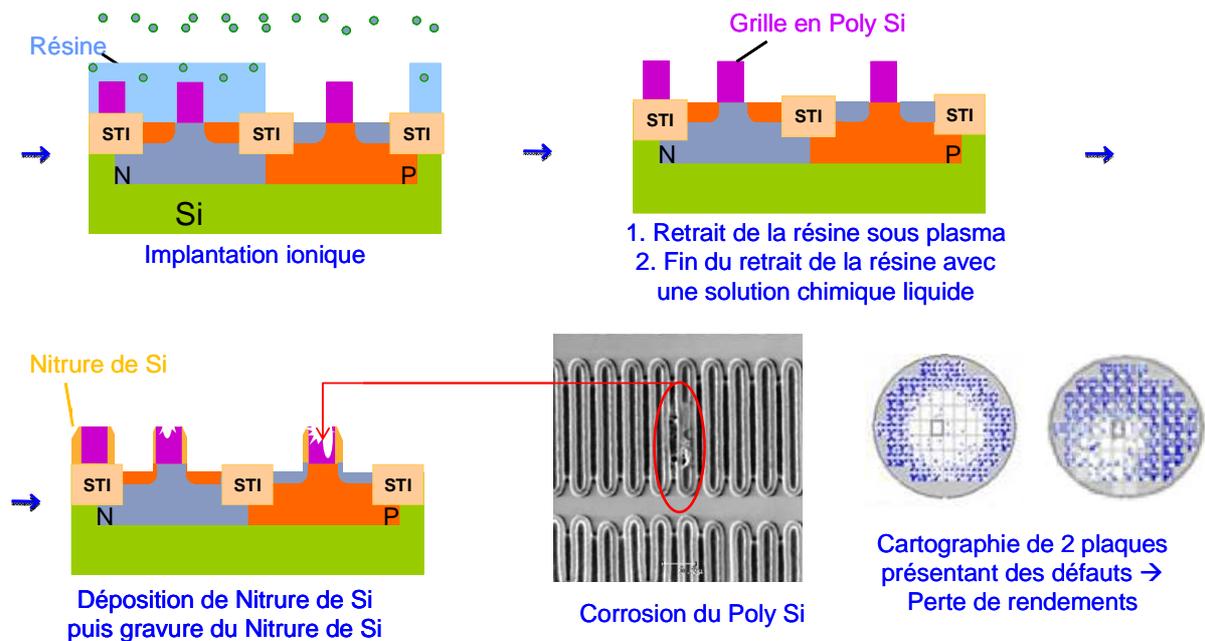


Figure 2.3 : Différentes étapes dans la chaîne de procédés de fabrication d'implantation des dopants de type N ou P avant le dépôt des espaceurs : exemple du cas des dopants N

## 2.2 Méthodologie expérimentale

Comme décrit précédemment, nous nous sommes focalisés sur plusieurs étapes de fabrication de deux briques technologiques critiques à STMicroelectronics à Crolles. Après avoir transféré les plaques dans un FOUP propre, nous avons caractérisé la contamination moléculaire dans l'atmosphère et en surface des matériaux du FOUP ayant contenu les plaques durant les étapes ciblées. Nous nous sommes donc inspirés de la chaîne de la contamination croisée dans le FOUP, décrite ci-dessous, pour répondre aux objectifs (Fig. 2.4) [4,7,8]. En effet, toutes les mesures, à l'exception de celles décrites dans le paragraphe 2.5, ont été effectuées dans le FOUP vide après le retrait des plaques. Les contaminants peuvent être émis par les plaques lors de certaines étapes de contamination et ainsi contaminer l'atmosphère du FOUP. La contamination présente dans l'atmosphère du FOUP va ensuite diffuser en partie dans les matériaux du FOUP. Suite au retrait des plaques, un dégazage des

matériaux du FOUP vers l'atmosphère du FOUP va se produire et éventuellement contaminer de nouvelles plaques présentes dans le FOUP.

A chaque FOUP caractérisé sera attribué le nom de l'étape de fabrication et le temps de stockage des plaques avant leur retrait. Par exemple, un FOUP nommé «  $t_1 = 1$  h après gravure Via » signifie que les plaques ont attendu 1h après l'étape de gravure Via à l'atmosphère du FOUP.

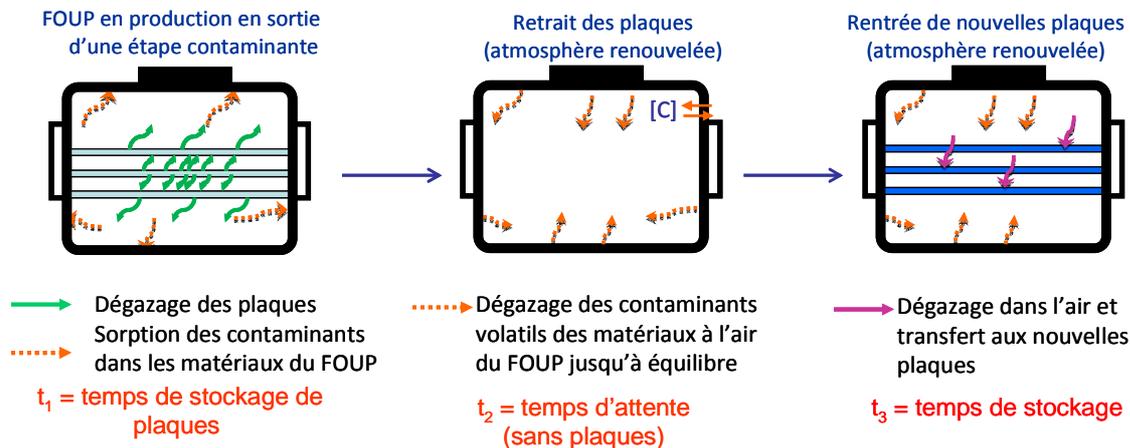


Figure 2.4 : La chaîne de contamination croisée dans le FOUP

## 2.2.1 Méthode de caractérisation des contaminants moléculaires de l'atmosphère du FOUP

### ▪ Acides totaux par APA

La concentration en acides totaux, dans l'atmosphère du FOUP, a été mesurée avec l'équipement APA (Adixen Pod Analyzer). Le principe d'analyse de l'APA est basé sur la spectrométrie de mobilité ionique (ou Ion Mobility Spectrometry, IMS). L'IMS est une technique d'analyse chimique en phase gazeuse [9]. Elle consiste à soumettre des molécules ionisées par rayonnement  $\beta$  à un champ électrique dans un courant de gaz. Les ions se déplacent suivant le champ électrique à une vitesse qui dépendra de leur interaction avec le gaz, c'est-à-dire de leur masse, de leur taille et de leur forme. Nous parlons de séparation suivant la mobilité ionique. L'arrivée des ions sur une des plaques électriques produisant le champ provoque un courant électrique qui est enregistré. Nous pouvons relier le temps au bout duquel un pic se produit avec la nature de l'ion ayant provoqué ce pic. Toutefois, l'IMS de l'APA ne peut pas différencier les différents acides volatils et donne une mesure globale : les acides totaux.

L'équipement APA est spécifiquement configuré pour mesurer un FOUP. Pour le prélèvement, le FOUP est connecté de manière étanche avec l'APA par un filtre du FOUP (Fig. 2.5).



Figure 2.5 : APA 302

L'atmosphère du FOUP est prélevée par une pompe à un débit de 0,7 mL/min pendant 2 minutes. La méthode APA permet de détecter les acides totaux dans l'atmosphère du FOUP avec une limite de détection évaluée à 0,2 ppbv. Dans notre cas, l'IMS est calibré avec du gaz SO<sub>2</sub>. Par conséquent, un facteur correctif pour quantifier les autres acides doit être appliqué. Il est de 24 % pour l'acide fluorhydrique (pour 100 ppbv réel de HF, l'APA indiquera 24 ppbv), 32 % pour l'acide chlorhydrique, 51 % pour l'acide acétique, 54 % pour l'acide formique...[10,11].

#### ▪ Contaminants ioniques par bulleur – CI

Le FOUP est connecté à un système de bullage à une entrée spécifique en retirant le filtre sous le FOUP (cf. Fig. 2.6). Le système de bullage est composé de deux bulleurs en série qui sont remplis avec de l'EDI. L'atmosphère du FOUP est pompée à travers les bulleurs à un débit de 1 L/min pendant 7 minutes, afin de dissoudre les molécules dans l'eau.

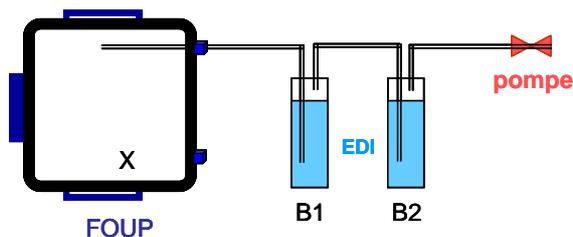


Figure 2.6 : Protocole de prélèvement par bulleur d'un FOUP

La solution bulleur est ensuite analysée par chromatographie ionique (CI) [12]. La CI est une technique analytique qui permet l'analyse qualitative (par séparation des ions présents) et quantitative de divers ions (cations et anions) dans un échantillon liquide. Le principe de la technique repose sur les différences d'affinité des ions pour un substrat fonctionnalisé (la résine échangeuse d'ions) en présence d'une phase liquide porteuse (l'éluant). La détection des ions élués est réalisée par conductimétrie. Le dosage des ions nécessite une calibration qui

consiste à déterminer précisément le temps d'éluion et la surface du pic associés au front d'avancée de chaque ion présent dans des solutions de référence.

Les espèces analysables sont les suivantes :

- Anions minéraux :  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ,...
- Anions organiques : acétates, formates, oxalates,...
- Cations minéraux :  $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ ,...

Dans la méthode d'analyse des contaminants ioniques par bulleur - CI, si des molécules sont totalement solubles dans l'eau, elles seront retrouvées uniquement dans le bulleur 1. Finalement, l'analyse du bulleur 2 permet donc de contrôler l'absorption totale des molécules dans le bulleur 1. De plus, un bulleur témoin est utilisé comme blanc de prélèvement. Cette méthode est utilisée pour analyser les acides volatils et  $NH_3$ , et permet de détecter des niveaux de contaminant à partir de 0,5 ppbv.

#### ▪ Dosage de silicium par bulleur – ICP OES

La solution de bullage a été également analysée par la spectrométrie d'émission optique couplée au plasma par induction (ou Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES) afin de déterminer la quantité de Si dissous. Le principe de cette méthode est basée sur le fait que les électrons des atomes excités (ionisés), lorsqu'ils retournent à l'état fondamental, émettent des photons dont l'énergie (donc la longueur d'onde) est caractéristique de l'élément [13]. La lumière émise par le plasma est analysée par un ou plusieurs monochromateurs, par un polychromateur, ou encore une combinaison des deux. La lumière émise par l'élément recherché est alors détectée et mesurée et son intensité est comparée à celle émise par le même élément contenu dans un étalon.

Par cette méthode, nous recherchons les contaminants volatils dans l'atmosphère du FOUP qui sont solubles dans l'eau et contiennent du Si. La limite de détection, exprimée en « équivalent Si » dans l'air, de cette méthode est de 2,7 ppbv.

#### ▪ Contaminants organiques par prélèvement sur Tube Tenax et TD - GCMS

Les contaminants organiques présents dans l'atmosphère des FOUP ont été piégés dans un tube rempli d'un adsorbant polymère le Tenax (polymère poreux d'oxyde de 2,6-diphénylène), par un prélèvement actif à un débit de 0,4 L/min pendant 15 minutes (cf. Fig. 2.7).

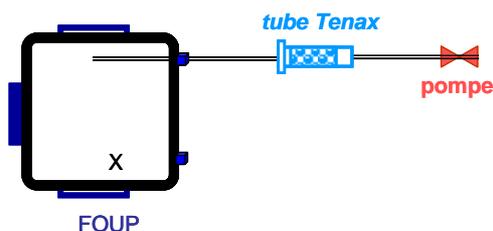


Figure 2.7 : Prélèvement par tube d'adsorbant Tenax

La technique du prélèvement sur adsorbant Tenax repose sur les propriétés des gaz à pouvoir se fixer sur un support adapté.

Les prélèvements effectués, l'identification et la quantification des espèces chimiques fixées sur le support sont réalisées par couplage de la chromatographie en phase gazeuse et de la spectrométrie de masse (GC-MS) après thermo-désorption (TD). La chromatographie en phase gazeuse (GC) est une technique analytique qui permet la séparation des constituants d'un mélange en phase homogène gazeuse [14]. Le principe repose sur l'équilibre de concentration des composés présents entre deux phases en contact : la phase stationnaire (fixée dans la colonne), et la phase mobile, le gaz vecteur. La séparation est fondée sur l'entraînement différentiel des constituants présents dans la colonne.

La détection des molécules séparées est réalisée par spectrométrie de masse (MS). La spectrométrie de masse est une technique physique d'analyse permettant de détecter et d'identifier les molécules d'intérêt par mesure de leur masse, et de caractériser leur structure chimique [15]. Son principe réside dans la séparation de fragments moléculaires chargés (ions) en fonction de leur rapport masse/charge ( $m/z$ ).

La calibration de l'équipement TD – GCMS est effectuée à partir du n-hexadécane (n-C<sub>16</sub>). La masse de contamination organique totale (somme de tous les composés détectés) ainsi que la masse des composés individuels sont exprimées en équivalence de masse du n-C<sub>16</sub>. Donc, la concentration des composés organiques dans l'atmosphère du FOUP est donnée en ppbv en équivalence de n-C<sub>16</sub>.

Le tube d'adsorbant Tenax permet une collecte efficace et une désorption subséquente des contaminants organiques contenant de 6 à 24 atomes de carbone (en référence à la famille des alcanes). Le choix du tube Tenax pour le prélèvement ainsi que les conditions chromatographiques (colonnes, système d'injection par TD) permettent de caractériser les molécules organiques volatils et peu volatils.

### **2.2.2 Méthode de caractérisation de contaminants ionique en surface du FOUP**

Les contaminants ioniques présents en proche surface des matériaux du FOUP sont collectés par un lessivage avec 800 mL d'EDI (cf. Fig. 2.8) dans le FOUP. Cette quantité d'EDI est maintenue en contact avec chaque paroi du FOUP pendant 2 minutes à l'aide d'une table d'agitation qui permet d'extraire tous les contaminants ioniques en surface du FOUP. La solution de lessivage est ensuite analysée par la CI. La quantité de contaminants est exprimée en µg d'ions par FOUP. Cette quantité représente la masse de contaminants en surface du FOUP.

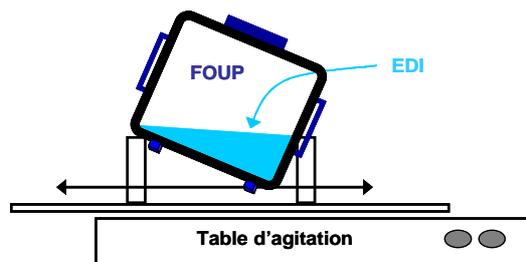


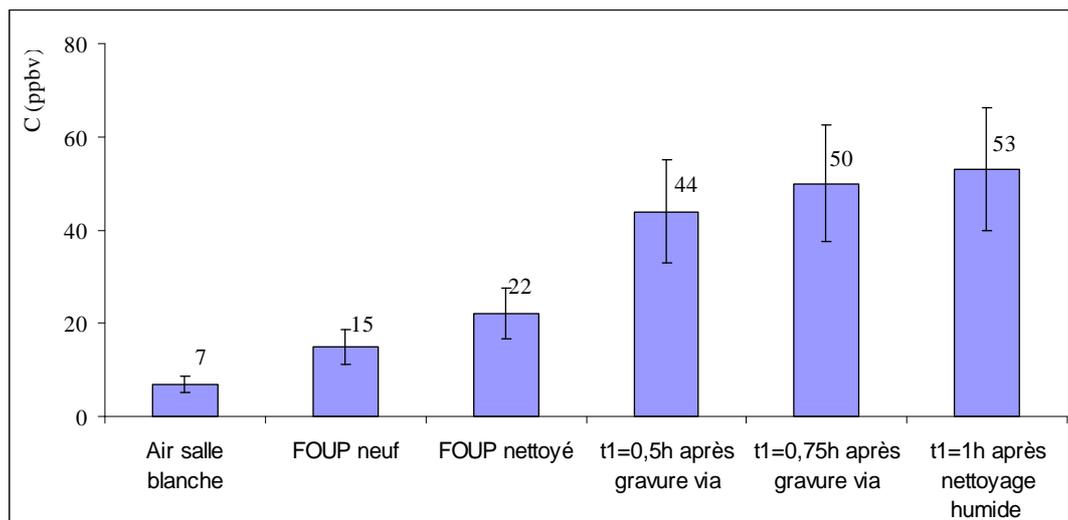
Figure 2.8 : Protocole d'un lessivage

## 2.3 Contamination organique dans les FOUPs

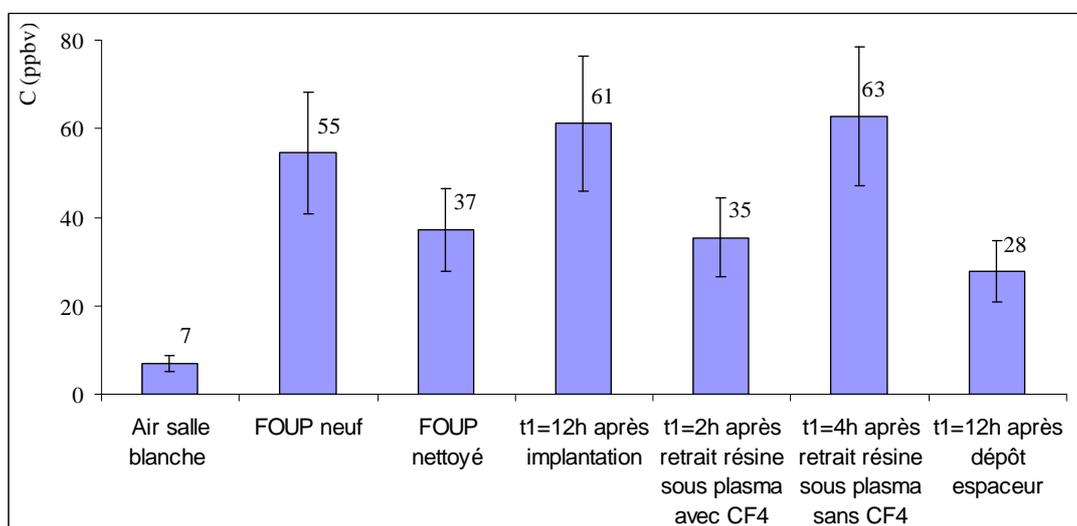
La Fig. 2.9 compare les niveaux de la somme des composés organiques dans l'atmosphère de FOUPs neufs, nettoyés et récupérés après certaines étapes de fabrication présentées dans le paragraphe 2.1.1 et 2.1.2. Dans le cas des FOUPs retirés de la ligne de production, les mesures sont effectuées suite à différents temps de stockage des plaques post processus ( $t_1$ ) et 17h après le retrait de ces plaques ( $t_2$ ). La justification de ce temps de 17 heures est présentée dans le paragraphe 2.4.1.

Pour rappel, le type de FOUPs utilisé dans les deux enchainements d'étapes étudiés est différent. Dans le cas de la fig 2.9 a) il s'agit de FOUPs fabriqués par Dainchi alors que dans le cas b) les FOUPs sont conçus par Entegris.

La teneur des organiques totaux dans un FOUP neuf, nettoyé ou retiré de la chaîne de production est plus élevée que celle de l'atmosphère de la salle blanche. Cela signifie que l'atmosphère du FOUP est contaminée par des composés organiques. Ce comportement est connu, car les boîtes plastiques représentent un environnement confiné où les molécules dégazées par leurs polymères constitutifs sont concentrées [7], [16]. Cependant, les différences de niveaux entre les FOUPs ne sont pas significatives si l'on prend en compte les variations observées entre les FOUPs en production (récupérés après les étapes de fabrication), le FOUP neuf et le FOUP nettoyé, et ceci pour les deux briques technologiques étudiées. Donc, aucune étape de fabrication étudiée n'est directement identifiée comme étant la source principale de ces composés organiques.



a) Etapes dans l'enchaînement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre (FOUP Dainichi)

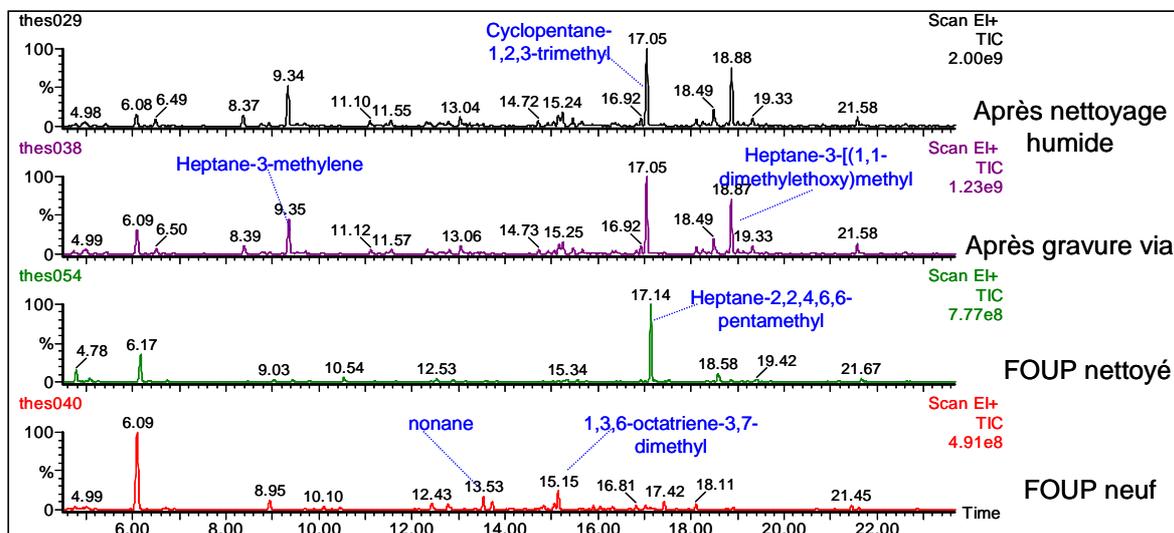


b) Etapes dans l'enchaînement d'étapes pour doper localement le silicium avant dépôt espaceurs (FOUP Entegris)

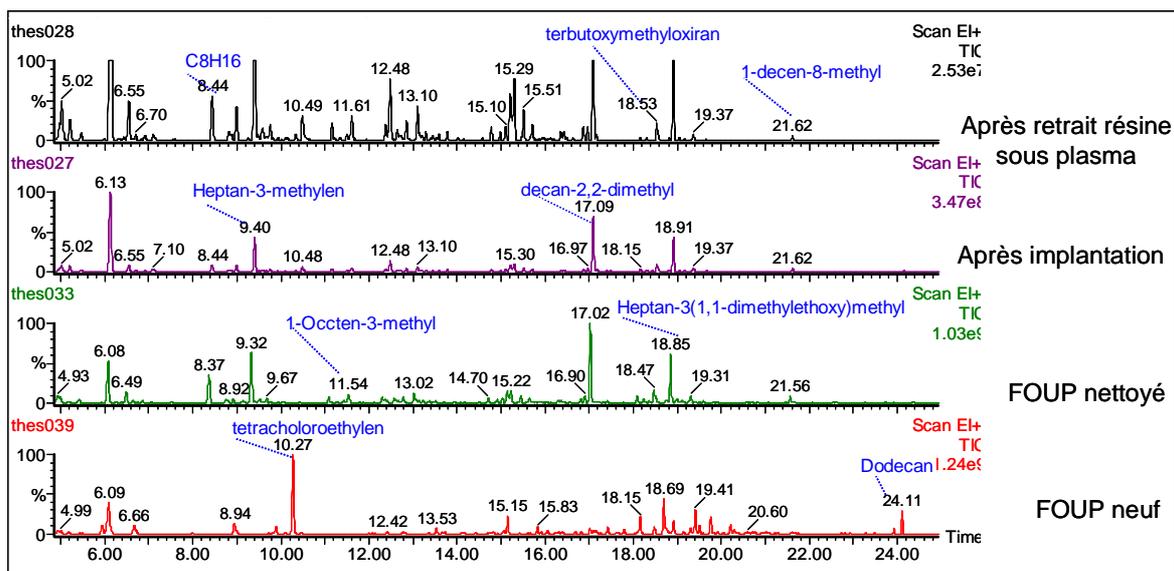
Figure 2.9 : Concentration des organiques totaux dans l'atmosphère de FOUPs récupérés après certaines étapes de fabrication pour différents temps de stockage ( $t_1$ ) et 17h après le retrait des plaques ( $t_2$ ).

Comme illustré dans la Fig. 2.10 les compositions des espèces organiques dans l'atmosphère des FOUPs utilisés en production (nettoyés ou non) sont similaires. Leurs signatures sont toutefois différentes de celles du FOUP neuf. En effet, les FOUPs neufs sont caractérisés par des composés dégazés spécifiques tels que le nonane, le 1,3,6-octantriène-3,7-diméthyl pour les FOUPs fabriqués par Dainichi ou le n-dodécane, tétrachloroéthylène pour les FOUPs fabriqués par Entegris. Les FOUPs ayant contenus des plaques ne présentent pas, quant à eux, ces contaminants, ceux-ci ayant probablement été enlevés par le nettoyage ou dégazés lors du vieillissement des polymères. Les FOUPs utilisés en production ayant contenus des plaques, sont caractérisés par les molécules spécifiques comme heptan,3-[(1,1-

diméthoxy)méthyl]- ; terbutoxyméthoxirane ; décan-2,2-diméthyl ;... Le dégazage de ces molécules est probablement dû à une contamination précédente pendant leur utilisation : connexion à un équipement ou dégazage des plaques stockées.



a) Etapes de fabrication des interconnexions Via et Ligne Cu (FOUP Daiichi)



b) Etapes d'implantation des dopants de type N ou P avant le dépôt espaceurs (FOUP Entegris)

Figure 2.10 : Chromatogrammes typiques de GCMS des contaminants organiques dans l'atmosphère du FOUP des procédés de fabrication étudiés (FOUP Entegris)

La sorption et le dégazage réversible des composés organiques sont des phénomènes à long-terme intervenant sur une échelle de temps de plusieurs jours/semaines [7]. Cela peut expliquer qu'aucune relation claire entre les contaminants et les étapes de fabrication n'ait été identifiée. Les durées entre chaque étape de fabrication sont bien plus courtes (quelques heures - dizaine d'heures). Cependant, la gravure sèche, le retrait de la résine ou

l'implantation ionique, qui sont des étapes très agressives pour la résine sur les plaques, peuvent être à l'origine de contaminants organiques tels que le heptan,3-[(1,1-diméthoxy)méthyl]- et le terbutoxyméthoxyran. Cette hypothèse est basée sur des données internes de STMicroelectronics qui montrent qu'après l'étape d'implantation la résine dégage des composés organiques à des niveaux très élevés (jusqu'à quelques ppmv avec des plaques présentes dans le FOUP).

Concernant la nature des contaminants organiques, aucun composé organique contenant du Fluor n'a été détecté. Cela signifie que les contaminants organiques ne sont pas concernés lors du mécanisme de formation des cristaux  $TiF_x$  observé au cours de la fabrication des interconnexions en Cu. De la même manière, ces composés n'expliquent pas la présence des défauts de type corrosion Si sur la brique d'implantation des dopants de type N ou P avant le dépôt espaceurs.

Cette étude a montré, pour la première fois, la nature et les concentrations en composés organiques totaux dans les FOUPs retirés en ligne de procédés de fabrication. La nature de la contamination organique dépend de la composition des polymères du FOUP (Dainichi par rapport à Entegris) et des procédés de fabrication. Le niveau de contamination organique dégagé par le FOUP ayant stocké des plaques au cours de production est de l'ordre de quelques dizaines de ppbv.

## 2.4 Contamination ionique dans les FOUPs

### 2.4.1 Nature et concentration

Dans cette partie, nous ne distinguerons pas les deux chaînes de procédés de fabrication car les mêmes comportements et résultats ont été observés pour les contaminants ioniques. L'objectif de cette partie est donc de présenter le comportement général des contaminants ioniques et leur identification ainsi que leurs niveaux typiquement observés dans le FOUP.

Le tableau 2.1 présente les niveaux de la contamination en acides dans le FOUP, mesurés par l'APA, en présence des plaques après gravure sèche et après retrait des plaques.

*Tableau 2.1 : Acides totaux dans l'atmosphère de quelques FOUPs après l'étape de gravure sèche mesurés par l'APA*

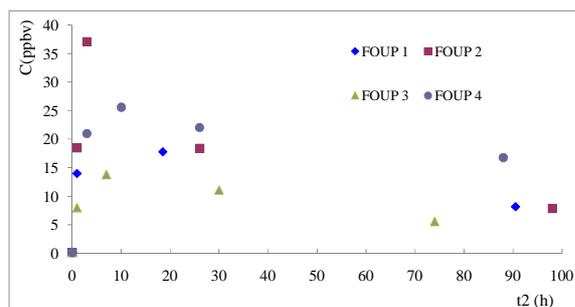
FOUP	Acides totaux (ppbv)		
	En présence des plaques	Retrait des plaques ( $t_2 = 0$ )	$t_2 = 1h$ après retrait des plaques
FOUP A	45,2	$\leq 0,2$	22,6
FOUP B	34,5	$\leq 0,2$	13,7
FOUP C	100,0	$\leq 0,2$	45,0

Les résultats obtenus confirment la chaîne de contamination croisée dans le FOUP (cf. Fig. 2.4). En effet, les niveaux en acides totaux dans l'atmosphère du FOUP rempli de plaques après l'étape de gravure sèche sont significatifs (quelques dizaines à centaine ppbv) et caractérisent un dégazage de molécules d'acides par les plaques. Juste après le retrait des plaques, les teneurs en acides totaux ont chuté vers des valeurs inférieures à 0,2 ppbv, signifiant un renouvellement de l'atmosphère du FOUP. Ces concentrations augmentent jusqu'à quelques dizaines de ppbv 1 h après le retrait des plaques, ce qui caractérise un dégazage des matériaux dans l'atmosphère du FOUP.

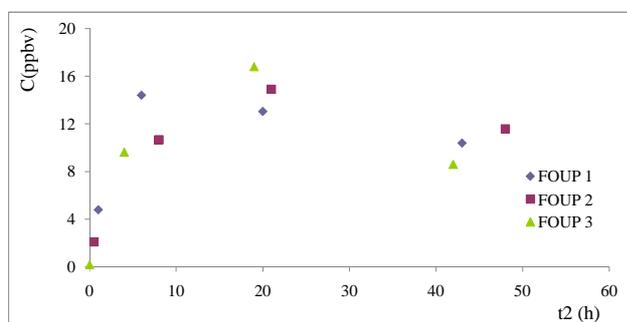
Nous constatons que les niveaux d'acides totaux dégazés par le FOUP (à  $t_2 = 1$  h) sont corrélés avec ceux dégazés par les plaques. Cela peut être expliqué par l'équilibre de concentration en acides totaux entre la surface des polymères et l'atmosphère des FOUPs. Plus la concentration dans l'air est élevée, plus la concentration sorbée en surface du FOUP est grande. De la même manière, dans le FOUP après le retrait des plaques, plus la concentration en acides en surface des polymères du FOUP est importante, plus leur niveau de dégazage dans l'atmosphère du FOUP est élevé.

La Fig. 2.11 décrit le comportement général de dégazage des acides totaux à l'intérieur du FOUP en fonction de  $t_2$ , le temps écoulé après retrait des plaques (cf. Fig. 2.4).

A  $t_2 = 0$ , les plaques sont retirées des FOUPs, la concentration en acides totaux dans l'atmosphère du FOUP est donc égale à celle de l'atmosphère de la salle blanche ISO 4 (~ 0,2 ppbv). Puis, l'augmentation observée signifie que des contaminants acides sont dégazés par les matériaux du FOUP vers l'atmosphère du FOUP (quelques dizaines ppbv). La concentration diminue ensuite avec le temps, jusqu'à atteindre un équilibre de concentration entre la surface des matériaux et l'atmosphère du FOUP. Cette diminution provient probablement du fait que les acides diffusent au cœur des polymères du FOUP entraînant une légère baisse de leur concentration en surface des polymères. Cette diminution pourrait également être expliquée par de faibles échanges entre l'atmosphère intérieure et extérieure du FOUP. En effet, les FOUPs ne sont pas parfaitement étanches (filtre de régulation de pression, joint de porte).



a) après une étape de gravure sèche



b) après une étape de retrait résine sous plasma ( $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$ )

**Figure 2.11** : Acides Totaux mesurés par l'APA dans l'atmosphère du FOUP en fonction du temps après le retrait des plaques ( $t_2$ ) : a) après une étape de Gravure sèche et b) après une étape de retrait résine sous plasma  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$  (pour différents temps de stockage des plaques  $t_1$ )

Ce résultat démontre également que la concentration en acides totaux atteint son niveau maximal entre 3 et 20 heures après le retrait des plaques. En se basant sur ce résultat, un temps d'attente de 17 heures après le retrait des plaques ( $t_2$ ) a donc été choisi afin d'avoir une concentration significative dans le FOUP pour réaliser des prélèvements par bullage afin d'identifier la nature des espèces dégazées.

Les analyses par CI effectuées suite à un prélèvement par bulleur, révèlent trois principaux contaminants ioniques dans les deux enchainements d'étapes de fabrication étudiés :  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$ ,  $HCOO^-$  ayant des niveaux qui varient de quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv (Fig 2.12). Ce sont des concentrations nettement supérieures à celles observées sur les FOUPs nettoyés.

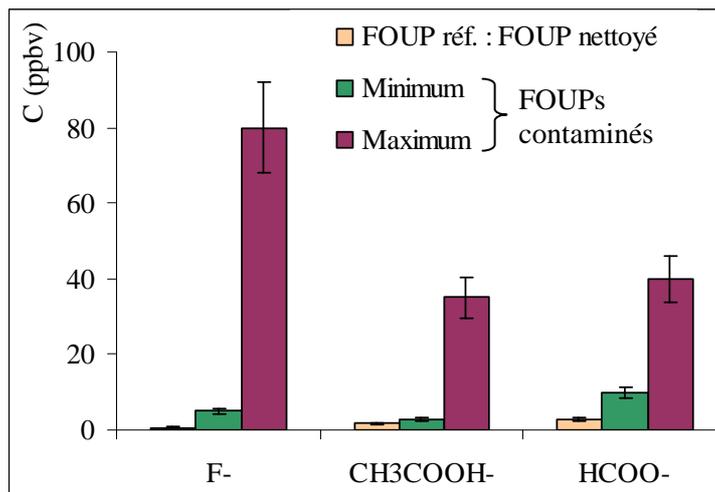


Figure 2.12 : Concentration de contaminants ioniques dans l'atmosphère du FOUP à  $t_2 = 17h$  mesuré par bulleur - CI

La Fig. 2.13 présente les quantités de contaminants ioniques en surface du FOUP qui ont été déterminées par un lessivage - CI. Trois contaminants principaux ont été trouvés : F<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>, HCOO<sup>-</sup> avec une quantité variant de quelques  $\mu\text{g}$  à une trentaine de  $\mu\text{g}$  par FOUP. Ce sont des niveaux significatifs.

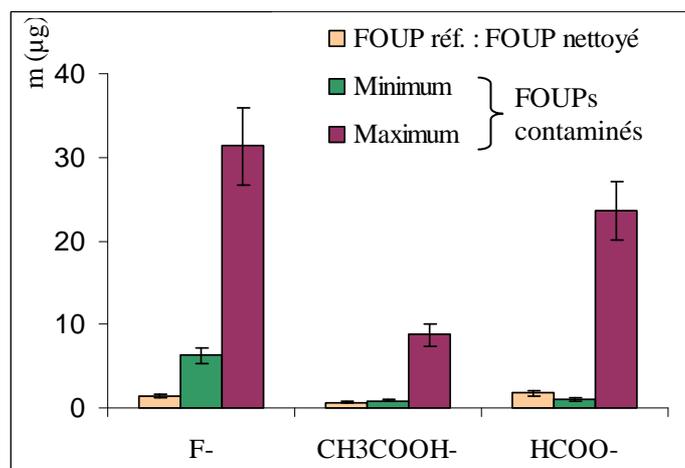


Figure 2.13 : Quantité de contaminants ioniques en surface du FOUP à  $t_2 = 17h$  mesurée par lessivage - CI

Afin d'évaluer la quantité de contaminants sorbés dans les matériaux du FOUP, trois lessivages consécutifs ont été effectués. Le premier lessivage a été réalisé immédiatement après le prélèvement par bullage ; il caractérise donc la quantité de contaminants en surface du FOUP. Le deuxième lessivage a été effectué quinze minutes après le premier lessivage ; il mesure la quantité de contaminants dégazés par la proche surface du FOUP. Le troisième lessivage a été effectué un jour après le second lessivage. Après le lessivage, la surface du FOUP est mouillée et peut favoriser l'absorption des acides dégazés et par suite la migration des contaminants ioniques du matériau du FOUP vers la surface. La quantité de contaminants

obtenue après le troisième lessivage représente donc une mesure de la contamination initialement insérée dans le volume des polymères. La Fig. 2.14 montre un exemple de la quantité de  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  et  $HCOO^-$  après le 1<sup>er</sup>, 2<sup>ème</sup> et 3<sup>ème</sup> lessivage du FOUP après le retrait de la résine sous plasma.

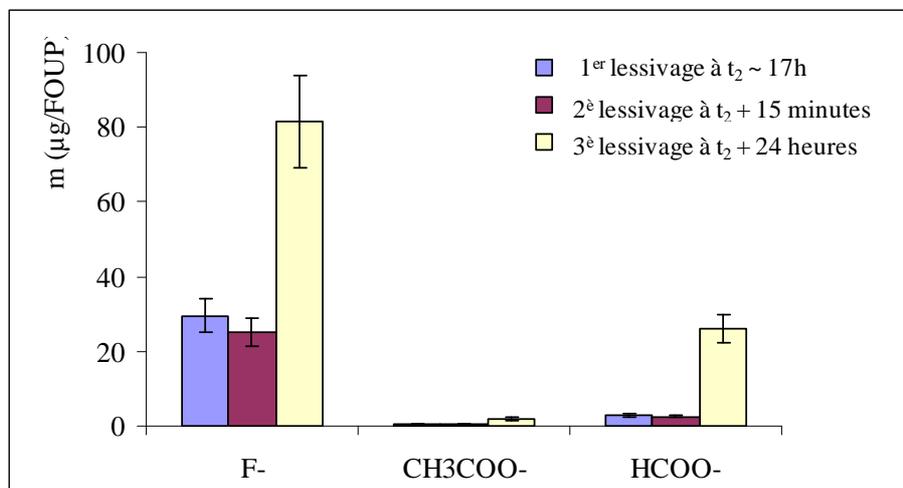


Figure 2.14 : Exemple typique des quantités de contaminants ioniques en surface du FOUP à  $t_2 = 17h$  après le retrait résine sous plasma  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CF_4$  mesurée par trois lessivages – CI

Nous constatons que la quantité de contaminants après le 2<sup>ème</sup> lessivage est significative et similaire à celle obtenue après le premier lessivage. Cela peut être expliqué par le fait que la surface du FOUP est mouillée après le 1<sup>er</sup> lessivage, entraînant un déséquilibre important entre la concentration de contaminants en surface et en volume des matériaux. La quantité de contaminants après le 3<sup>ème</sup> lessivage est beaucoup plus importante que celle après le 1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> lessivage. Cela signifie que la quantité de contaminants sorbés dans le volume des matériaux est plus élevée que celle en surface du FOUP et que durant les 24 h d'attente, les contaminants sorbés peuvent être dégazés réversiblement à la surface et dégazés du FOUP. Ce résultat confirme la chaîne de contamination croisée dans le FOUP (cf. Fig. 2.4).

Dans les parties suivantes, nous allons utiliser les résultats obtenus juste après le premier lessivage pour déterminer la quantité de contaminants en surface du FOUP.

En conclusion, les mesures par bulleur – CI et par lessivage - CI montrent qu'il existe trois contaminants ioniques principaux :  $F^-$ ,  $CH_3COO^-$  et  $HCOO^-$ . Les concentrations en  $Cl^-$ ,  $NO_2^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$ ,  $Br^-$ ,  $PO_4^{3-}$  et  $NH_4^+$  détectés ne sont pas significatives. Les trois contaminants détectés sont intégralement retrouvés dans le premier bulleur, ce qui signifie qu'ils sont totalement solubles dans l'eau. En regardant l'ordre de grandeur de la quantité de particules dans une salle blanche ISO4 ( $\sim 10^{-11} \text{ g/m}^3$ ) et celle des ions détectés ( $\sim 10^{-6} \text{ g/m}^3$ ), une source particulière peut être exclue. Donc, l'origine de ces contaminants détectés est une source moléculaire.

Dans le cas de  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  et  $\text{HCOO}^-$ , ces ions proviennent probablement de l'acide acétique et de l'acide formique car d'autres molécules organiques tels que des esters acétate ou formate (par exemple le propylène glycol méthyl éther acétate, PGMEA utilisé comme solvant de résine) sont partiellement solubles dans l'eau. Ces ions devraient donc être retrouvés dans le second bulleur.

Dans le cas de  $\text{F}^-$ , aucunes molécules organiques fluorées n'ont été détectées par GCMS. Nous pouvons donc exclure également les molécules qui ont une faible solubilité dans l'eau. En regardant les matériaux et les chimies utilisés, les produits secondaires des procédés de fabrication ainsi que les propriétés de solubilité et de volatilité des molécules, les contaminants les plus probables sont donc  $\text{F}_2$ , HF,  $\text{SiF}_4$ .

Il est peu probable que  $\text{F}_2$  soit significativement présent parce que celui-ci réagit rapidement et violemment avec de la vapeur d'eau dans l'air pour former HF comme [17] :



Le  $\text{SiF}_4$  est une molécule qui peut être décomposée exothermiquement par l'humidité dans l'air pour donner de l'acide fluorhydrique et de l'acide fluorosilicique [18] comme suit :



L'analyse de Si dans les solutions de bullage, par ICP-OES, a été effectuée et montre une concentration inférieure à 2,7 ppbv (limite de détection de la méthode) tandis que nous avons mesuré par CI jusqu'à 118 ppbv en HF. Par conséquent, il n'y a pas ou peu de composés volatils contenant du Si ( $\text{SiF}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). L'origine du  $\text{F}^-$  est donc très majoritairement l'HF.

De plus, parmi les trois acides identifiés, HF semble être une cause directement liée aux défauts mentionnés ci-dessus (formation des cristaux  $\text{TiF}_x$  et corrosion du poly-Si). En effet, l'HF est une source de Fluor qui peut réagir avec le TiN en présence d'humidité pour former des cristaux de  $\text{TiF}_x$ . L'HF est également capable d'attaquer  $\text{SiO}_2$  et corroder le poly-Si. Cependant, les propriétés d'acidité et de complexation du  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et  $\text{HCOOH}$  ne sont pas exclues comme étant une contribution à ces défauts.

En conclusion, pour la première fois, la nature des contaminants dans les FOUPs au cours de la fabrication a été identifiée. Leurs niveaux mesurés sont significatifs et varient de quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv.

## 2.4.2 Identification de la source de contaminants ioniques dans le procédé de fabrication

### 2.4.2.1 Dans l'enchaînement d'étapes pour fabriquer les interconnexions en cuivre

La Fig. 2.15 présente l'évolution des concentrations des acides dans l'atmosphère du FOUP à  $t_2 = 17h$  après les étapes de gravure Via et de gravure Ligne après différents temps de stockage  $t_1$ . Les niveaux des contaminants détectés sont élevés (quelques dizaines de ppbv).

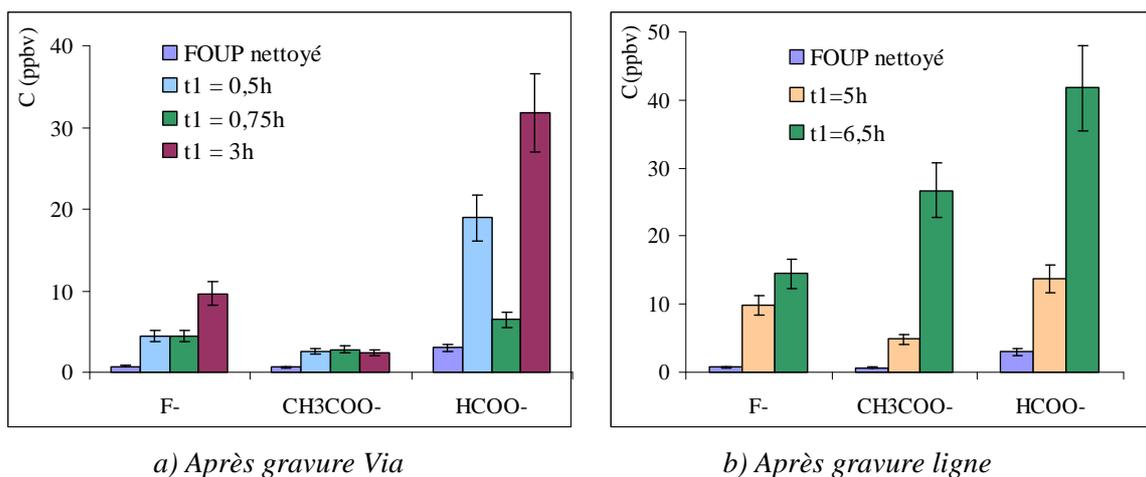


Figure 2.15 : Dégazage d'acides dans l'atmosphère du FOUP à  $t_2 = 17h$  a) après la gravure Via et b) après la gravure Ligne, analysé par bulleur – CI, pour différents temps de stockage des plaques  $t_1$

Les graphes montrent que les niveaux de ces contaminants semblent être corrélés avec le temps de stockage  $t_1$ . Cette tendance est également observable pour la quantité de contaminants en surface (Fig. 2.16). Par conséquent, la concentration de l'acide dans l'air semble être proportionnelle à sa quantité en surface, ce qui confirmerait un équilibre entre la concentration dans l'air et la concentration en surface.

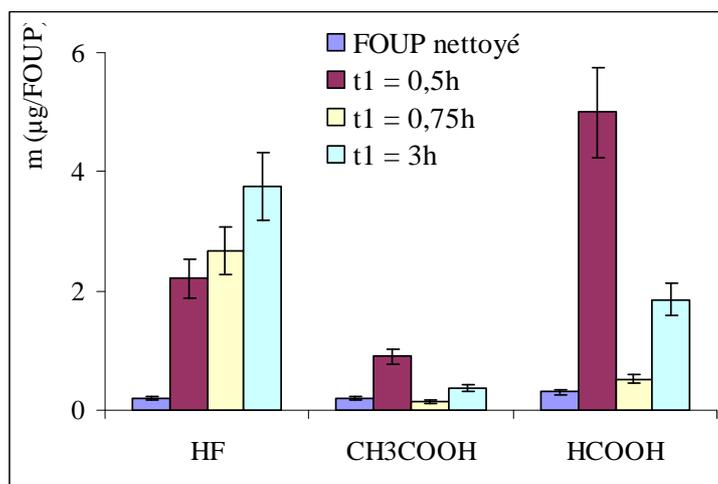


Figure 2.16 : Quantité d'acides en surface du FOUP à  $t_2 = 17h$  après la gravure Via analysé par lessivage - CI pour différents temps de stockage des plaques  $t_1$

Par comparaison, des FOUPs qui ont stocké des plaques, après le nettoyage humide avec une solution d'HF dilué, ont été caractérisés. L'interprétation des graphes présentés Fig. 2.17 est basée sur des temps de stockage des plaques après l'étape de nettoyage humide  $t_1$  de 3h et un temps d'attente entre l'étape de gravure sèche et l'étape de nettoyage humide de 1h.

Nous constatons que pour le même temps d'attente d'1h entre les étapes de gravure sèche et de nettoyage humide, le niveau d'HF dans le FOUP qui a stocké pendant 3h des plaques après le nettoyage humide par HF dilué est égal à celui dans le FOUP qui a stocké des plaques pendant 1h après le nettoyage humide. Par conséquent, le niveau d'HF ne dépend pas du temps de stockage des plaques après le nettoyage humide. Le nettoyage humide par la solution en HF n'est donc pas une source d'HF.

Par contre, pour le même temps de stockage des plaques après le nettoyage humide ( $t_1 = 1h$ ), le niveau d'HF dépend du temps d'attente après l'étape de gravure sèche. En effet, le niveau HF dans le FOUP qui a stocké des plaques pendant 21h après la gravure sèche est six fois plus élevé que celui qui a stocké des plaques pendant 1h.

Ces résultats montrent que les plaques post gravures sèches du Via et de la ligne sont des sources de contamination en HF des FOUPs dans cette brique technologique.

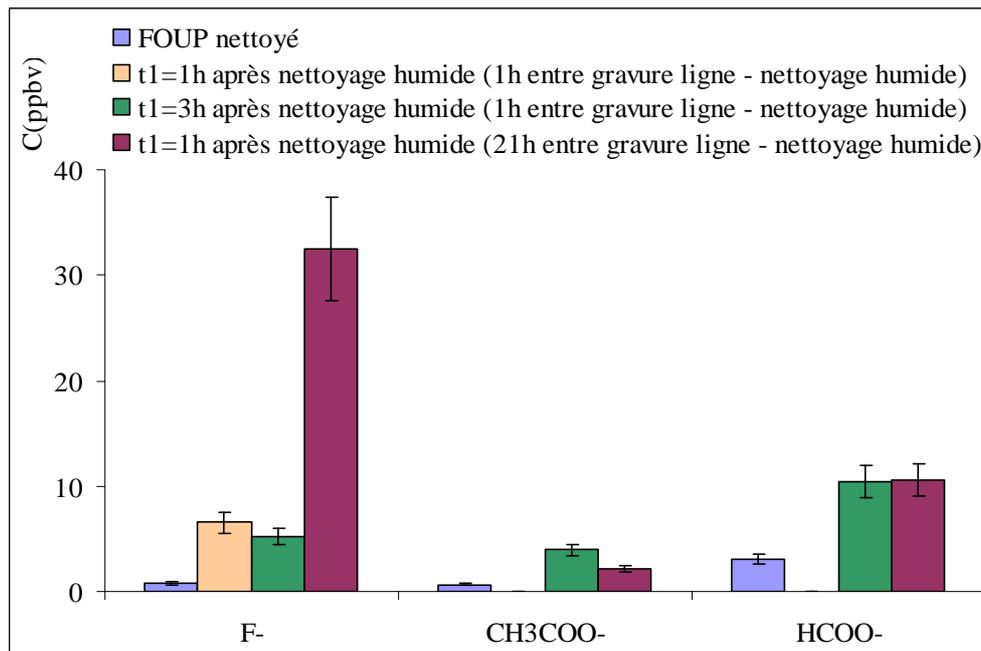


Figure 2.17 : Dégazage d'acide dans l'atmosphère du FOUP à  $t_2 = 17h$  après le nettoyage humide, analysé par bulleur - CI pour différents temps de stockage des plaques post nettoyage humide ( $t_1$ ) et différents temps d'attente entre la gravure Ligne et le nettoyage humide

La quantité d'acide en surface de ces FOUP, déterminée par lessivage - CI, montre la même tendance (Fig. 2.18). Ces résultats confirment donc que la gravure sèche est bien la principale source de dégazage du HF dans le FOUP.

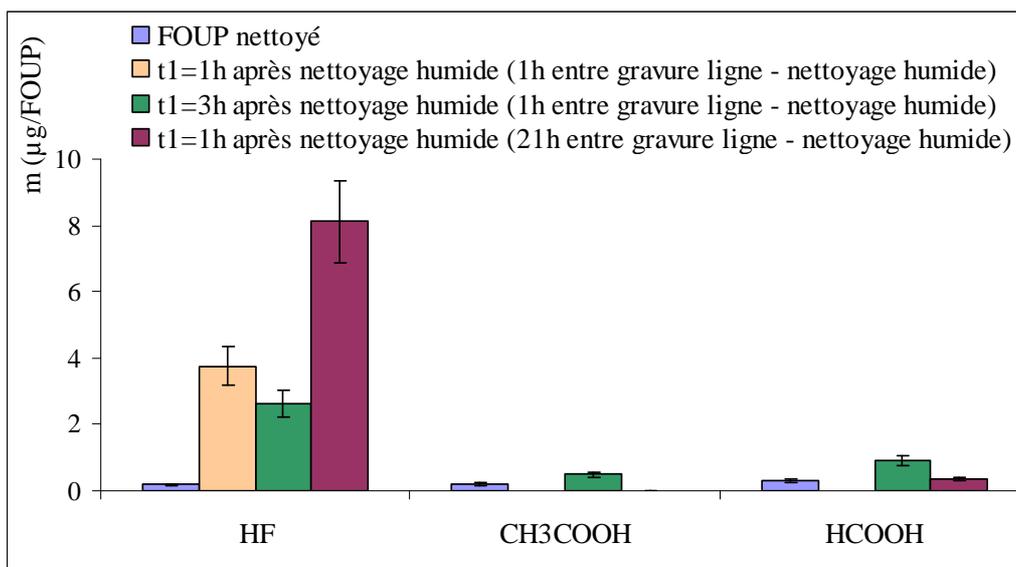


Figure 2.18 : Quantité de l'acide en surface du FOUP à  $t_2 = 17h$  après le nettoyage humide, analysé par lessivage - CI pour différents temps de stockage des plaques post nettoyage humide ( $t_1$ ) et différents temps d'attente entre la gravure Ligne et le nettoyage humide

La formation de cristaux  $TiF_x$  intervient juste après l'étape de gravure ligne lorsque le temps d'attente de stockage des plaques ( $t_1$  - Fig. 2.4) est supérieur à 36 h [4]. Par conséquent, dans ce cas de figure, la contamination entraînant le défaut est directe, c'est-à-dire que la contamination croisée par le FOUP ne semble pas intervenir majoritairement dans le mécanisme de formation des cristaux.

#### 2.4.2.2. Dans l'enchaînement d'étapes pour doper localement le silicium avant dépôt espaceurs

La Fig. 2.19 présente le dégazage d'acides après l'ensemble des étapes permettant de doper localement le silicium avant le dépôt espaceurs. L'étape de retrait résine sous plasma peut s'effectuer avec ou sans  $CF_4$ . Nous observons que le niveau d'HF après cette étape avec  $CF_4$  est très élevé. Il est environ 16 fois plus grand que celui observé après cette étape sans  $CF_4$ . De plus, après le retrait de la résine avec  $CF_4$ , le niveau élevé de l'HF caractérise un FOUP très contaminé. Ce FOUP très contaminé peut expliquer le dégazage significatif de l'HF observé dans l'étape suivante, étape de nettoyage humide. Ces résultats montrent clairement que le niveau d'HF est lié à l'étape de retrait de la résine sous plasma avec  $CF_4$ .

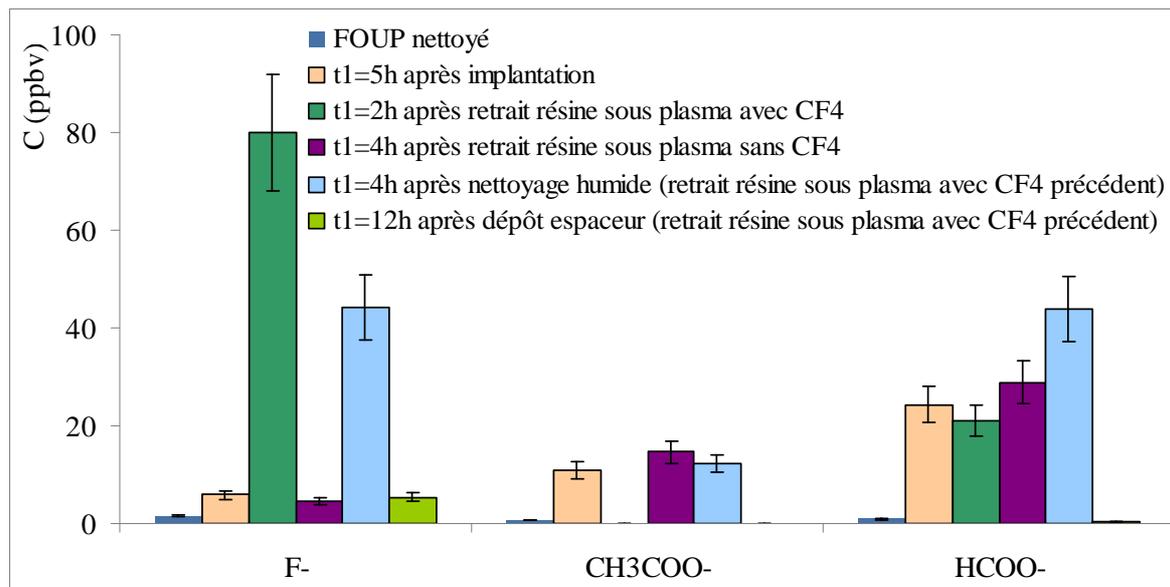


Figure 2.19 : Dégazage d'acide dans l'atmosphère du FOUP à  $t_2 = 17h$  le long du procédé d'implantation des dopants par bulleur – CI pour différents temps de stockage des plaques ( $t_1$ )

Ce comportement a été confirmé par les résultats de la Fig. 2.20 qui présente les valeurs mesurées par CI suite à un prélèvement par lessivage. Le retrait de la résine sous plasma avec CF<sub>4</sub> est donc la source majeure d'HF dans cette chaîne de procédé de fabrication.

La corrosion du poly-silicium et du silicium dépendant du temps d'attente après le nettoyage humide, il s'agit donc bien d'un cas de contamination croisée dans le FOUP, responsable de la défektivité sur plaques, contrairement au cas précédent (cf. §2.4.2.1)

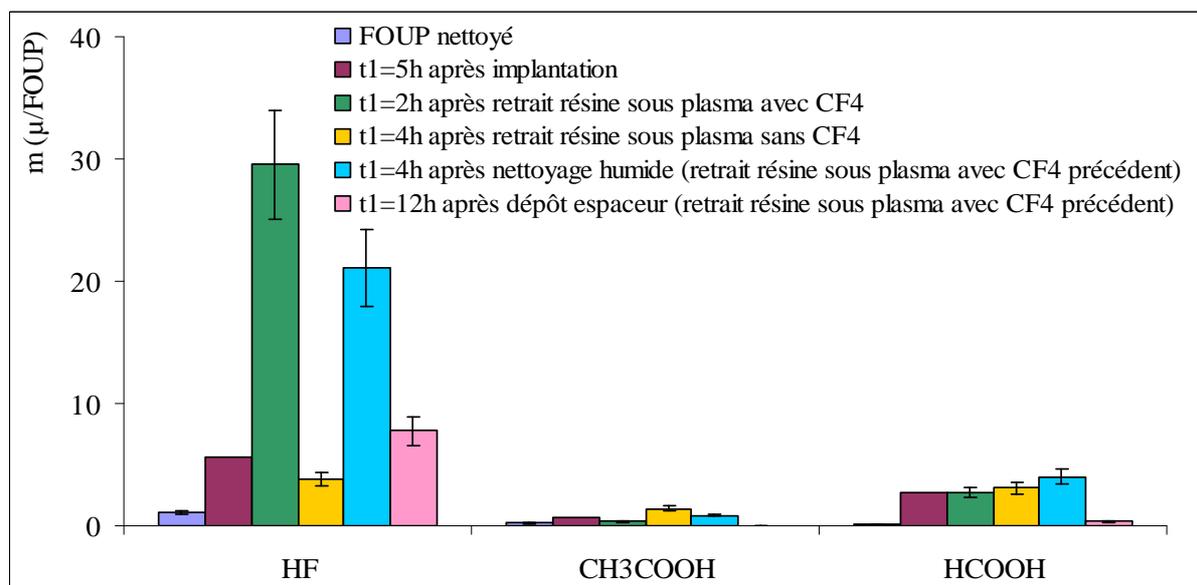


Figure 2.20 : Quantité de l'acide en surface du FOUP à  $t_2 = 17h$  le long du procédé d'implantation des dopants par lessivage - CI pour différents temps de stockage des plaques ( $t_1$ )

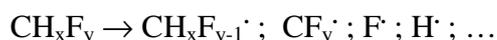
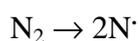
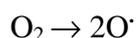
Concernant le  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et le  $\text{HCOOH}$ , les niveaux dans l'atmosphère et en surface des FOUPs qui ont stocké des plaques sont plus élevés que ceux obtenus dans un FOUP nettoyé. Cela semble montrer que ces deux acides sont générés par des étapes de cette chaîne, mais ne semblent pas clairement liés à une étape particulière. Ce comportement peut être lié à l'historique du FOUP et peut être expliqué par le fait que des phénomènes de contamination et de dégazage de ces contaminants se produisent à une échelle de temps très long. Cependant, nous supposons que la résine présente sur la plaque peut être dégradée lors de son retrait sous plasma ou par l'implantation et entraîne la formation de ces acides.

## **2.4.3 Proposition de mécanismes de formation des contaminants identifiés**

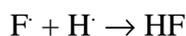
### **2.4.3.1 Dans le cas de l'HF**

L'HF a été trouvé après des étapes de fabrication utilisant un plasma avec des gaz qui contiennent du Fluor ( $\text{CF}_4$ ,  $\text{C}_4\text{F}_8$ ,  $\text{CH}_2\text{F}_2$ ) et d'autres composés ( $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$ ).

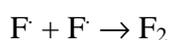
Dans le plasma, toutes les molécules conduisent à la formation de radicaux tels que :



HF peut être formé directement par la combinaison de deux radicaux  $\text{F}\cdot$  et  $\text{H}\cdot$  (dans le cas de plasma avec le  $\text{CH}_2\text{F}_2$ )



Mais d'autres molécules de Fluor peuvent être formées à partir des gaz de plasma comme le  $\text{F}_2$  :



Parmi les produits de gravure, le  $\text{SiF}_4$  volatil est obtenu à partir des matériaux contenant du Si (tels que le  $\text{SiOC}$  et le poly-Si). Ces molécules peuvent être sorbées par les matériaux low-k poreux  $\text{SiOC}$  et  $\text{SiCN}$  (porosité de 24 %) ou par la résine (résidu de résine) ou bien encore par les polymères conçus lors de la gravure, et peuvent ensuite être dégazées par les plaques dans l'atmosphère du FOUP. Après l'étape de nettoyage humide, tous les résidus (résidus de résine et polymères formés pendant la gravure) sur les plaques sont enlevés. De plus, nous pouvons supposer que le nettoyage humide présente une certaine efficacité vis-à-vis de matériaux poreux limitant leur dégazage. Par conséquent, l'étape de nettoyage humide n'est pas une source de contaminants ioniques.

Puis, le  $\text{F}_2$  et le  $\text{SiF}_4$  réagissent immédiatement avec de la vapeur d'eau pour former du HF (cf. les réactions 2.1 et 2.2). Ce mécanisme est confirmé par l'absence de composés volatils contenant du Si dans l'atmosphère du FOUP (cf. paragraphe 2.4.1)

### 2.4.3.2 Dans le cas des acides acétique et formique

L'origine de ces acides peut être liée à la dégradation de la résine pendant les procédés de fabrication agressifs tels que l'implantation, le retrait de la résine sous plasma, la gravure sèche... La résine est composée d'un polymère, de solvants et d'additifs. Un polymère typique d'une résine 193 nm est un polymère acrylate tel que le suivant :

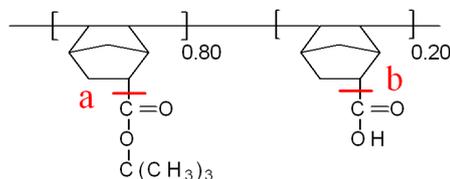


Figure 2.21 : Polymère typique d'une résine de photolithographie 193 nm

Dans les deux chaînes de procédés de fabrication étudiées, la résine est enlevée par un procédé utilisant un plasma avec de l'O<sub>2</sub> du N<sub>2</sub> ou du CO. Ces étapes conduisent à une oxydation de la résine qui produit du CO et du CO<sub>2</sub>. Une oxydation partielle du polymère peut donc entraîner la formation de petites molécules comme l'acide formique et l'acide acétique. En effet ces procédés sous plasma ainsi que l'énergie élevée de l'étape d'implantation peuvent couper des liaisons de la position a ou b d'une résine 193 nm typique (Fig. 2.21) libérant des groupes qui forment du CH<sub>3</sub>COOH et du HCOOH.

## 2.5 Mesures complémentaires : caractérisation des contaminants ioniques dégazés par des plaques dans les FOUPs

Dans le cadre de cette étude, quelques mesures bullage - IC ont également été effectuées dans des FOUPs en présence de plaques, à certaines étapes spécifiques, afin de déterminer les niveaux de contaminants dégazés par les plaques dans un FOUP. Seul un ordre de grandeur des concentrations mesurées sera donné car les données précises sont confidentielles.

### 2.5.1 Mesures bullage – IC dans les FOUPs en présence de plaques de deux briques technologiques étudiées

- **Cas de la brique des interconnexions en Cu**

En présence des plaques, après la gravure Via ou après la gravure Ligne du procédé de fabrication des interconnexions cuivre, les FOUPs présentent une atmosphère dont le niveau d'HF varie de quelques dizaines de ppbv à quelques centaines de ppbv. Ce niveau caractérise un dégazage très fort des plaques, qui dépend de l'étape étudiée et dépend du temps de stockage des plaques dans le FOUP. A ces étapes, l'acide acétique et l'acide formique

atteignent leur concentration maximale de l'ordre de plusieurs dizaines de ppbv. Nous constatons que la concentration en acides dans les FOUPs en présence des plaques est plus grande que celle dans les FOUPs après le retrait des plaques. Cette différence peut être expliquée par le fait que le dégazage des plaques est la source des contaminants. Quand les plaques sont retirées, la source de contamination est arrêtée.

▪ **Cas de la brique de l'implantation des dopants de type N ou P avant le dépôt espaceurs**

Les FOUPs en présence de plaques et après les étapes de retrait résine sous plasma avec  $\text{CF}_4$  ont été caractérisés. La concentration en HF varie de quelques centaines de ppbv jusqu'au ppmv. Les différences observées proviennent principalement de la quantité de  $\text{CF}_4$  utilisée durant l'étape et du temps de stockage des plaques après l'étape. Lors de cette étape l'acide acétique et l'acide formique ont aussi été identifiés mais en concentration plus faible que le HF (de quelques dizaines de ppbv à quelques centaines de ppbv). Nous avons également mesuré des FOUPs en présence de plaques après l'étape d'implantation présentée dans la Fig 2.3. L'atmosphère de ces FOUPs présente majoritairement du  $\text{CH}_3\text{COOH}$  et du  $\text{HCOOH}$  à des concentrations de quelques dizaines de ppbv. Ces résultats confirment que le retrait de la résine sous plasma avec  $\text{CF}_4$  et la gravure sèche sont les sources principales d'HF. L'implantation et le retrait résine sous plasma sont les sources d'acide acétique et d'acide formique dans les enchainements d'étapes étudiés.

Les résultats obtenus dans les FOUPs en présence des plaques nous permettent de confirmer la chaîne de contamination croisée dans le FOUP (cf. Fig. 2.4) : les contaminants sont dégazés par les plaques. Le taux de dégazage de ces contaminants peut être très élevé allant jusqu'au ppmv.

## **2.5.2 Dégazage de contaminants ioniques dans l'atmosphère du FOUP par les plaques après une gravure sèche $\text{Cl}_2/\text{HBr}$**

En complément des deux briques étudiées où les étapes de gravure ou de retrait de la résine sous plasma à base de gaz Fluorés ont été identifiées comme source de contamination par HF, nous avons voulu évaluer le dégazage des plaques après une gravure sèche sous plasma chloré et bromé ( $\text{Cl}_2/\text{HBr}$  plus précisément).

Pour cela, le suivi de la concentration des contaminants ioniques dans l'atmosphère du FOUP qui a stocké trois plaques après une gravure sèche utilisant du  $\text{Cl}_2$  et du  $\text{HBr}$  a été réalisé au Leti. Des mesures par bullage – IC ont été effectuées en fonction du temps de stockage des plaques. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau 2.2.

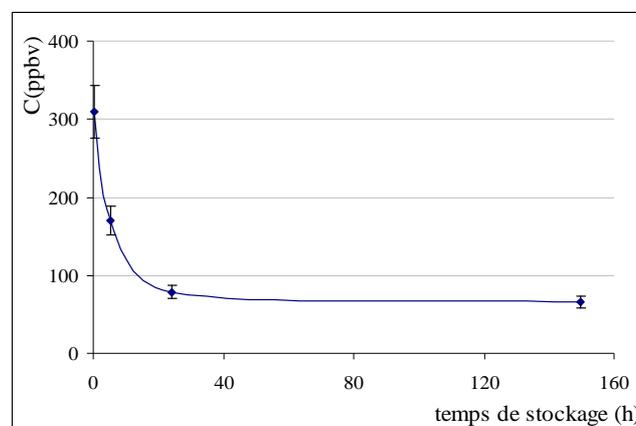
**Tableau 2.2 :** Concentration des acides dans l'atmosphère du FOUP en fonction du temps des plaques après la gravure sèche par le  $Cl_2$  et le HBr

Temps se stockage	Concentration dans l'atmosphère du FOUP (ppbv)			
	0,5h	5,5h	24h	149,5h
HF	1,0	<0,8	<0,8	1,6
CH <sub>3</sub> COOH	4,3	8,7	7,2	9,0
HCOOH	10	11,6	6,2	8,3
HCl	305	167	76	64
HBr	0,48	< 0,4	< 0,4	< 0,4

Des niveaux d'HCl très significatifs, de quelques centaines de ppbv ont été détectés, niveaux qui persistent même au bout de 6 jours. Nous avons également détecté, en faibles quantités, de l'HF et de l'HBr (quelques ppbv) ainsi que de l'acide acétique et formique (quelques ppbv).

Compte tenu de l'utilisation d'un plasma  $Cl_2/HBr$ , la présence de Cl était attendue et la relative absence de Br est à remarquer. Ces résultats démontrent que le FOUP rempli de plaques post gravure avec un plasma chloré est contaminé en HCl. L'HCl est probablement la source des défauts observés dans la littérature ( $AlCl_x$ ,  $CuCl_2$ ,  $Cu_xCl(OH)_y$ ) [19,23].

La Fig. 2.22 illustre la courbe de dégazage de l'HCl dans l'atmosphère du FOUP en fonction du temps de stockage des plaques. La courbe commence avec une concentration très forte qui caractérise un fort dégazage par des plaques après la gravure. Ensuite, la concentration de l'HCl diminue avec le temps, ce qui peut être expliqué par le fait que l'HCl est sorbé par des matériaux du FOUPs. Enfin, nous obtenons une concentration assez stable au bout d'environ 40 h de stockage des plaques, ce qui signifie qu'un équilibre de concentrations entre l'atmosphère et les matériaux du FOUP est établi. Ces résultats confirment que la gravure avec un plasma génère des contaminants ioniques qui sont dégazés par les plaques puis sorbés par les matériaux du FOUP.



**Figure 2.22 :** Concentration de l'HCl dans l'atmosphère du FOUP stockant trois plaques après l'étape de gravure sèche par  $Cl_2$ , HBr en fonction du temps d'exposition

## **2.6 Conclusions**

Au cours de cette étude, la caractérisation de la contamination moléculaire dans le FOUP a été réalisée tout au long de deux enchainements d'étapes de fabrication qui entraînent des défauts sur les plaques.

L'atmosphère du FOUP est contaminée par des composés organiques (quelques dizaines de ppbv). Ces contaminants peuvent être des produits dégazés par les polymères du FOUP ou des produits secondaires dégazés par les plaques lors de certaines étapes du procédé de fabrication (particulièrement les plaques avec une dégradation de la résine suite à une implantation, à une gravure sèche ou à un retrait de la résine sous plasma). Cependant, aucun lien clair n'est apparu entre ces contaminants et les défauts observés.

Pour la première fois, trois contaminants ioniques ont été clairement identifiés et quantifiés dans l'atmosphère du FOUP dans les conditions de production : HF, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH. Les niveaux de contaminants dans l'atmosphère du FOUP après le retrait des plaques sont significatifs et varient de quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv. Leur quantité en surface des parois internes du FOUP varie de quelques µg/FOUP à une trentaine de µg/FOUP.

Ces acides ont pour origine le dégazage des plaques, en sortie de certaines étapes de fabrication, lors de leur stockage dans le FOUP. Les procédés sources ont été identifiés :

- Les étapes de gravure sèche pour le procédé de fabrication des interconnexions Via et Ligne Cu,
- L'implantation et le retrait de résine sous plasma génèrent de l'acide acétique et de l'acide formique tandis que le retrait de résine sous plasma avec CF<sub>4</sub> génère de l'HF pour le procédé d'implantation des dopants de type N ou P avant le dépôt espaceurs.

Après l'étape de nettoyage humide, tous les résidus (résidus de résine et polymères formés pendant la gravure) sur les plaques sont enlevés. De plus nous pouvons supposer que le nettoyage humide est efficace et permet de limiter le dégazage des couches poreuses. Par conséquent, l'étape de nettoyage humide n'est pas une source de contaminants ioniques.

Les mécanismes de formation de l'HF, de l'acide acétique et de l'acide formique ont été proposés.

Des mesures complémentaires par bullage - IC ont également été effectuées dans des FOUPs en présence de plaques à certaines étapes spécifiques afin de déterminer le niveau de contaminants dégazés par les plaques dans un FOUP. Les résultats ont confirmé que les gravures sèches et le retrait résine sous plasma avec CF<sub>4</sub> génère des concentrations très élevées (quelque dizaines de ppbv au ppmv) d'HF tandis que l'implantation et le retrait résine sous plasma sont les sources d'acide acétique et d'acide formique.

L'HF apparaît comme le contaminant principal, responsable de la formation des cristaux  $TiF_x$ , de la corrosion du poly-Silicium et du silicium sur les plaques.

La formation de cristaux  $TiF_x$  intervient juste après l'étape de gravure ligne qui génère de l'HF dans l'atmosphère du FOUP. Par conséquent, dans ce cas de figure, la contamination entraînant le défaut est directe.

La corrosion du poly silicium et du silicium dépend du temps d'attente après le nettoyage humide, qui n'est pas une étape génératrice d'HF. Par conséquent il s'agit bien d'un cas de contamination croisée dans le FOUP.

Cette étude dresse pour la première fois un bilan de la nature et des niveaux de contaminants moléculaires dans des conditions industrielles réelles. Elle montre que les acides volatils sont des contaminants critiques.

L'atmosphère du FOUP est contaminée avec un niveau très fort en HCl en stockant les plaques après la gravure avec un plasma  $Cl_2/HBr$ . L'HCl pourrait être responsable de différents défauts observés dans la littérature tels que la corrosion des interconnexions métalliques en Al, en Cu, .... En se basant sur ces résultats, nous allons choisir l'HF et l'HCl pour l'étude des mécanismes de transport des acides gazeux dans les polymères constitutifs des FOUPs (chapitre 3). Les niveaux de contamination ionique déterminés dans cette étude nous permettront de définir une concentration d'acide qui sera utilisée dans les études expérimentales qui seront présentées dans les chapitres suivants : chapitre 3, chapitre 4 (l'évaluation des techniques de décontamination des FOUPs) et chapitre 5 (simulation de la contamination de l'HF des FOUPs).

Les données établies mettent aussi en évidence les challenges concernant le suivi en ligne des composés moléculaires volatils dans les FOUPs. En effet, il n'existe pas actuellement de technique industrielle (analyse «en-ligne» ou en continue) permettant de mesurer spécifiquement le HF dans les FOUPs au niveau du ppbv.

Enfin, ces résultats nous permettent de recommander quelques solutions préventives et curatives dans la chaîne de production, afin de réduire la concentration des contaminants moléculaires dans les FOUPs. En effet, différentes suggestions pour diminuer des défauts sur les plaques peuvent être proposées :

i) La mise en place de contraintes de temps plus agressives entre les étapes de fabrication critiques (contrainte de quelques heures). Cependant cette solution est difficile à implémenter dans un contexte de production (arrêt et maintenance des équipements...).

ii) La modification de l'étape de retrait de la résine en supprimant l'utilisation de  $CF_4$ . Cette solution a été adoptée en 2011 chez STMicroelectronics pour certaines étapes de fabrication mais ne peut pas être appliquée dans le cas de résine difficile à retirer. Cette solution a permis d'éradiquer les problèmes de corrosion du silicium et du poly silicium avant le dépôt espaceurs, second cas présenté dans cette étude.

iii) L'ajout d'une étape d'échange de FOUP où les plaques seront placées dans un FOUP propre après les étapes contaminantes. Cependant cette solution n'est pas efficace si les plaques continuent à dégazer dans le nouveau FOUP, donc si le changement de FOUP a lieu à un temps court après l'étape responsable de la contamination dans le FOUP.

iv) L'ajout d'une étape de mise sous vide de l'atmosphère des FOUPs pour faire désorber les plaques, suivie d'une remontée à la pression atmosphérique en injectant de l'azote. Cette solution a été implémentée après certaines étapes de fabrication contaminantes, notamment après l'étape de gravure ligne. L'effet cumulatif de désorption des plaques et la diminution de l'hygrométrie dans le FOUP a permis de s'affranchir de la croissance de cristaux  $TiF_x$ .

## Bibliographie du chapitre 2 :

- [1] O. Bonnaud, Technologie Microelectronique du Silicium aux Circuits Integres, *Ellipses Marketing*, 2008.
- [2] L.E. Kortobi-Desvoivres, Gravure de la grille en silicium pour les filières CMOS sub-0,1  $\mu\text{m}$ , *Thèse*, Novembre 2000.
- [3] P. Voisin, Lithographie de nouvelle génération par nanoimpression assistée par UV : étude et développement de matériaux et procédés pour l'application microélectronique, *Thèse*, Novembre 2007.
- [4] A. Lagha, L. Broussous, D. Pepper, C. Maurice, N. Cabuil, A. Le Gouil, C. Trouiller, A. Margain, R. Pantel, M. Hopstaken, M. Darnon and D. Lévy, Comprehensive study on MetalFluoride Crystals issues with Trench First Hard Mask Backend architecture, *Proceeding of Sematech 2007 SPCC*, Austin, USA, 2007.
- [5] T. Kamoshima, Y. Fujii, T. Noguchi, T. Saeki, Y. Takata, H. Ochi, and A. Koiwa, "Controlling Ambient Gas in Slot-to-Slot Space Inside FOUP to Suppress Cu-Loss After Dual Damascene Patterning," *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions*, vol. 21, no. 4, pp. 573–577, Nov. 2008.
- [6] B. Biennan, K. S. Lam, P. Beckage, and B. Hance, "Clean room Airborne Molecular Contamination (AMC) on damascene Cu interconnects," in *Semiconductor Manufacturing, International Symposium on ISSM 2007*, pp. 1–5, 2007.
- [7] H. Fontaine, S. Cetre, M. Veillerot, and A. Danel, "Study of the Volatile Organic Contaminants Absorption and their Reversible Outgassing by FOUPs," *Solid State Phenomena*, vol. 145–146, pp. 143–146, 2009.
- [8] H. Fontaine and M. Veillerot, "Plastic Containers Contamination by Volatile Acids: Accumulation, Release and Transfer to Cu-Surfaces during Wafers Storage," *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 251–254, 2008.
- [9] H. Borsdorf and G. A. Eiceman, "Ion Mobility Spectrometry: Principles and Applications," *Applied Spectroscopy Reviews*, vol. 41, no. 4, pp. 323–375, 2006.
- [10] Alcatel Lucent Japan, A new version of the AMC (Airborne Molecular Contamination in FOUP) analyser has been developed, *Japanese semiconductor newspaper*, May 28, 2008.
- [11] Adixen, Fiche technique : In-line FOUP monitoring APA 302.
- [12] E. Caudron, D. Pradeau, Chromatographie ionique minérale, *Techniques de l'Ingénieur*, P1450, pp. 3-10.
- [13] B. Welz and M. Sperling, "Frontmatter," in *Atomic Absorption Spectrometry, Edition Wiley-VCH Verlag GmbH*, 2007.
- [14] J. Tranchant, Chromatographie en phase gazeuse, *Techniques de l'Ingénieur*, PE 1 485, pp. 2-27.

- [15] G. Bouchoux and M. Sablier, Spectrométrie de masse : Principe et appareillage, *Techniques de l'Ingénieur*, P 2 645, pp. 2-31.
- [16] H. Fontaine, S. Cetre, G. Demenet, and F. Piallat, "Study of the molecular contaminants deposition on Cr, MoSi and SiO<sub>2</sub> surfaces representative of photomasks layers", *Proceedings of SPIE*, 2010.
- [17] M.-O. Delcourt, N. Bois, and F. Chouaib, Equilibres chimiques en solution. *De Boeck Supérieur*, 2000.
- [18] N. V. van Veiligheidstechnici and V. van de N. C. Industrie, Handling chemicals safely 1980. Dutch Association of Safety Experts: Dutch Chemical Industry Association, *Dutch Safety Institute*, 1980.
- [19] H. Fontaine, M. Veillerot, and A. Danel, "Deposition Behavior of Volatile Acidic Contaminants on Metallic Interconnect Surfaces," *Solid State Phenomena*, vol. 103–104, pp. 365–368, 2005.
- [20] M. Veillerot, H. Fontaine, S. Cetre, F. Tardif., A method for airborne organic contamination concentration determination inside wafers containers. *Proceedings of MIMS*, Santa Clara, 2003.
- [21] H. Small, T. S. Stevens and W; C. Bauman, "Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection", *Analysis Chemistry*, vol. 47, pp. 1801-09, 1975.
- [22] Patrick J. Smith and Patricia M. Lindley, Analysis of Organic Contamination in Semiconductor Processing, *Proceedings of AIP Conference*, 1998.
- [23] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, O. Joubert, Investigations on HCl contaminated Cu 200 mm wafers using Parallel Angle Resolved XPS, *Microelectronic Engineering*, vol. 86, pp. 1013–1016, 2009.

# CHAPITRE 3 : CARACTERISATION DES MECANISMES DE TRANSPORT DES ACIDES GAZEUX DANS LES POLYMERES CONSTITUTIFS DES FOUPS

Introduction .....	77
3.1 Théorie sur le transport des molécules gazeuses dans les matériaux polymères .....	77
3.1.1 Coefficients de transport .....	77
3.1.2 Les différents modes de sorption .....	81
3.1.3 Paramètres influençant le transport des molécules dans un polymère .....	83
3.1.3.1 Influence de la température .....	83
3.1.3.2 Influence de la pression totale .....	84
3.1.3.3 Influence de la concentration .....	84
3.1.3.4 Influence du taux d'humidité relative .....	85
3.1.3.5 Influence de la nature du gaz .....	85
3.1.3.6 Influence de la structure du polymère .....	86
3.1.3.7 Influence des interactions entre le polymère et le gaz .....	86
3.1.4 Méthode de détermination des coefficients de transport des gaz dans une membrane polymère .....	86
3.1.4.1 Méthode du temps-retard .....	87
3.1.4.2 Méthode de la cinétique de sorption .....	89
3.1.4.3 Comparaison des deux méthodes et choix .....	93
3.2 Présentation et caractérisation des matériaux constitutifs des FOUPs et des matériaux étudiés .....	94
3.2.1 Présentation des matériaux constitutifs des FOUPs .....	94
3.2.2 Analyse de la nature des polymères constitutifs du FOUP .....	95
3.2.2.1 Détermination de la structure du COP du FOUP par <sup>13</sup> C-RMN .....	95
3.2.2.2 Analyse et comparaison de la structure des polymères modèles et des polymères du FOUP par ATR .....	96
3.2.3 Densité des polymères .....	98
3.2.4 Propriétés thermiques .....	99

3.2.5 Propriétés de surface .....	100
3.2.5.1 Observation MEB .....	100
3.2.5.2 Mesure de la rugosité.....	101
3.2.6 Conclusions sur la caractérisation des matériaux.....	102
3.3 Méthodologie expérimentale mise en œuvre : méthode de la cinétique de sorption .....	103
3.3.1 Contamination volontaire des films polymères.....	103
3.3.2 Technique d'analyse.....	105
3.4 Cinétiques de sorption et détermination des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et HCl gazeux dans les polymères des FOUPs .....	106
3.4.1 Détermination des coefficients de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl à 160ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs .....	106
3.4.1.1 Cinétiques de sorption et validation de la méthodologie expérimentale.....	106
3.4.1.2 Coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ ).....	110
3.4.2 Effet de l'épaisseur et de la rugosité du polymère sur la sorption de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv .....	114
3.4.2.1 Cinétiques de sorption et les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans le PC et le PEEK de différentes épaisseurs.....	114
3.4.2.2 Impact de la rugosité du polymère sur la sorption.....	117
3.4.3 Etude de la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air .....	123
3.4.3.1 Concentration d'acides en surface et à saturation du polymère en fonction de la concentration dans l'air .....	124
3.4.3.2 Evolution des coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ ) en fonction de la concentration dans l'air .....	126
3.5 Conclusion s et perspectives .....	128

## Introduction

Les phénomènes de sorption et de dégazage des contaminants moléculaires dans les FOUPs sont gouvernés par les mécanismes de transport des molécules gazeuses dans les polymères [1], [2]. Selon les résultats du chapitre 2, le principal contaminant moléculaire des FOUPs qui peut créer des défauts sur les plaques de silicium (croissance de cristaux  $TiF_x$ , corrosion du silicium) à différentes étapes des procédés de fabrication des circuits intégrés, est l'HF. De plus, HF et HCl peuvent entraîner, lors de certaines étapes technologiques, la corrosion de lignes métalliques [3,4]. Ce chapitre vise à déterminer les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité des acides gazeux (HF, HCl) dans les principaux polymères constitutifs des FOUPs (PC, PEEK, PEI, COP). Ces résultats, nous permettront d'une part, de mieux comprendre les mécanismes de contamination moléculaire des FOUPs, et d'autre part, ces coefficients pourront être utilisés dans la simulation numérique appliquée à des conditions industrielles (chapitre 5). Les applications visées sont la quantification des contaminants sorbés et dégazés par le FOUP, le développement et l'optimisation des conditions de méthodes de nettoyage du FOUP.

La première partie de ce chapitre présente, préalablement à l'étude proprement dite, une synthèse bibliographique sur la théorie du transport des molécules gazeuses dans les matériaux polymères.

La deuxième partie est consacrée à la présentation et à la caractérisation des polymères mis en œuvre dans les FOUPs ainsi qu'à celles des polymères modèles étudiés.

Enfin dans la troisième partie, après la description de la méthodologie expérimentale mise en œuvre, ce chapitre présente l'ensemble des cinétiques de sorption et les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl gazeux dans les polymères constitutifs des FOUPs.

Ce chapitre se termine par les conclusions et perspectives de notre étude.

## 3.1 Théorie sur le transport des molécules gazeuses dans les matériaux polymères

### 3.1.1 Coefficients de transport

Le phénomène de transfert d'un gaz, également appelé pénétrant, à travers un film polymère peut être décomposé classiquement en trois étapes [5–7] (cf. Fig. 3.1) :

- adsorption à l'interface amont,
- diffusion dans la membrane,
- désorption à l'interface aval.

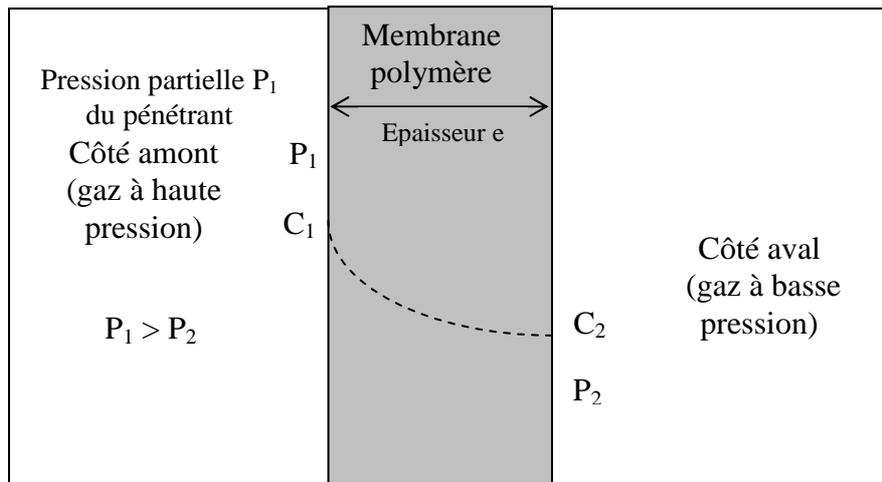


Figure 3.1 : Schéma de principe du transfert d'un gaz dans une membrane polymère.

Ces trois étapes amènent à définir les différents phénomènes mis en jeu :

- L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules gazeuses se fixent sur une surface solide.
- L'absorption est la pénétration des molécules gazeuses à l'intérieur de la matrice de polymère.
- La désorption est la transformation inverse de la sorption, par laquelle les molécules sorbées se détachent du matériau.
- Le terme sorption regroupe l'ensemble des phénomènes d'adsorption, d'absorption et de piégeage des molécules dans les microvides du polymère [6,7].

Les trois paramètres utilisés pour définir le transport des gaz sont les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité.

#### ▪ Le coefficient de diffusion $D$

La diffusion est le processus par lequel une molécule va traverser une phase polymère par une succession de mouvements aléatoires. C'est une grandeur dynamique qui reflète la mobilité de la molécule au sein du polymère.

Considérons une membrane de polymère d'épaisseur  $l$ , de surface  $A$  en contact avec le fluide. Si  $Q$  est la quantité de pénétrant passant au travers de la membrane au cours du temps  $t$ , nous pouvons définir le flux  $J$  de fluide passant au travers de la membrane par unité de temps et de surface par la relation:

$$J = \frac{Q}{At} \quad (3.1)$$

La première loi de Fick [6] établit, en régime permanent, une dépendance linéaire entre le flux et le gradient de concentration entre deux côtés de la membrane :

$$J = -D\nabla C \quad (3.2)$$

où :  $D$  est le coefficient de diffusion en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

$C$  est la concentration du pénétrant dans le polymère en  $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3}$  où (STP) désigne les conditions Standard de Température et de Pression pour le gaz, soit 298 K et 1 atm.

Le signe négatif indique que le flux est dirigé des zones de concentrations élevées vers celles de concentrations plus faibles.

La première loi de Fick s'applique à l'état stationnaire quand la concentration ne varie pas avec le temps et que le flux est constant.

En régime transitoire, la concentration du pénétrant diffusant est fonction du temps et de la position dans la membrane. La quantité de gaz retenue dans un volume unitaire est alors égale à l'accroissement de la concentration en fonction du temps. C'est la deuxième loi de Fick [6] qui s'écrit, dans le cas unidimensionnel ( $x$ ) :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = -\frac{\partial J_x}{\partial x} = \frac{\partial D}{\partial x} \frac{\partial C}{\partial x} + D(C) \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.3)$$

où :  $C(x,t)$  est la concentration locale du pénétrant à une position  $x$  précise dans l'épaisseur de la membrane et à un instant  $t$ .

Cette équation différentielle est intégrable à l'aide des conditions initiales et des conditions aux limites, et sa solution donne le profil de concentration dans la membrane. Pour de nombreux systèmes pénétrant-polymère, et dans des conditions définies, le coefficient de diffusion  $D$  peut être considéré comme constant dans toute l'épaisseur de la membrane, l'équation précédente devient alors [7] :

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3.4)$$

La nature des interactions polymère-soluté est prépondérante dans la cinétique des phénomènes de transport au sein d'une matrice polymère. L'état du polymère permet de distinguer trois types de régime [7–10]:

- la diffusion fickienne : la vitesse de diffusion est très lente par rapport à la vitesse de relaxation du polymère. Le régime stationnaire est plus vite établi que dans les cas ci-dessous.
- la diffusion non-fickienne correspond à une vitesse de diffusion très rapide par rapport aux cinétiques de relaxation du polymère. Une forte dépendance aux cinétiques de gonflement de la matrice est à considérer dans les phénomènes d'absorption.
- la diffusion anormale où les vitesses de diffusion et de relaxation des chaînes de polymères sont comparables. La diffusion est alors fortement affectée par les microvides présents au sein de la matrice et par la structure géométrique du polymère.

▪ **La solubilité  $S$**

La solubilité est une propriété thermodynamique décrivant la concentration des molécules dissoutes en équilibre avec la phase gazeuse [7], [10].

A une température donnée, la concentration du gaz dissous dans le polymère est reliée à sa pression partielle  $p$  par la relation:

$$C = S(C)p \quad (3.5)$$

$S$  est le coefficient de solubilité. Il peut être une fonction de la concentration du gaz dans le polymère  $C$  ou de sa pression partielle  $p$ . Pour une pression inférieure à 100 atm et pour un gaz idéal, le coefficient de solubilité est déterminé par la loi de Henry [7]:

$$S = \frac{C_{\infty}}{p} \quad (3.6)$$

où :  $C_{\infty}$  est la concentration du gaz sorbé en équilibre ou à saturation

$S$  est la solubilité

$p$  est la pression partielle du gaz

De manière courante, la concentration est exprimée en  $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-3}$  (polymère). Pour un gaz idéal, la pression partielle du pénétrant est en Pa. Par conséquent, la solubilité sera exprimée en  $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$ .

▪ **La perméabilité  $P_e$**

La perméabilité d'un matériau caractérise sa capacité à se laisser traverser par un pénétrant.

La grandeur qui représente ce phénomène est notée  $P_e$ . Elle est le produit de la solubilité  $S$  et de la diffusion  $D$  [6].

$$P_e = DS \quad (3.7)$$

où :  $D$  est le coefficient de diffusion en  $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$

$S$  est la solubilité en  $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{Pa}^{-1}$

$P_e$  est la perméabilité en  $\text{m}^3(\text{STP})\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$

Selon les matériaux et les molécules gazeuses étudiés, les perméabilités peuvent être gouvernées soit par la mobilité soit par la solubilité. On note que dans le cas des polymères denses, la perméabilité est gouvernée par la vitesse de diffusion, tandis que dans les élastomères, c'est au contraire la solubilité de la molécule gazeuse dans le matériau membranaire qui prévaut.

### 3.1.2 Les différents modes de sorption

La sorption d'un gaz dans une matrice polymère peut se faire selon différents modes, pouvant parfois être simultanés. La proportion de chacun d'entre eux varie en fonction de la température, de la concentration, de l'état de gonflement de la matrice polymère et du temps. Les phénomènes de sorption étant gouvernés par la thermodynamique du système polymère-pénétrant, et en particulier de la nature et de l'intensité des forces mises en jeu, nous distinguons donc plusieurs modes de sorption selon la prédominance des interactions mises en jeu dans le système : Henry, Langmuir, Dual-mode, Flory-Huggins et BET (Brunauer, Emmett, Teller) (cf. Fig. 3.2). Le tableau 3.1 présente une synthèse de tous ces modes et leurs interactions prépondérantes associées.

Tableau 3.1 : Les différents modes de sorption et leurs interactions associées

Mode de sorption	Interaction prépondérante
Henry	Polymère - Polymère
Langmuir	Polymère - Gaz
Dual-mode	Combinaison Henry et Langmuir
Flory-Huggins	Gaz - Gaz
BET	Combinaison de Langmuir et Flory-Huggins

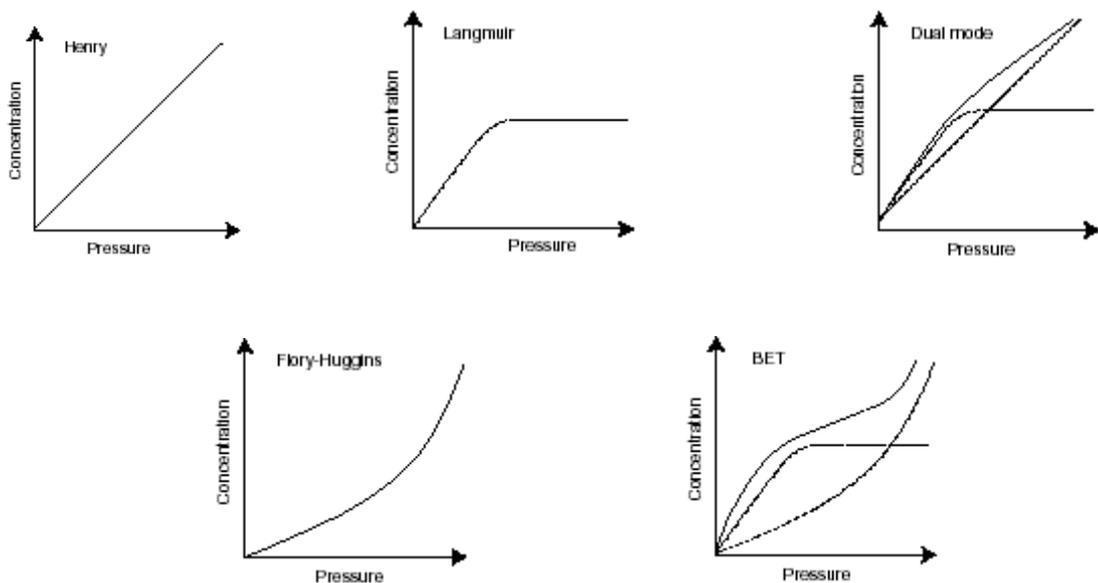


Figure 3.2 : Courbes concentration vs pression vapeur pour les différents modes de sorption

▪ **Le mode de Henry** [11], [12]

Le gaz est considéré comme idéal et la concentration du gaz est linéairement dépendante de sa pression partielle :

$$C_D = H_0 p \quad (3.8)$$

La constante  $H_0$  est donc la solubilité du gaz dans le polymère. A basse pression (inférieure à 100 atm) les interactions gaz-gaz et les interactions gaz-polymère sont faibles par rapport aux interactions polymère-polymère.

▪ **Le mode de Langmuir**[11–13]

Les interactions prépondérantes sont les interactions gaz-polymère. Les molécules de gaz se placent dans des sites privilégiés de la matrice. Une fois ces sites remplis, seule une faible quantité de molécules de gaz peut se solubiliser dans la matrice. La concentration est donnée par la relation :

$$C_H = \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3.9)$$

où :  $C'_H$  et  $b$  sont respectivement les constantes de saturation et d'affinité des sites.

Pour les faibles pressions partielles  $p$ , Langmuir suit Henry.

▪ **Le mode Dual-mode** [11–15]

Ce mode suppose l'existence de deux populations de molécules de gaz. Il combine les deux modes décrits précédemment et est valable quelque soit la pression, en l'absence d'interactions fortes entre le pénétrant et le polymère. Il a été introduit pour décrire la sorption de gaz dans des polymères vitreux.

$$C = C_D + C_H = k_D p + \frac{C'_H b p}{1 + b p} \quad (3.10)$$

▪ **Le mode de Flory-Huggins** [16]

Dans ce mode, les interactions gaz-gaz sont fortes par rapport aux interactions gaz-polymère. La solubilité augmente avec la pression. Deux interprétations permettent d'expliquer ce comportement : soit le polymère est plastifié par le gaz solubilisé, ce qui éloigne les chaînes les unes des autres et crée des vides où se solubilisent les molécules de gaz, soit des agrégats de gaz se forment au sein de la matrice (agrégats d'eau dans un polymère hydrophobe par exemple). L'activité du pénétrant est donnée par la relation :

$$\ln \alpha = \ln \phi_1 + (1 - \phi_1) + \chi(1 - \phi_1)^2 \quad (3.11)$$

où :  $\alpha$  est l'activité thermodynamique du pénétrant

$\Phi_1$  est la fraction volumique du pénétrant dans le polymère

$\chi$  est le paramètre enthalpique d'interaction gaz-polymère

▪ **Le mode BET** [13]

Ce mode est la combinaison du mode de Langmuir et de celui de Flory-Huggins. En pratique, ce mode représente la sorption de l'eau dans un polymère très hydrophile. Les

molécules d'eau remplissent tout d'abord rapidement les sites spécifiques (groupes polaires) de la matrice polymère, puis des clusters se forment au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration.

### 3.1.3 Paramètres influençant le transport des molécules dans un polymère

#### 3.1.3.1 Influence de la température

A pression totale fixée, les coefficients de transports ( $D$ ,  $S$ ,  $P_e$ ) dépendent de la température suivant une relation de type Arrhenius [1], [7], [17], [18]:

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{R \times T}\right) \quad (3.12)$$

$$S(T) = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_S}{R \times T}\right) \quad (3.13)$$

$$P(T) = P_0 \exp\left(\frac{-E_P}{R \times T}\right) \quad (3.14)$$

où :  $E_D$  et  $E_P$  sont les énergies d'activation de la diffusion et de la perméabilité en  $\text{J.mol}^{-1}$

$\Delta H_S$  est l'enthalpie molaire de solubilisation du gaz dans la matrice polymère en  $\text{J.mol}^{-1}$

$T$  est la température en K

$R$  est la constante de gaz parfait =  $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$

Nous avons :

$$E_P = E_D + \Delta H_S \quad (3.15)$$

Le signe et l'amplitude de  $E_P$  dépendent des signes et des valeurs relatives de  $E_D$  et  $\Delta H_S$ . Comme la diffusion augmente toujours avec la température,  $E_D$  est toujours positive. A l'inverse,  $\Delta H_S$  dépend de la nature des interactions gaz – polymère [19]. Nous pouvons décomposer la solubilisation en deux étapes : la condensation de la phase gazeuse en phase liquide et le mélange du gaz condensé avec le polymère. Nous introduisons alors l'enthalpie molaire de condensation  $\Delta H_{cond}$  et l'enthalpie molaire partielle de mélange  $\Delta H_{H1}$  [16], [20] telles que :

$$\Delta H_S = \Delta H_{cond} + \Delta H_{H1} \quad (3.16)$$

Pour des gaz  $\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ , l'enthalpie de condensation étant très faible, voire inexistante,  $\Delta H_S$  dépend alors de la valeur de l'enthalpie de mélange  $\Delta H_{H1}$  [17]. Le processus de mélange étant plutôt endothermique (sauf interactions fortes entre le soluté et le polymère),  $\Delta H_{H1}$  est positive

et donc la solubilité, et la perméabilité, augmentent avec la température d'après les équations (3.13) et (3.14).

Pour des gaz plus condensables et des vapeurs, comme CO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S ou les hydrocarbures (hormis le méthane), l'enthalpie de condensation  $\Delta H_{cond}$  est très importante et devient prépondérante sur l'enthalpie de mélange. La condensation est exothermique et  $\Delta H_{cond}$  ainsi que  $\Delta H_s$  sont négatives. La solubilité diminue donc avec l'augmentation de la température [16], [21]. L'énergie d'activation de la perméation dépend des valeurs relatives de  $E_D$  et  $\Delta H_s$ , si bien que lorsque la température augmente, la perméabilité peut augmenter, diminuer ou varier très faiblement en fonction de la nature du couple gaz - polymère.

### 3.1.3.2 Influence de la pression totale

La perméabilité peut être indépendante ou varier différemment avec la pression en fonction du type de molécules gazeuses et de la nature du polymère. En effet, pour des vapeurs organiques ou pour des gaz très solubles comme le CO<sub>2</sub>,  $P_e$  augmente tandis qu'elle diminue pour des gaz peu solubles tels que He, H<sub>2</sub> [17], [22].

Le coefficient de diffusion est, quant à lui, affecté par deux phénomènes opposés. Sous l'effet de la pression, la matrice a tendance à se resserrer et combler les espaces libres où les molécules de gaz peuvent se déplacer. Mais la pression fait aussi augmenter la concentration en molécules, ce qui peut plastifier le polymère et faire augmenter le volume libre [23]. Naito et al. [23] propose la relation suivante pour décrire le coefficient de diffusion (dans les élastomères) :

$$D(P, C) = D_0 \exp(\beta P + \alpha C) \quad (3.17)$$

où :  $D_0$  est le coefficient de diffusion quand  $P \rightarrow 0$  et  $C \rightarrow 0$

$\beta$  est un terme négatif qui représente la densification de la matrice polymère sous l'effet de la pression

$\alpha$  représente le terme d'accroissement de la concentration par la plastification du polymère

$P$  est la pression totale

Généralement, pour des faibles pressions, inférieures à 100 atm, la solubilité ne dépend pas de la pression appliquée sur la membrane [17], [18]. Cependant, à des pressions plus importantes, des déviations peuvent être observées, dues à la non-idéalité du gaz.

### 3.1.3.3 Influence de la concentration

La loi de Henry s'applique pour les systèmes dans lesquels la concentration du gaz sorbé est faible. Dans ce cas, le coefficient de diffusion peut dépendre de la concentration du gaz sorbé dans le polymère suivant un modèle linéaire ou exponentiel [7], [12]:

$$D(C) = D_0(1 + \beta C) \quad (3.18)$$

ou 
$$D(C) = D_0 \exp(\beta C) \quad (3.19)$$

où:  $\beta$  est un paramètre de plastification dépendant de la température

$D_0$  est le coefficient de diffusion quand la concentration tend vers 0

Lorsque la loi de Henry ne peut plus être appliquée, en raison notamment de fortes interactions entre le gaz et le polymère, les expressions suivantes sont proposées pour la solubilité et pour le coefficient de diffusion [12] :

$$S(C) = S_0 \exp(\alpha C) \quad (3.20)$$

où:  $S_0$  est la solubilité limite quand la concentration tend vers 0

$\alpha$  est une constante relative aux interactions pénétrant – polymère

$$D(C) = D_0 \exp\left(\frac{\beta C}{1 + \alpha C}\right) \quad (3.21)$$

V. Saxena et autres ont par exemple montré que  $D$  de l'acétone dans l'éthyle cellulose augmentait avec la concentration [24].

#### 3.1.3.4 Influence du taux d'humidité relative

L'influence de l'humidité relative est essentiellement étudiée dans la sorption de l'eau dans les polymères. Le niveau de saturation en eau dans le polymère,  $M_s$ , est fonction du degré d'humidité du milieu (HR%). Plus l'humidité est élevée, plus  $M_s$  est importante [25]. Loos et al. [26] propose la relation suivante pour décrire la variation de  $M_s$  en fonction de RH% pour trois matériaux composites différents :

$$M_s = a.(RH \%)^b \quad (3.22)$$

où :  $a$  et  $b$  sont des constantes

De nombreux autres auteurs retrouvent cette dépendance dans leurs travaux [27–29].

Cependant, le taux d'humidité n'a pas d'influence sur la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans le polymère [28].

#### 3.1.3.5 Influence de la nature du gaz

La nature et la taille du gaz sont des paramètres qui jouent un rôle important dans la diffusion des gaz dans le polymère. La taille du gaz est directement liée à l'énergie d'activation de diffusion,  $E_D$ .  $E_D$  représente l'énergie nécessaire pour séparer des chaînes polymères et permettre la migration du gaz. De grandes molécules demandent donc un grand espace pour diffuser, et  $E_D$  sera donc plus élevée. Par conséquent, le coefficient de diffusion diminue avec la taille des molécules [18], [30–32].

Dans le cas d'absence d'interactions spécifiques entre le gaz et le polymère, la solubilité augmente avec la taille de la molécule gazeuse en raison de l'augmentation de la température d'ébullition [10], [17], [18].

### 3.1.3.6 Influence de la structure du polymère

La relation entre la structure chimique et les propriétés de perméation n'est pas simple. Parfois, un petit changement dans la structure chimique du polymère affecte énormément les propriétés de transport des gaz. Les coefficients de diffusion et de solubilité sont liés au volume libre du polymère. Plus le volume libre du polymère est grand, plus les coefficients de diffusion et de solubilité sont élevés [33], [34]. D'autres études montrent que des paramètres de transport de gaz sont influencés par la mobilité des chaînes (rigide ou flexible), par la distance entre les chaînes et par les interactions entre les chaînes [33], [35]. Le transport de gaz dépend également du taux de cristallinité du polymère [18]. Le gaz n'est solubilisé que dans la phase amorphe du polymère. Crank et Park ont montré l'effet de la température de transition vitreuse  $T_g$  sur l'énergie d'activation de diffusion  $E_D$ . Généralement, dans la même famille de polymère, quand  $T_g$  augmente,  $E_D$  augmente et  $D$  diminue [1].

### 3.1.3.7 Influence des interactions entre le polymère et le gaz

L'intensité des interactions entre un polymère et un gaz dépend de leurs structures chimiques et de la nature du gaz [1]. Des gaz polaires comme la vapeur d'eau peuvent avoir des interactions avec des fonctions polaires du polymère : liaison hydrogène avec des fonctions C=O, -NH... par exemple [36], [37]. Le gaz peut produire la réticulation des polymères comportant des doubles liaisons ou des groupements réactifs n'ayant pas été polymérisés. Il peut également réagir au niveau des groupements latéraux par substitution par exemple d'un groupement sur un autre [1], [36].

## 3.1.4 Méthode de détermination des coefficients de transport des gaz dans une membrane polymère

La détermination des coefficients de perméabilité, diffusion et solubilité peut se faire par différentes techniques expérimentales. Les deux principales méthodes sont présentées et discutées ci-après. Il s'agit de la méthode du time-lag ou du temps-retard d'une part et la méthode de « la cinétique de sorption » d'autre part. La première méthode permet d'accéder directement au coefficient de diffusion et à la perméabilité. La deuxième méthode quant à elle donne accès à la solubilité et au coefficient de diffusion, le troisième coefficient étant déduit des deux premiers.

### 3.1.4.1 Méthode du temps-retard

Un schéma du dispositif expérimental de la méthode de perméation est présenté en Fig. 3.3.

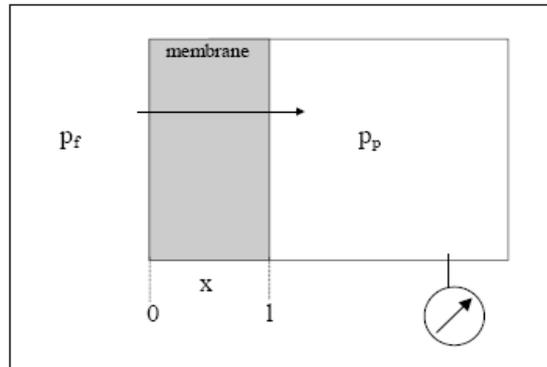


Figure 3.3 : Schéma de principe de la méthodologie de perméation ( $p_f > p_p$ )

Le principe de la méthode est le suivant : Une pression  $p_f$  d'un gaz est appliquée sur une des faces d'une membrane polymère d'épaisseur  $l$  et de surface  $A$  placée dans un volume fermé. A  $t = 0$ , la pression amont augmente de 0 à  $p_f$ , cette pression étant alors maintenue constante au cours de l'expérience. Comme le gaz traverse la membrane, en raison du gradient de concentration, la pression  $p_p$  mesurée du côté aval de celle-ci augmente jusqu'à atteindre la pression amont.

La mesure de l'augmentation de la pression  $p_p$  au cours du temps, dans ce volume fermé côté aval de la membrane, permet de calculer la quantité de gaz diffusant  $Q(t)$  qui traverse la membrane de polymère.

La méthode du temps - retard est basée sur les conditions initiales et les conditions aux limites suivantes :

$$- t < 0 \quad \leq x \leq l \quad C = 0 \quad (3.23)$$

$$- t \geq 0 \quad x = 0 \quad C = C_1 = \text{constante} \quad (3.24)$$

$$- t \leq 0 \quad x = l \quad C = 0 \quad (3.25)$$

où :  $C_1$  est la concentration de gaz en amont

$t$  est le temps d'exposition de la membrane de polymère

$x$  est l'épaisseur de la membrane

La diffusion d'un gaz à travers une membrane polymère est gouvernée par la première et la deuxième loi de Fick (cf. des équations 3.2 et 3.4).

La quantité  $Q(t)$  de gaz ayant traversée la membrane pendant le temps  $t$  est [38], [39] :

$$Q(t) = A \int_0^l (J)_{x=l} dt \quad (3.26)$$

La solution de l'équation de la deuxième loi de Fick dans les conditions initiales et les conditions aux limites (3.23 - 3.25) est ensuite introduite dans l'équation (3.26). Nous obtenons alors [38], [39] :

$$\frac{Q(t)}{C_1 l} = \frac{Dt}{l^2} - \frac{1}{6} - \frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (3.27)$$

La courbe  $Q(t)$  en fonction du temps est représentée Fig. 3.4.

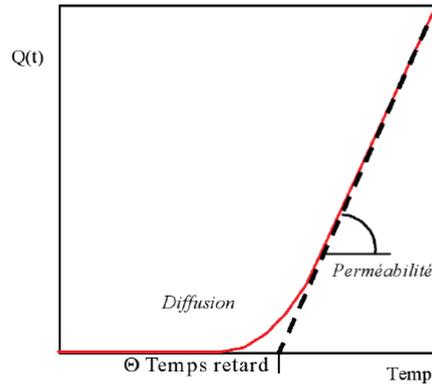


Figure 3.4 : La courbe théorique de la méthode du time lag

Aux temps longs, le terme  $\frac{2}{\pi^2} \sum_1^{\infty} \frac{(-1)^n}{n^2} \exp\left(\frac{-Dn^2 \pi^2 t}{l^2}\right)$  tend vers zéro et l'expression devient :

$$Q(t) = \frac{DC_1}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (3.28)$$

$Q(t)$  dépend linéairement du temps. La droite à une pente égale à  $(DC_1/l)$  et coupe l'axe des abscisses à :

$$t = \Theta = \frac{l^2}{6D} \quad (3.29)$$

$\Theta$  est appelé le « temps retard ». Le coefficient de diffusion se déduit de la mesure de  $\Theta$ .

Dans le cas où le coefficient de diffusion dépend de la concentration du gaz, il est possible, avec quelques limitations, d'approximer la valeur de D par la relation suivante :

$$\frac{1}{6} \leq \frac{\Theta D}{l^2} \leq \frac{1}{2} \quad (3.30)$$

En régime permanent et tant que la loi de Henry est applicable :

$$C_1 = k_D p_f = S p_f \quad (3.31)$$

A partir des équations (3.28) et (3.31), nous obtenons :

$$Q(t) = \frac{P_e P_f}{l} \left( t - \frac{l^2}{6D} \right) \quad (3.32)$$

La pente de la courbe  $Q(t)$  en fonction du temps (Fig. 3.4) est donc égale à :

$$pente = \frac{P_e P_f}{l} \quad (3.33)$$

et

$$P_e = \frac{pente * l}{P_f} \quad (3.34)$$

Enfin, la solubilité se déduit en faisant le rapport de  $P_e$  et de  $D$  :

$$S = \frac{P_e}{D} \quad (3.35)$$

### 3.1.4.2 Méthode de la cinétique de sorption

Dans cette méthode, un film ou une membrane polymère est exposé à une atmosphère à  $P$  ou  $C$  du gaz pénétrant fixée. La quantité de gaz sorbé dans l'échantillon,  $Mt$ , est mesurée régulièrement afin de tracer son évolution au cours du temps.

Nous considérons que la matrice polymère est isotrope et que la diffusion est unidirectionnelle (suivant la direction  $x$  d'après le schéma de la Fig. 3.5) et que celle opérant suivant les deux autres directions est négligeable. Ces effets peuvent être négligés à condition que le rapport épaisseur  $l$  sur la largeur  $w$  soit tel que  $l/w < 1/100$  [28].

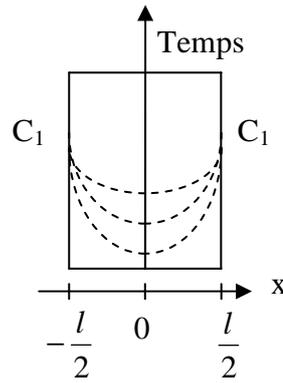
Dans ces conditions, le modèle considéré pour gouverner la sorption du pénétrant dans le polymère est basé sur la 2<sup>ème</sup> loi de Fick et sur une adsorption quasi instantanée du pénétrant à sa surface. Par la suite, nous nous référerons à ce modèle en le nommant modèle « *de Fick* ».

Nous considérons que la concentration initiale du gaz dans la membrane est égale à 0 et nous imposons à la surface une concentration constante et uniforme  $C_1$ . Les conditions initiales et les conditions aux limites de cette méthode sont les suivantes (cf. Fig. 3.5) :

$$- t = 0 \quad -\frac{l}{2} < x < \frac{l}{2} \quad C = 0 \quad (3.36)$$

$$- t \geq 0 \quad x = -\frac{l}{2} ; x = \frac{l}{2} \quad C = C_1 \quad (3.37)$$

$$- t \geq 0 \quad x = 0 \quad \frac{\partial C}{\partial x} = 0 \quad (3.38)$$



**Figure 3.5 :** Profil de la concentration de diffusant en fonction de la distance dans le film polymère et du temps d'exposition.

La seconde loi de Fick, exprimée par l'équation 3.4 est résolue dans les conditions aux limites (3.36 - 3.38), telle que l'évolution spatiale et temporelle de la concentration de gaz est donnée par [6] :

$$\frac{C_{x,t}}{C_1} = 1 - \frac{4}{\pi} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{(2n+1)} \exp\left(-D \frac{(2n+1)^2}{l^2} \pi^2 t\right) \cdot \cos\left(\frac{(2n+1)\pi x}{l}\right) \quad (3.39)$$

où :  $C_{x,t}$  et  $C_1$  s'expriment en  $\text{g/m}^3$ .

$C_{x,t}$  est la concentration en gaz dans le film polymère à un temps  $t$

La masse totale de gaz dans le film polymère à un temps  $t$  est obtenue par l'intégration de la variable  $C$  sur l'épaisseur du film polymère et sur l'aire  $A$  soumise au flux [6], [38] :

$$M_t = \int_{-\frac{l}{2}}^{\frac{l}{2}} C_{x,t} dx \quad (3.40)$$

En intégrant l'équation ci-dessus et en définissant  $M_{\infty}$  comme la quantité de gaz après un temps infini, c'est-à-dire à l'équilibre ou à la saturation, la quantité relative  $Q$  de molécules gazeuses dans le matériau au cours du temps est obtenue par l'expression suivante [12], [40] :

$$Q = \frac{M_t}{M_{\infty}} = 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp\left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2 t}{l^2}\right) \quad (3.41)$$

où

$$Q = \frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{l^2}} \left[ \frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=0}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc}\left(\frac{nl}{2\sqrt{Dt}}\right) \right] \quad (3.42)$$

Pour des valeurs  $\frac{M_t}{M_{\infty}} < 0,5$ , l'équation (3.42) peut être approximée par [41–43] :

$$Q = \frac{M_t}{M_{\infty}} = 4 \sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \quad (3.43)$$

- où:  $Q$  est la quantité relative de molécules gazeuses dans le polymère  
 $D$  est le coefficient de diffusion des molécules dans le polymère en  $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $l$  est l'épaisseur du film polymère en m

Cette approximation est classiquement utilisée pour déterminer le coefficient de diffusion.

Une représentation schématique de la courbe  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$ , pour des valeurs  $\frac{M_t}{M_\infty} < 0,5$ , est donnée Fig. 3.6.

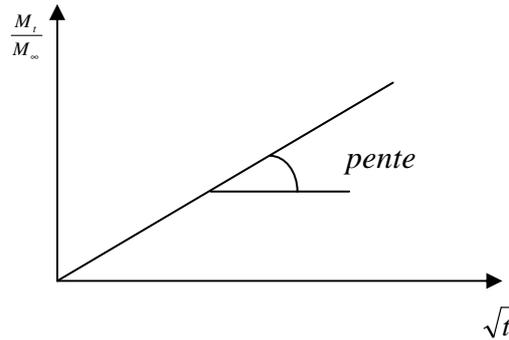


Figure 3.6 : Courbe de la quantité relative de gaz dans le polymère en fonction  $\sqrt{t}$

La valeur de la pente de la courbe  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  permettra de déterminer le coefficient de diffusion.

$$D = \left(\frac{\text{pente}}{4}\right)^2 \pi l^2 \quad (3.44)$$

Un mode de calcul de  $D$  différent de cette approche classique a été mis en œuvre dans le cadre de cette thèse. La méthode classique est basée sur le tracé  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  pour les temps courts.  $D$  déterminé par cette méthode sera appelé «  $D$  temps court ». La deuxième méthode développée repose sur un calcul d'optimisation mathématique prenant en compte l'ensemble des valeurs  $M_t$  mesurées. Elle est à ce titre plus précise.

La quantité théorique d'acide sorbée est calculée avec le modèle « de Fick » considéré et nous pouvons écrire à partir de (3.41) :

$$M_i^{the}(t_i; D) = M_\infty \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2) \right] \quad (3.45)$$

A partir des valeurs expérimentales de masse sorbée,  $M^{exp}$ , nous cherchons  $D$  en minimisant la fonction de coût telle que :

$$M(D) = \frac{1}{2} \|M^{\text{exp}} - M^{\text{the}}\|^2 \quad (3.46)$$

$$\text{avec } \begin{cases} M(D) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m [M_i^{\text{exp}} - M_i^{\text{the}}(t_i; D)]^2 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m r_i^2(D) \\ M^{\text{the}}(D) \geq 0 \\ D \geq 0 \end{cases} \quad (3.47)$$

- où :
- $M_i^{\text{the}}(t_i; D)$  est la quantité d'acide sorbé dans le polymère calculée avec le modèle de Fick pour une valeur  $D$  optimisée
  - $M_i^{\text{exp}}$  est la quantité d'acide mesurée expérimentalement
  - $r_i$  est le résidu du modèle
  - $m$  est le nombre d'acquisitions

En remplaçant  $M_i^{\text{the}}(t_i; D)$  dans les équations (3.46) et par l'équation (3.47), nous obtenons :

$$M(D) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \left[ M_i^{\text{exp}} - M_{\infty} \left[ 1 - \sum_{n=0}^{\infty} \frac{8}{(2n+1)^2 \pi^2} \exp(-D(2n+1)^2 \pi^2 t / l^2) \right] \right]^2 \quad (3.48)$$

La valeur  $D$  calculée par cette méthode représente la diffusion tout au long du processus de sorption. Le logiciel Matlab a été employé pour les calculs d'optimisation. Nous traçons ensuite les courbes théoriques de la quantité d'acide sorbé en fonction du temps d'exposition avec la loi de Fick pour la valeur de  $D$  *temps court* et pour celle de  $D$ .

Le volume de gaz sorbé à l'équilibre,  $V_{\infty}$  en  $\text{m}^3(\text{STP})$ , est obtenu à partir de la valeur  $M_{\infty}$  par la relation suivante :

$$V_{\infty} = \frac{M_{\infty}}{M_{\text{gaz}}} 0,0224 \quad (3.49)$$

- où :
- $M_{\text{gaz}}$  est la masse molaire du gaz pénétrant
  - La constante 0,0224 correspond au volume en  $\text{m}^3$  occupé par une mole de gaz dans des conditions standards (298K, 1 atm).

Le coefficient de solubilité est donc obtenu par [38]:

$$S = \frac{V_{\infty}}{pV_{\text{pol}}} \quad (3.50)$$

- où :
- $S$  est la solubilité en  $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$
  - $p$  est la pression partielle du gaz en Pa
  - $V_{\text{pol}}$  est le volume de la membrane polymère en  $\text{m}^3$

Finalement, la perméabilité se déduit en multipliant  $S$  et  $D$  :  $P_e = SD$

### 3.1.4.3 Comparaison des deux méthodes et choix

La méthode du temps - retard utilise la technique expérimentale de perméation à travers une membrane. Elle travaille souvent à des pressions moyennes (de 10 atm à 140 atm) ou élevées (jusqu'à 1000 atm) [38]. Elle est développée pour réaliser des mesures à une température maximale de 140°C à 200°C et pour une membrane d'épaisseur de 0,5 mm à 20mm. Dans ces conditions, la méthode du time-lag fournit généralement une bonne approximation des coefficients de transport avec une incertitude de mesure de 5 à 10 % [34], [38]. Or, ces conditions expérimentales sont loin de celles de l'utilisation des FOUPs en salle blanche (22°C, 1atm, 40% RH). De plus, son application avec des gaz corrosifs tels que l'HF et l'HCl notamment en présence d'humidité peut poser des problèmes sur l'équipement et sur la fiabilité des mesures. De plus, dans le cadre de notre étude, nous travaillons avec des gaz à très faibles concentrations (~ ppbv) ce qui pose donc un problème sur la sensibilité des mesures de la pression partielle du gaz pénétrant. La méthode est donc difficilement applicable dans le cadre de notre étude

La méthode de la cinétique de sorption consiste à mesurer la quantité de gaz sorbé dans le polymère. La quantité du gaz sorbé est normalement très petite [7]. Elle nécessite donc une technique de mesure très précise. Parmi les différentes mesures expérimentales de la quantité sorbée, la technique de gravimétrie semble être la plus intuitive. Son principe est basé sur la quantification de la variation de masse d'un échantillon polymère exposé au gaz par pesée sur une balance électronique par exemple. Cette technique a été développée pour effectuer des mesures à haute pression (120 atm – 450 atm) et à température élevée (250°C – 350°C) afin d'augmenter la sensibilité de mesure [44]. Une deuxième approche est basée sur une mesure de la prise de masse par une microbalance à quartz [45,46]. La pression utilisée est d'environ 150 atm. Toutes les techniques mentionnées ci-dessus pour la méthode de sorption doivent être effectuées à haute pression et à température élevée. Leurs conditions sont donc éloignées de celles d'utilisation du FOUP.

Quelques techniques d'analyse chimique du gaz pénétrant peuvent être utilisées dans la méthode de la cinétique de sorption. En effet, quelques paramètres, directement proportionnels à la quantité du gaz sorbé dans le polymère peuvent être évalués par différentes techniques : spectrométrie infrarouge, spectrométrie ultraviolet, spectrométrie de masse...[38]

Dans le cas où les gaz sont des molécules solubles dans l'eau, comme l'HF et l'HCl, une technique d'analyse particulièrement bien adaptée est la chromatographie ionique (CI) [48]. En effet, l'acide sorbé dans le polymère peut être facilement extrait par de l'eau chaude et l'extrait ensuite analysé par CI. Cette technique d'analyse permet de mesurer une quantité d'acide sorbé supérieure ou égale à 0,2 ng/cm<sup>2</sup> pour le chlorure et le fluorure [48]. La méthode de la cinétique de sorption associée à la technique d'analyse CI permet donc de travailler dans des conditions d'utilisation du FOUP et à faible concentration du gaz. La mise

en œuvre de cette méthode est relativement simple, cependant, le processus de diffusion étant un phénomène très lent, il entraîne une durée d'expérimentation très longue. De plus, les opérations d'extraction et d'analyse sont longues et complexes. Il est donc recommandé de travailler avec des films polymères très fins (quelques dizaines à quelques centaines  $\mu\text{m}$ ). Le coefficient de diffusion est calculé à partir de la relation (3.43) qui contient une incertitude de mesure importante (environ de 50 %) [48].

Notre étude vise à déterminer les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl gazeux à pression partielle très faible (de l'ordre  $10^{-7}$  atm), dans les conditions réelles de la salle blanche (22°C, 1 atm, 40 % RH). Comme la méthode du temps – retard ne répond pas à ces exigences, nous avons retenu la méthode de la cinétique de sorption. Concernant la technique d'analyse d'HF et d'HCl sorbé dans le polymère, la CI présente une sensibilité de mesure élevée sur ces deux molécules et a donc été choisie.

## **3.2 Présentation et caractérisation des matériaux constitutifs des FOUPs et des matériaux étudiés**

### **3.2.1 Présentation des matériaux constitutifs des FOUPs**

Les FOUPs sont constitués par des polymères. L'enveloppe du FOUP est en polycyclooléfine (COP) ou polycarbonate (PC) ou polyétherimide (PEI) tandis que le support de wafer est conçu à base de polyéthercétone (PEEK). Les joints du FOUP sont composés d'élastomères thermoplastiques fluorés. Etant donné que les joints ne sont pas en contact direct avec l'atmosphère du FOUP, nous n'étudions ici que les polymères de l'enveloppe et du support de wafer du FOUP. L'épaisseur des polymères du FOUP est de 3 mm pour l'enveloppe et de 1 à 10 mm pour le support de wafer. Le processus de sorption étant très lent, l'utilisation directe d'un morceau de FOUP conduirait à des temps d'exposition sans doute très importants pour atteindre la saturation [38], [49]. Nous avons donc choisi de travailler avec des films polymères modèles qui ont une épaisseur plus fine que celle des parois du FOUP. Ce sont soit des films polymères commerciaux, soit des polymères fabriqués directement à partir des matériaux du FOUP. Différentes épaisseurs, liées entre autre à la disponibilité du polymère dans le commerce ont été choisies : 0,05 ; 0,102 ; 0,125 et 0,25 mm. L'objectif de la caractérisation des matériaux est d'une part d'identifier leur structure et d'autre part de comparer les propriétés des matériaux commerciaux avec celles des matériaux du FOUP afin d'évaluer leur représentativité pour l'étude de sorption.

Les matériaux à caractériser sont :

- Matériaux des FOUPs : PC, PEEK, COP
- Matériaux commerciaux étudiés : PC d'épaisseur 0,125 mm, PC d'épaisseur 0,25 mm, PEEK d'épaisseur 0,05 mm, PEEK d'épaisseur 0,25 mm et PEI d'épaisseur 0,05 mm
- Matériaux fabriqués par extrusion à partir du matériau du FOUP : COP d'épaisseur 0,102 mm

### 3.2.2 Analyse de la nature des polymères constitutifs du FOUP

Parmi les matériaux étudiés, les structures du PC, du PEEK et du PEI sont connues (cf. Fig. 3.7) [50]. Nous avons donc voulu la vérifier.

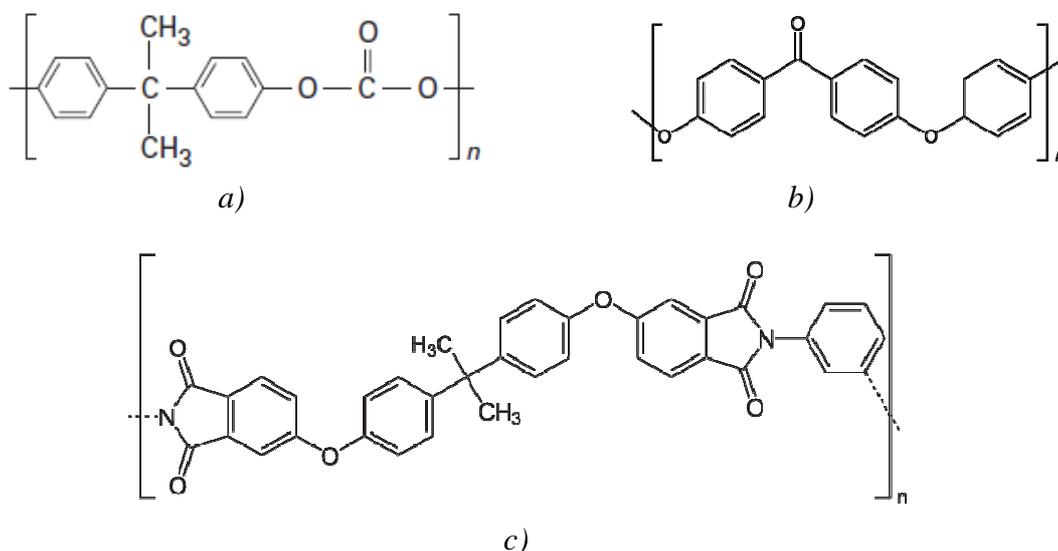


Figure 3.7 : Structure du PC (a), du PEEK (b) et du PEI (c)

Par contre, la famille des COPs étant très large, nous devons déterminer la structure du COP du FOUP.

Les techniques employées pour l'analyse de la nature des films polymères sont :

- La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) du <sup>13</sup>C pour le COP
- L'ATR-IRTF (Réflexion Totale Atténuée) pour tout ensemble des polymères étudiés

Le principe de ces deux techniques est brièvement décrit dans l'annexe 3.1.

#### 3.2.2.1 Détermination de la structure du COP du FOUP par <sup>13</sup>C-RMN

Le spectre <sup>13</sup>C-RMN du COP du FOUP obtenu est donné Fig. 3.8

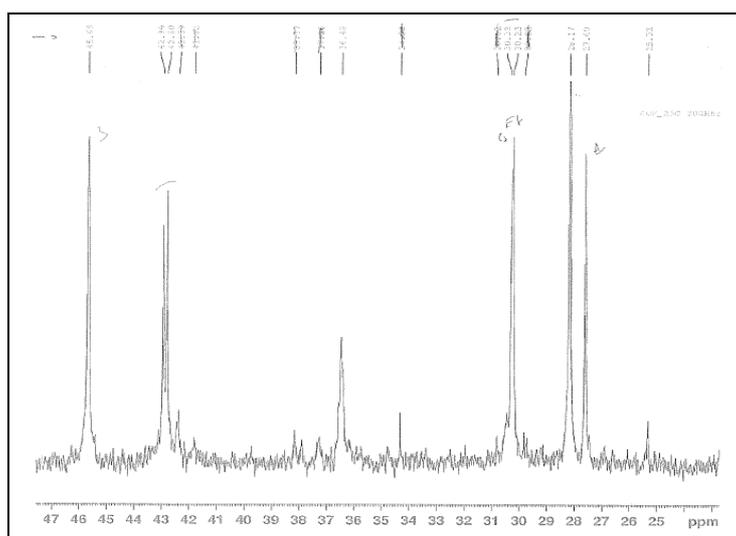


Figure 3.8 : Spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN du COP du FOUP

J. Y Shin et al. ont déterminé la structure des différents COP par la  $^{13}\text{C}$ -RMN [51] (cf. annexe 3.2). Le spectre  $^{13}\text{C}$ -RMN du COP du FOUP est identique à celui du COP dont la structure est :

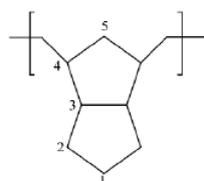


Figure 3.9 : Structure du COP du FOUP

Les déplacements chimiques des pics caractéristiques de ce COP sont :

- $\delta = 27,5$  ppm correspond au C numéro 1 (cf. Fig.3.8)
- $\delta = 28,5$  ppm correspond au C numéro 2
- $\delta = 31,5$  ppm caractérise le group éthyle
- $\delta = 36,5$  ppm correspond au C numéro 5
- $\delta = 43$  ppm correspond au C numéro 4
- $\delta = 46$  ppm correspond au C numéro 5

### 3.2.2.2 Analyse et comparaison de la structure des polymères modèles et des polymères du FOUP par ATR

Tous les spectres ATR-IRTF des polymères et leurs bandes caractéristiques sont présentés dans l'annexe 3.23

Sur les Fig. 3.10 et 3.11 sont superposés les spectres ATR-IRTF des PCs modèles, PEEKs modèles et ceux du FOUP.

### a) Comparaison des PCs

Nous constatons que les spectres des PCs modèles et ceux du PC du FOUP sont identiques. Ils ont donc la même structure chimique.

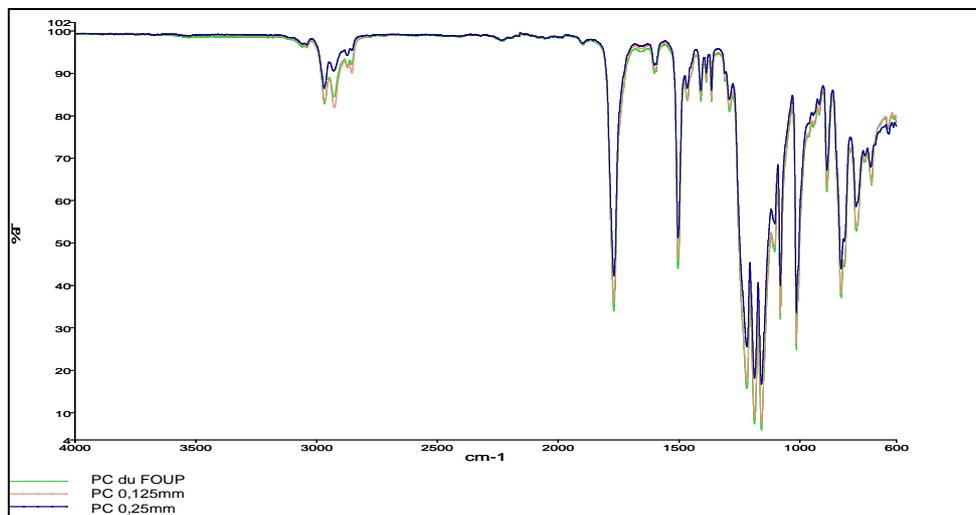


Figure 3.10 : Superposition des spectres ATR du PC du FOUP (spectre vert) et du film PC d'épaisseur 0,125mm (spectre orange) et PC 0,25mm (spectre bleu)

### b) Comparaison des PEEK

Comme le montre la Fig. 3.11, le spectre du PEEK du FOUP possède trois petites bandes supplémentaires par rapport aux spectres des PEEKs modèles. Deux bandes à  $2925,94\text{ cm}^{-1}$  et  $2855,54\text{ cm}^{-1}$  peuvent correspondre aux vibrations  $\nu_{\text{C-H}}$  alcane. Le pic à  $1737,38\text{ cm}^{-1}$  peut être caractéristique de la liaison C=O. Ces légères différences sont expliquées par le fait que le PEEK du FOUP est chargé par des fibres de carbone tandis que les PEEKs modèles sont des polymères purs. Ainsi, la transmission observée à l'origine des spectres est plus élevée dans le cas des PEEK modèles.

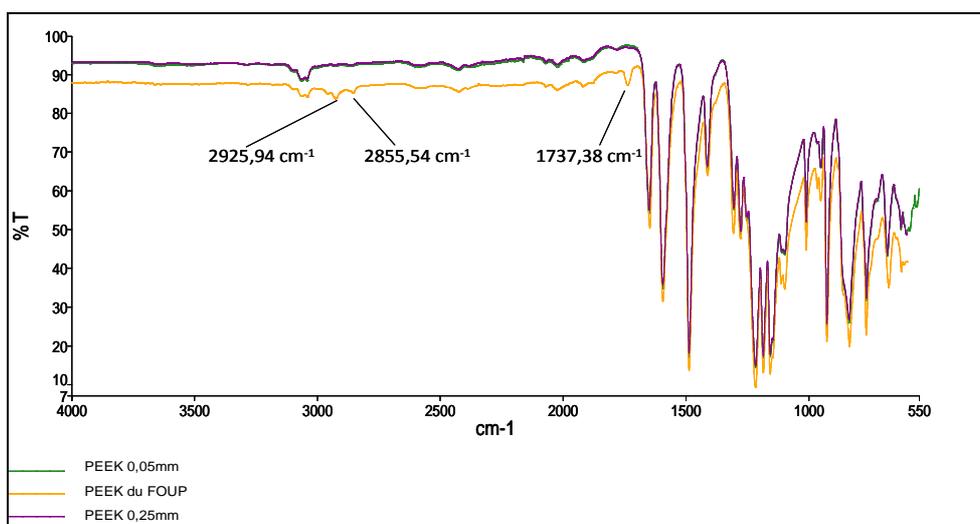


Figure 3.11 : Superposition des spectres ATR du PEEK du FOUP Entegris F300 et du PEEK modèle

### c) Comparaison des COP

Sur la Fig. 3.12 sont superposés les spectres ATR-URTF du COP extrudé et du COP du FOUP. Nous observons que l'intensité de quelques bandes du COP extrudé est plus grande que celle du COP du FOUP. Cela peut être expliqué par le fait que la surface du COP extrudé est plus rugueuse que celle du COP du FOUP. En effet, la rétrodiffusion de la lumière augmente généralement avec la rugosité de surface de polymère. L'intensité de la lumière réfléchie est donc diminuée avec la rugosité. Pour confirmer que l'extrusion ne change pas la structure du COP, le COP extrudé a été analysé en mode de transmission. Le spectre obtenu a été comparé avec celui du COP des FOUPs analysé par ATR-IRTF et montre que les signaux de ces deux COP sont identiques (cf. annexe 3.4). Nous pouvons conclure que la structure du COP extrudé n'a pas été modifiée et est identique à celle du COP du FOUP.

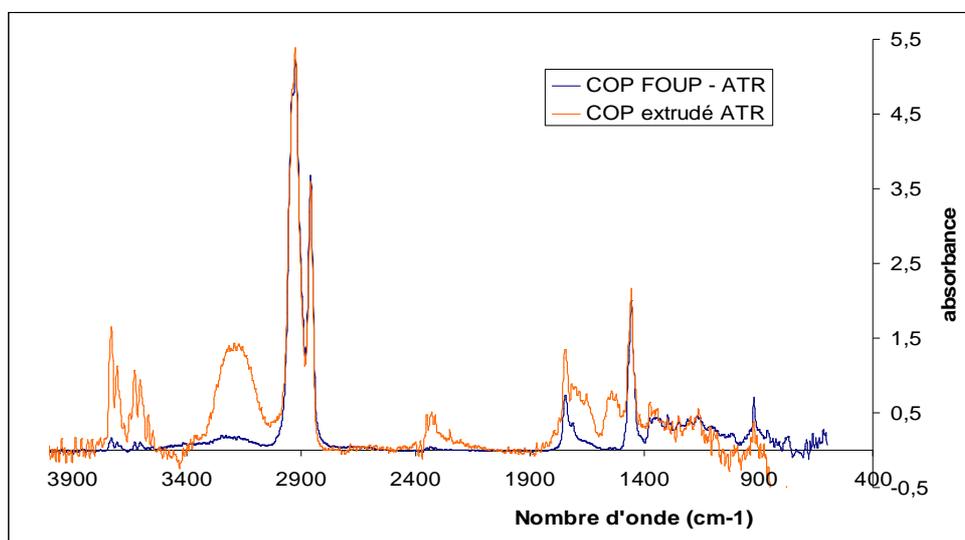


Figure 3.12 : Superposition des spectres ATR du COP extrudé et du COP du FOUP

### 3.2.3 Densité des polymères

La densité est un paramètre influençant sur la valeur du coefficient de diffusion. En générale, les molécules gazeuses diffusent plus rapidement dans un matériau poreux (faible densité) que dans un matériau compact. De plus, dans notre cas d'étude, les mesures de la densité nous permettent d'avoir accès au taux de charge dans les PEEKs des FOUP.

La densité des polymères a été mesurée par un pycnomètre dont le principe est présenté en annexe 3.5.

Le Tableau 3.2 regroupe la densité des polymères modèles et polymères du FOUP. La densité du PC du FOUP est égale à celle des PC modèles (PC pur), par contre, la densité des PEEK des FOUPs est supérieure à celle des PEEK modèles (PEEK pur). Ces résultats montrent que les PCs modèles et du FOUP possèdent une densité similaires. Ils confirment que les PC du FOUP sont des polymères non chargés et les PEEKs des FOUPs sont des polymères chargés.

Tableau 3.2 : Masse volumique des polymères mesurée par pycnomètre

Polymères	Densité (g/cm <sup>3</sup> ) ± 1%
PEEK du FOUP Dainichi	1,317
PEEK du FOUP Entegris F300	1,361
Film PEEK d'épaisseur 0,25mm	1,262
PC du FOUP	1,190
Film PC d'épaisseur 0,25mm	1,201
Film PC d'épaisseur 0,125mm	1,199
COP du FOUP	1,004

Etant donné que la densité des fibres de carbone est égale à 1,8 g/cm<sup>3</sup>, et en considérant une densité de 1,262 g/cm<sup>3</sup> pour le PEEK pur nous pouvons évaluer le pourcentage de la charge en carbone  $x$  dans les PEEK des FOUPs comme suit :

- Dans le PEEK du FOUP Entegris :  $x = 15\%$
- Dans le PEEK du FOUP Dainichi :  $x = 7\%$

### 3.2.4 Propriétés thermiques

Les propriétés thermiques sont représentatives des propriétés caractéristiques des polymères. Ces propriétés sont dépendantes de la composition, de la structure, de la transition et de la relaxation des chaînes du polymère et peuvent avoir un impact sur la sorption des gaz pénétrants. Il est donc nécessaire d'analyser ces propriétés. Elles sont caractérisées par les techniques suivantes :

- La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)
- La Thermo-Gravimétrie (ATG)

Ces techniques sont brièvement décrites en annexe 3.7. La DSC apporte des renseignements sur la température de transition vitreuse,  $T_g$ , et la température de fusion,  $T_f$ . Elle caractérise également la structure du polymère (amorphe ou semi-cristallin) ainsi que le taux de cristallinité du polymère. L'ATG fournit des informations sur la composition et la stabilité thermique du polymère (la température de dégradation des matériaux,  $T_d$ ).

Des spectres d'analyse en ATG et DSC sont présentés dans l'annexe 3.6. La température maximale d'analyse de l'ATG employée est de 500°C. A cette température, la dégradation du PEEK et du PEI n'a pas pu être observée. Le tableau 3.3 regroupe tous les paramètres thermiques obtenus.

Tableau 3.3 : Propriétés thermiques des polymères caractérisés par ATG et DSC

Echantillons		T <sub>g</sub> (°C)	T <sub>f</sub> (°C)	Td (°C)	Degré de cristallinité (%)	Structure
<b>PC</b>	Film 0,125 mm	148	n.a.	420	n.a.	Amorphe
	Film 0,25 mm	147	n.a.	425	n.a.	Amorphe
	FOUP	145	n.a.	420	n.a.	Amorphe
<b>PEEK</b>	Film 0,05 mm	144	339	> 500	38	Semi-cristallin
	Film 0,25 mm	144	340	> 500	32	Semi-cristallin
	FOUP	145	345	> 500	28	Semi-cristallin
<b>PEI</b>	Film 0,05 mm	210	n.a.	> 500	n.a.	Amorphe
<b>COP</b>	FOUP	105	n.a.	435	n.a.	Amorphe
	Film extrudé 0,102mm	102	n.a.	435	n.a.	Amorphe

*n.a* : non applicable

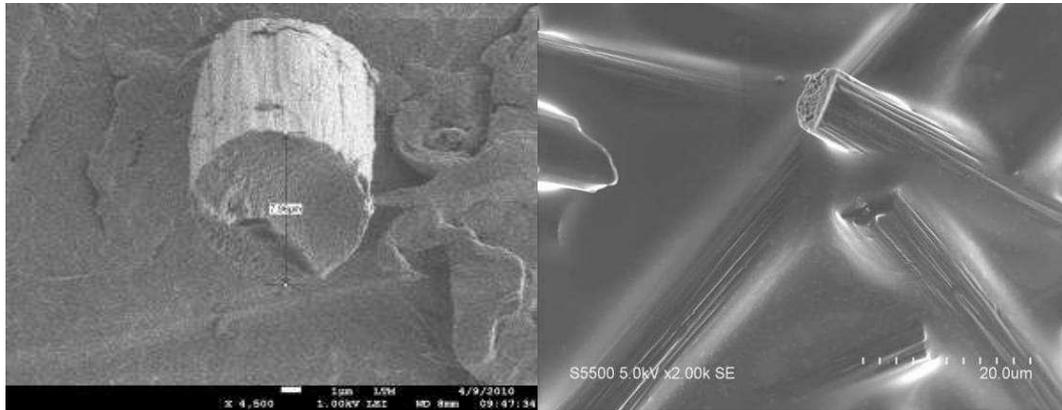
Parmi les polymères du FOUP, le PC, le PEI et le COP sont des polymères amorphes tandis que le PEEK est un polymère semi-cristallin. Les propriétés thermiques des polymères modèles sont identiques à celles des polymères du FOUP. En effet, la température vitreuse des polymères modèles et celles des FOUPs sont similaires. Cela confirme que les polymères et les polymères du FOUP ont la même structure moléculaire et le même niveau de flexibilité des chaînes. Le niveau de cristallinité des PEEKs modèles est le même de celui des PEEKs des FOUPs.

### 3.2.5 Propriétés de surface

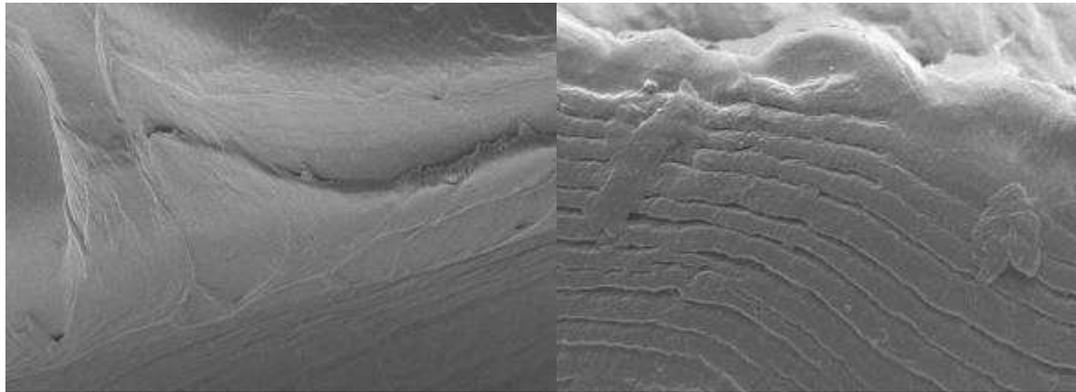
#### 3.2.5.1 Observation MEB

Parmi les polymères étudiés, les PEEKs du FOUP sont chargés. L'observation des PEEKs au MEB (Microscopie Electronique à Balayage) permet de connaître la distribution des charges dans ces polymères et de comparer leur morphologie avec celle des polymères modèles. Le principe de la technique MEB est brièvement décrit en annexe 3.8. Cette technique utilise un faisceau d'électrons pour imager les échantillons. Les matériaux non chargés doivent être préalablement métallisés pour rendre l'échantillon conducteur aux électrons et éviter ainsi l'accumulation des charges parasites négatives à la surface de l'échantillon au cours de son observation. Nous avons pu observer directement les PEEKs du FOUP au MEB signifiant que le PEEK du FOUP est bien chargé en fibres de carbone. Dans le cas des PEEKs modèles, une métallisation de la surface du polymère par Ag a été nécessaire pour son observation au MEB. Les PEEK modèles ne sont donc pas chargés.

La fig. 3.13.a montre un exemple de la morphologie du PEEK du FOUP. Nous observons la présence des fibres de carbone<sup>10</sup> distribuées de manière aléatoire dans la matrice polymère. Aucune charge n'a été visualisée sur les PEEK modèles (Fig. 3.13.b).



a) PEEK du FOUP Entegris



b) PEEK modèle d'épaisseur 0,25mm

Figure 3.13 : Morphologie du PEEK observé au MEB Joel 5000 : a) PEEK du FOUP Entegris ; b) PEEK modèle d'épaisseur 0,25 mm

### 3.2.5.2 Mesure de la rugosité

La rugosité permet de caractériser l'état de surface des polymères, paramètre important dans le phénomène d'adsorption car lié à la surface de polymère exposée au gaz.

La rugosité quadratique (RMS) d'une surface est définie par :

$$S_q = \sqrt{\frac{1}{A} \iint_A (Z(x, y))^2 dx dy} \quad (3.51)$$

où : A est la surface de l'échantillon

Z(x,y) est la distance entre le point mesuré et le plan

<sup>10</sup> La fibre de carbone est un matériau se composant de fibres extrêmement fines, de 5 à 15 micromètres de diamètre, et composé principalement d'atomes de carbone.

Ces mesures sont réalisées par profilométrie optique Wyko 3, dont le principe de mesure est basé sur l'interférométrie, c'est-à-dire l'étude des franges d'interférence provenant de deux fronts d'ondes de faisceaux lumineux issus d'une même source. Le principe de la profilométrie optique est expliqué en annexe 3.9.

Le tableau 3.5 regroupe les valeurs de rugosité des polymères mesurées par le profolomètre optique Wyko 3 pour le champ de vue FOV (Field of View) 20x1 (grossissement 20 fois).

*Tableau 3.5* : Rugosité des polymères mesurée par la profilométrie optique Wyko 3

Polymères		Rugosité quadratique (nm) $\pm$ 5%	
		Face A	Face B
<b>PC</b>	Film d'épaisseur 0,25 mm	1062	4624
	Film d'épaisseur 0,125 mm	23	10
	FOUP	11	11
<b>PEEK</b>	Film d'épaisseur 0,05 mm	37	57
	Film d'épaisseur 0,25 mm	43	1451
	FOUP	26	41
<b>COP</b>	Film d'épaisseur 0,102 mm extrudé	667	180
	FOUP	13	23
<b>PEI</b>	Film d'épaisseur 0,05 mm	42	23

Nous observons que :

- Les polymères du FOUP (PC, PEEK, COP), le PC d'épaisseur 0,125 mm et le PEEK d'épaisseur 0,05 mm possèdent une rugosité faible qui est similaire sur les deux faces du polymère.
- Le PC et le PEEK d'épaisseur 0,25 mm présentent deux surfaces de rugosités différentes : une face est « assez lisse » et l'autre est très rugueuse.
- Le film COP extrudé et le PEI possèdent deux rugosités différentes selon les côtés. Cette différence est toutefois moins significative que dans le cas du PC et du PEEK d'épaisseur 0,25 mm.
- Parmi les polymères modèles, le film PC d'épaisseur 0,125 mm et le PEEK 0,05 mm ont la rugosité la plus proche de celle du PC et du PEEK du FOUP.

### 3.2.6 Conclusions sur la caractérisation des matériaux

Au cours de la caractérisation complète des polymères modèles et des polymères des FOUPs, les structures des polymères ont été identifiées.

Parmi les polymères constitutifs des FOUPs, le COP n'est pas commercialement disponible. Nous avons donc fabriqué un film de COP de 0,102 mm d'épaisseur par extrusion.

L'extrusion ne modifie pas la structure du COP ni ses propriétés thermiques. Par contre, le COP extrudé possède une rugosité de surface légèrement supérieure à celle du COP du FOUP (quelques centaines de nm contre quelques dizaines de nm). Nous pouvons donc utiliser le COP extrudé dans l'étude des mécanismes de transport de l'acide gazeux dans le polymère (étude de sorption)

Les PCs modèles ont la même structure et les mêmes propriétés thermiques que celles des PC du FOUP. Parmi les PCs modèles, le PC d'épaisseur 0,125 mm est le plus proche du PC du FOUP en termes de rugosité. Les PCs modèles sont donc représentatifs du PC du FOUP.

La structure des PEEK modèles est très proche de celle des PEEK des FOUPs à l'exception de la charge en carbone des PEEK des FOUPs. Les propriétés thermiques ( $T_g$ ,  $T_f$ ) des PEEK modèles sont identiques à celles des PEEK des FOUPs. Parmi les PEEK modèles, le PEEK 0,05 mm est le plus proche du PEEK des FOUPs en termes de rugosité. Les PEEKs modèles sont proches des PEEK des FOUPs.

En conclusion, nous pouvons utiliser les PCs et les PEEKs pour l'étude de sorption. Concernant le PEI, n'ayant pas d'échantillon réel du FOUP, nous avons donc utilisé le PEI commercial pour notre étude de sorption.

### **3.3 Méthodologie expérimentale mise en œuvre : méthode de la cinétique de sorption**

#### **3.3.1 Contamination volontaire des films polymères**

Comme indiqué dans le paragraphe précédent, nous avons retenu la méthode de la cinétique de sorption pour caractériser les mécanismes de transport des acides dans les polymères constitutifs des FOUPs (cf. §3.1.4). Le principe expérimental consiste à exposer les films polymères à une concentration déterminée du gaz acide et à mesurer la quantité d'acide sorbée dans le polymère en fonction du temps (Fig. 3.14). Pour maintenir une concentration d'acide constante, le film polymère est exposé sous faible flux.

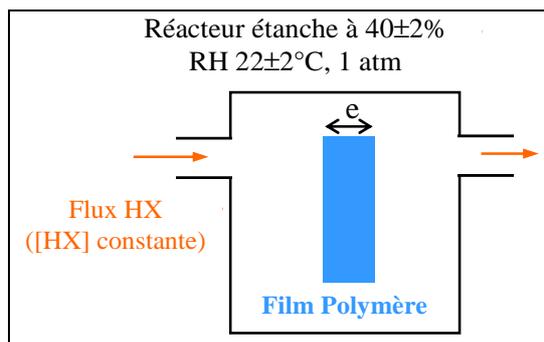


Figure 3.14 : Schéma de principe du dispositif de contamination volontaire des films.

Les films polymères utilisés pour cette étude sont préparés et conditionnés avant exposition. Les échantillons polymères sont coupés sous forme rectangulaire de dimensions 18x60 mm, puis nettoyés pour retirer toutes traces d'acides initiales, par 4 extractions successives à l'eau déionisée chaude (70°C) pendant 8 heures. Ils sont ensuite stabilisés en humidité par exposition à l'air de la salle blanche (22°C, 40% RH) pendant minimum une semaine.

L'atmosphère d'exposition contaminée intentionnellement en HF ou HCl est générée en respectant les conditions suivantes :

- l'humidité relative est équivalente à celle de l'atmosphère de la salle blanche :  $40 \pm 2 \%$  ;
- le débit total du flux gazeux est de  $300 \pm 5$  mL/min
- la concentration d'acide est proche de celles observées dans les salles blanches de fabrication en microélectronique (centaine de ppbv).

La Fig. 3.15 présente la baie de génération de l'atmosphère de gaz contaminée.

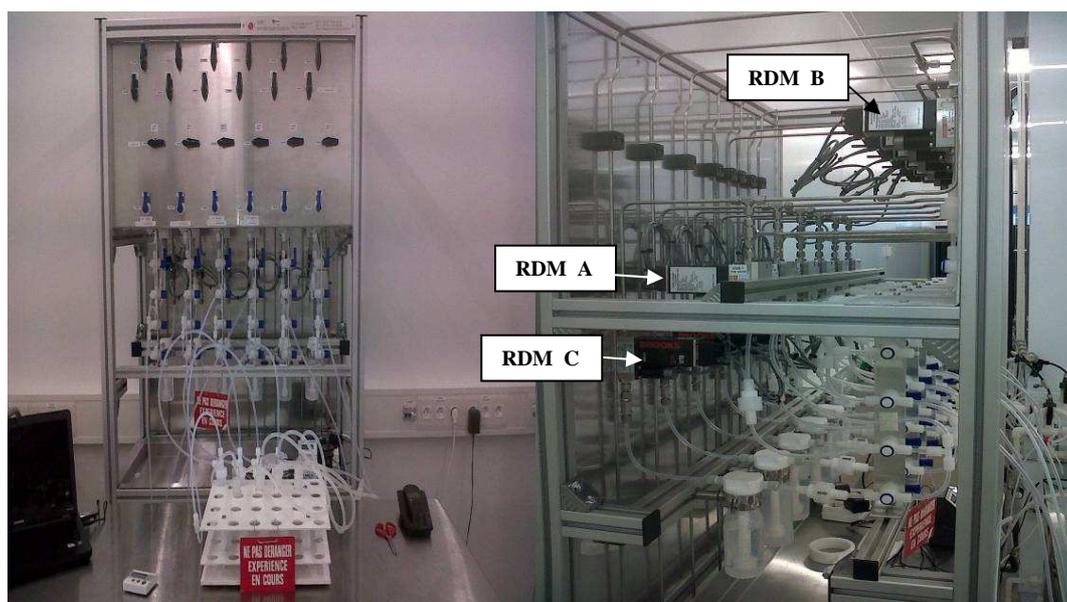


Figure 3.15 : Baie de génération de l'atmosphère d'exposition contaminée.

Elle est composée de 6 voies de gaz. Le débit des gaz est réglé par RDM (Régulateurs de Débits Massiques). Chacune des voies comporte 3 RDM. Le premier d'entre eux permet de contrôler le débit du gaz acide provenant d'une bouteille commerciale (Air Liquide) dont la concentration initiale est de 1 ou 10 ppmv (RDM A, Fig.3.15). Ce RDM permet de régler le débit d'acide entre 0 et 500 mL/min. Le deuxième RDM permet de régler le débit d'air sec (RDM B), et le troisième de fixer le taux d'humidité, l'air utilisé barbotant au préalable dans un flacon bulleur (RDM C). Les deux RDM amenant l'air sec et l'air humide peuvent être réglés de 0 à 2500 mL/min.

Une fois les débits réglés, la concentration d'acide est contrôlée. Le flux de gaz barbote dans de l'eau déionisée (EDI) pendant 10 minutes. La solution de bullage est ensuite analysée par CI, ce qui permet de déterminer la concentration d'acide avec une incertitude évaluée à  $\pm 11\%$ .

Les équipements nécessaires à l'exposition sont mis en place dans la salle blanche ISO 6. Les réacteurs employés sont en Teflon dans le cas de l'HF et sont en verre dans le cas de l'HCl pour ne pas avoir d'affinités particulières avec les gaz. Les réacteurs ont un faible volume ( $50 \text{ cm}^3$ ) afin de pouvoir les remplir par le gaz contaminé en moins d'une minute. Ils sont conditionnés par 2 extractions de 24 h par l'EDI puis séchés avec de l'air sec.

La concentration d'acide en amont et en aval est mesurée régulièrement au cours de l'expérience. Nous obtenons une valeur stable à  $\pm 5\%$ .

### 3.3.2 Technique d'analyse

Après la contamination intentionnelle des échantillons durant un temps  $t$ , la concentration en acide présente dans le polymère doit être mesurée. Comme discuté dans le paragraphe 3.1.4, nous avons choisi la technique d'extraction à l'EDI suivie d'une analyse CI. Cette technique permet d'analyser les ions  $\text{Cl}^-$  et  $\text{F}^-$  avec une limite de détection de  $0,2 \text{ ng/cm}^2$  en considérant les deux faces du polymère. L'utilisation de la CI implique d'avoir une extraction des ions fluorures et chlorures présents dans le polymère efficaces. Une ou plusieurs extractions de 8 heures sont donc réalisées par de l'EDI chaude ( $70^\circ\text{C}$ ). Le flacon en polypropylène (PP) a été sélectionné pour la phase d'extraction car il est stable à  $70^\circ\text{C}$  et il ne génère ni d'ions  $\text{F}^-$  ni d'ions  $\text{Cl}^-$ . Le film polymère est mis dans un flacon en PP avec 50 mL d'EDI. Les molécules d'acide sont alors dissociées suivant la réaction :



où :  $\text{X} = \text{F} ; \text{Cl}$

L'efficacité d'extraction de l'acide dépend de l'épaisseur de l'échantillon et de la durée d'exposition du film. Expérimentalement, nous avons montré que 8 extractions consécutives sont nécessaires pour un échantillon de 0,25 mm préalablement exposé au gaz acide pendant plus de 20 jours. Par contre, pour un film polymère d'épaisseur 0,05 mm, une seule extraction permet d'extraire totalement le contaminant quelque soit la durée d'exposition.

### **3.4 Cinétiques de sorption et détermination des coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et HCl gazeux dans les polymères des FOUPs**

Cette partie présente les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité dans les polymères constitutifs des FOUPs, déterminés par la méthode de la cinétique de sorption pour deux acides gazeux critiques en microélectronique, le HF et le HCl. Ensuite, différents paramètres influençant la sorption, l'épaisseur, la rugosité et la concentration de l'acide seront étudiés et présentés.

#### **3.4.1 Détermination des coefficients de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl à 160ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs**

Notre but ici est de présenter les cinétiques de sorption de l'HF et de l'HCl dans les quatre matériaux constitutifs des FOUPs obtenues dans nos conditions expérimentales (RH 40 %, 22°C, 160ppbv) ainsi que les coefficients de transport ( $D$ ,  $S$ ,  $P_e$ ) déduits.

##### **3.4.1.1 Cinétiques de sorption et validation de la méthodologie expérimentale**

L'ensemble des cinétiques de sorption est reporté dans l'annexe 3.10. Nous présentons ci-après un exemple pour chacun des deux acides HF (Fig. 3.16) et HCl (Fig. 3.29) dans le PEEK. Nous constatons que les deux courbes cinétiques suivent la tendance attendue et s'accordent très bien au modèle « de Fick ». En effet, les points expérimentaux suivent bien le modèle considéré dans la méthode de détermination des coefficients de transport (cf. § 3.1.4.2 ; modèle « de Fick ») et ce quelque soit la méthode de détermination de  $D$  (méthode classique – calcul au temps court, *D temps court* ou par optimisation mathématique sur l'ensemble de données,  $D$ ).

Nous remarquons par ailleurs que le processus de diffusion est très lent, ce qui entraîne un temps de saturation de deux à trois mois pour un film polymère d'épaisseur 0,25 mm.

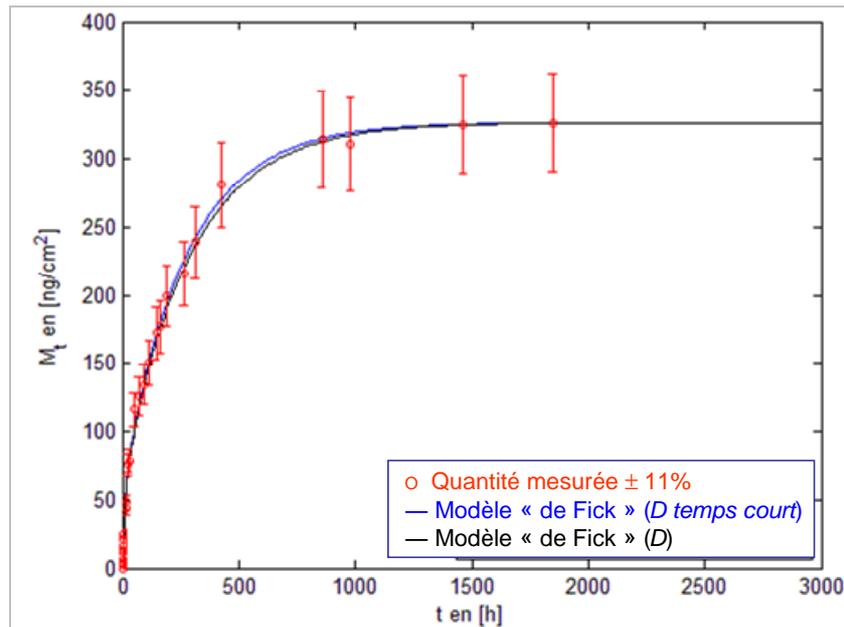


Figure 3.16 : Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  
 ○ : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  temps court ;  
 — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab et la relation (3.45)

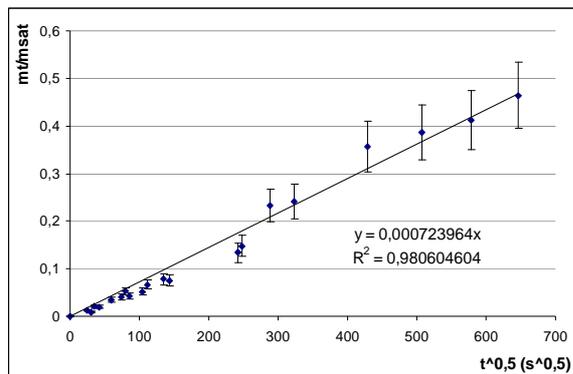


Figure 3.17 : Quantité relative de l'HF à  $\sim 160$  ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition

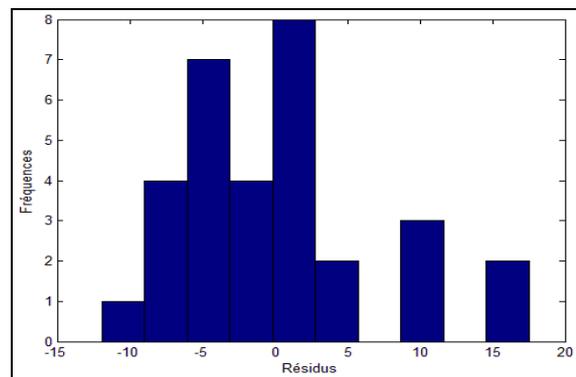


Figure 3.18 : Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,25 mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv

Par la méthode classique, la pente du tracé  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  pour  $0 \leq \frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$  permet de déterminer le coefficient de diffusion,  $D$  temps court. La régression linéaire  $R^2$  de cette courbe (dit le coefficient de détermination temps court ou  $R^2$  temps court) est le critère retenu pour juger de la qualité d'ajustement du modèle de Fick avec les données expérimentales.

Par l'optimisation mathématique, ce critère est le coefficient de détermination  $R^2$ . Il est calculé par la relation suivante :

$$0 \leq R^2 = 1 - \frac{\|r\|^2}{\|Q^{exp} - \overline{Q^{exp}}\|^2} \leq 1 \quad (3.53)$$

- où :
- $r$  : résidu
  - $Q^{exp}$  : quantité d'acide sorbée, mesurée expérimentalement
  - $\|$  est un vecteur unité de taille  $m$  qui est le nombre d'acquisitions au moment d'une manipulation.

$$0 \leq R^2(\mathbf{D}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m r_i^2(\mathbf{D})}{\sum_{i=1}^m (Q_i^{exp} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Q_i^{exp})^2} \leq 1 \quad (3.54)$$

soit,

$$0 \leq R^2(\mathbf{D}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^m [Q_i^{exp} - Q_i^{the}(t_i; \mathbf{D})]^2}{\sum_{i=1}^m (Q_i^{exp} - \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m Q_i^{exp})^2} \leq 1 \quad (3.55)$$

Dans les deux méthodes, plus la valeur de  $R^2$  est proche de 1, plus les données s'ajustent bien avec le modèle.

Ces deux critères, coefficients de déterminations,  $R^2$  temps court et  $R^2$  ( $> 0,9$ ) ont été considérés pour classer tous les couples polymère – acide étudiés comme suivant très bien le modèle de Fick considéré.

Dans les cas de l'HF et de l'HCl dans le PEEK, le coefficient de détermination issu du tracé  $\frac{M_t}{M_\infty} = f(\sqrt{t})$  pour  $0 \leq \frac{M_t}{M_\infty} \leq 0,5$  (Fig. 3.17 et 3.20) et celui issu de l'optimisation sont élevés, supérieurs à 0,98. Cela signifie que le modèle de Fick et les hypothèses proposées pour calculer  $D$  sont valables. De plus, les histogrammes des résidus simulés dans ces deux cas s'apparentent à une Gaussienne présentant une symétrie centrée sur zéro (Fig. 3.18 et 3.21), ce qui conforte que la cinétique de sorption est en accord avec le modèle « de Fick ».

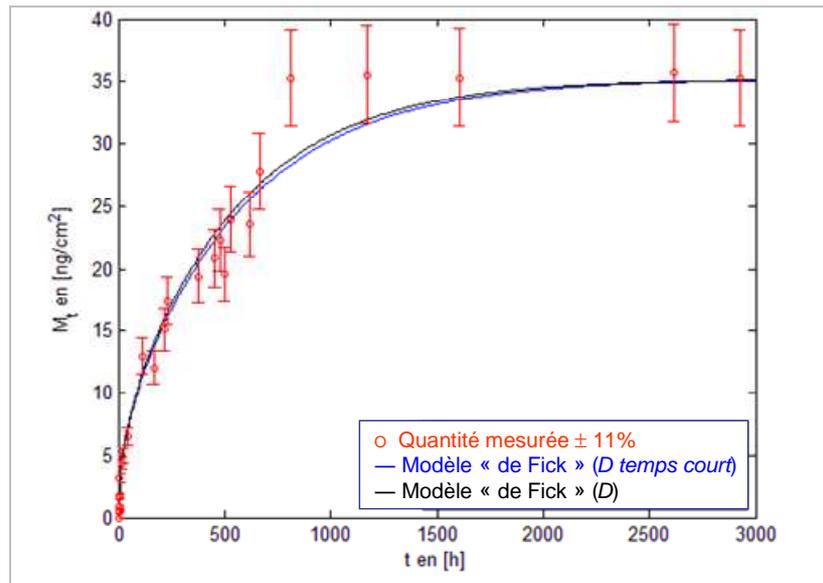


Figure 3.19 : Evolution de la quantité d'HCl absorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  
 o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  temps court ;  
 — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab et la relation (3.45)

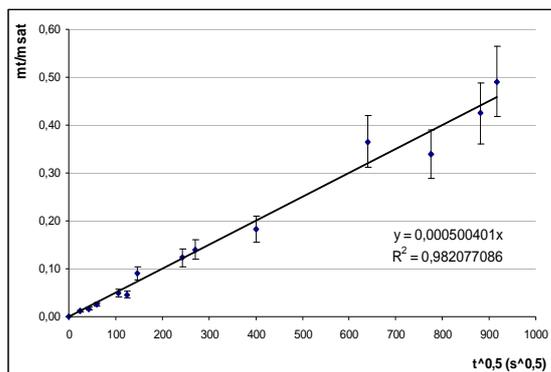


Figure 3.20 : Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$  ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition

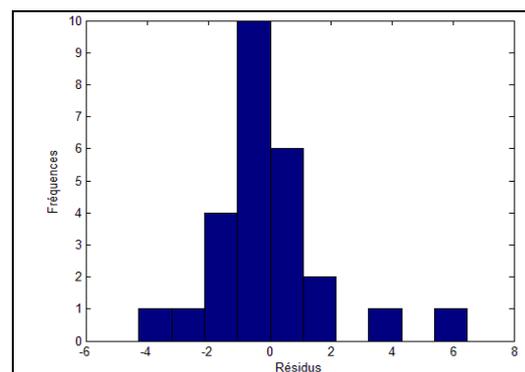


Figure 3.21 : Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,25 mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv

Les tableaux 3.6 et 3.7 regroupent les coefficients de diffusion calculés et optimisés des deux acides HF et HCl à 160 ppbv dans les polymères. Les tableaux synthétisent également la qualité de l'accord avec le modèle de Fick considéré. Les critères d'évaluation de la corrélation que nous avons adoptés sont les suivants :

- Si  $0,90 \leq R^2 \leq 1$  : très bonne corrélation
- Si  $0,82 \leq R^2 < 0,9$  : acceptable corrélation

Les coefficients de détermination  $R^2$  obtenus sont élevés, entre 0,92 et 1,00, quelque soit la méthode de calcul. Nous pouvons donc considérer que le modèle de Fick est validé pour calculer le coefficient de diffusion d'HF et d'HCl dans les polymères constitutifs des FOUPS.

En tenant compte des incertitudes associées à notre méthode de détermination de  $D$  (mode de calcul, voir annexe 3.11), nous constatons que le  $D$  temps court et le  $D$  sont du même ordre de grandeur. Le  $D$  étant déterminé en utilisant l'ensemble des points expérimentaux, il est donc considéré comme plus précis ou plus représentative que le  $D$  temps court. Ainsi, nous retiendrons le seul  $D$  déterminé par l'optimisation.

**Tableau 3.6** : Les coefficients de diffusion de l'HF à ~ 160 ppbv dans les polymères constitutifs des FOUP et la qualité de l'accord avec le modèle de Fick considéré

Polymère	D ( $10^{-15}$ m <sup>2</sup> /s)		Qualité de l'accord avec le modèle de Fick		
	$D$ temps court	$D$	$R^2$ temps court	$R^2$	Corrélation
PC 0,25 mm	1,96 ± 0,98	1,93 ± 0,97	0,98	0,99	Très bonne
PEEK 0,25 mm	6,43 ± 3,22	6,07 ± 3,03	0,98	0,999	Très bonne
COP 0,102 mm	0,49 ± 0,49	0,66 ± 0,66	0,96	0,96	Très bonne
PEI 0,05 mm	11,6 ± 7,19	7,68 ± 4,91	0,94	0,93	Très bonne

**Tableau 3.7** : Les coefficients de diffusion de l'HCl à ~ 160 ppbv dans les polymères constitutifs des FOUP et la qualité de l'accord avec le modèle de Fick considéré

Polymère	D ( $10^{-15}$ m <sup>2</sup> /s)		Qualité de l'accord avec le modèle de Fick		
	$D$ temps court	$D$	$R^2$ temps court	$R^2$	Corrélation
PC 0,25 mm	25,1 ± 12,5	21,3 ± 10,5	0,92	0,92	Très bonne
PEEK 0,25 mm	3,07 ± 1,53	3,22 ± 1,61	0,98	0,98	Très bonne
COP 0,102 mm	2,34 ± 2,34	3,23 ± 3,23	0,85	0,97	Acceptable
PEI 0,05 mm	1,64 ± 1,05	1,75 ± 1,09	0,93	0,98	Très bonne

### 3.4.1.2 Coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ )

Tous les coefficients de transport ( $D$ ,  $S$ ,  $P_e$ ) de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans les polymères étudiés sont regroupés dans les tableaux 3.8 et 3.9. Les coefficients  $D$  et  $P_e$  sont de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s. Le coefficient  $S$  varie de  $10^{-2}$  à  $3$  m<sup>3</sup>(STP).m<sup>-3</sup>.Pa<sup>-1</sup> en fonction de l'acide et du polymère étudié.

**Tableau 3.8 :** Les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF à  $160 \pm 8$  ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs à  $22^\circ\text{C}$ , 1 atm et 40 % RH

Polymère	D ( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ )	S ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	P <sub>e</sub> ( $10^{-15} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
PC 0,25 mm	$1,93 \pm 0,97$	$2,65 \pm 0,50$	$5,10 \pm 3,52$
PEEK 0,25 mm	$6,07 \pm 3,03$	$1,80 \pm 0,34$	$10,9 \pm 7,52$
COP 0,102 mm	$0,66 \pm 0,66$	$0,38 \pm 0,08$	$0,25 \pm 0,36$
PEI 0,05 mm	$7,68 \pm 4,91$	$1,02 \pm 0,26$	$7,87 \pm 7,08$

**Tableau 3.9 :** Les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HCl à  $160 \pm 8$  ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs à  $22^\circ\text{C}$ , 1 atm et 40% RH

Polymère	D ( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ )	S ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	P <sub>e</sub> ( $10^{-15} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
PC 0,25 mm	$21,3 \pm 10,5$	$0,068 \pm 0,014$	$1,44 \pm 0,99$
PEEK 0,25 mm	$3,22 \pm 1,61$	$0,108 \pm 0,02$	$0,35 \pm 0,24$
COP 0,102 mm	$3,23 \pm 3,23$	$0,133 \pm 0,19$	$0,43 \pm 0,62$
PEI 0,05 mm	$1,75 \pm 1,09$	$0,179 \pm 0,16$	$0,31 \pm 0,28$

Dans la littérature, aucunes données sur les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl dans ces polymères ne sont référencées. Nous comparons donc nos coefficients avec ceux de molécules de tailles comparables. Les diamètres moléculaires de l'HF et de l'HCl étant respectivement de 0,290 nm et de 0,334 nm [55] leurs coefficients seront donc comparés aux molécules d'O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O. La taille d'O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O [56] ainsi que leurs coefficients de transport dans le PC déterminés par la méthode du temps – retard sont reportés dans le tableau 3.10. Le coefficient de perméabilité du CO<sub>2</sub> dans le PEEK (26 – 30 % cristallin) est de  $2,4 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$  [50]. On peut noter qu'il n'y a aucunes données dans la littérature sur les coefficients de transport de molécules gazeuses dans le COP.

**Tableau 3.10 :** Les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité des gaz dans le PC à  $25^\circ\text{C}$

Molécule gazeuse		D ( $\text{m}^2/\text{s}$ )	S ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	P <sub>e</sub> ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )
nom	diamètre (nm)			
O <sub>2</sub>	0,296	$2,1 \cdot 10^{-12}$	$5,03 \cdot 10^{-6}$	$1,05 \cdot 10^{-17}$
N <sub>2</sub>	0,313	p.d.*	p.d.*	$0,225 \cdot 10^{-17}$
CO <sub>2</sub>	0,339	$4,8 \cdot 10^{-13}$	$1,24 \cdot 10^{-4}$	$6,0 \cdot 10^{-17}$
H <sub>2</sub> O	0,320	$5,49 \cdot 10^{-12}$	$1,47 \cdot 10^{-3}$	$8,07 \cdot 10^{-15}$

\*) p.d : pas de donnée

Parmi les molécules considérées, l'H<sub>2</sub>O présente une solubilité dans le PC la plus élevée. La forte affinité de l'H<sub>2</sub>O avec les groupes hydrophiles (C=O, C-O...) du PC peut expliquer cette propriété. Cette grande solubilité entraîne donc une grande perméabilité de l'H<sub>2</sub>O dans le PC par rapport aux autres molécules.

Nous évaluons l'affinité entre l'eau et les polymères étudiés par leur taux d'absorption d'eau (cf. Tableau 3.11). Parmi les polymères étudiés, le COP, composé de cycles d'hydrocarbures (cf. Fig. 3.9) est particulièrement hydrophobe. Il présente donc la plus faible affinité pour l'eau. Le PEI possède le plus de fonctions hydrophiles (cf. Fig. 3.7), c'est donc lui qui a la plus forte affinité avec l'eau. Le PC et le PEEK quant à eux présentent une affinité intermédiaire.

**Tableau 3.11** : Le taux d'absorption d'eau dans des polymères à 23°C (données fournies par le fournisseur des polymères Goodfellow)

Polymère	Taux d'absorption d'eau à 23°C (%)	
	pendant 24h	en équilibre
PC	0,1	0,35
PEEK	0,15	0,5
COP	< 0,01	0,01
PEI	0,25	1,30

D'un point vu des propriétés physiques et chimiques (polarité des molécules notamment), l'HF et l'HCl sont plus proches de l'H<sub>2</sub>O que des autres molécules d'O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>. Nous comparons donc nos coefficients uniquement avec ceux de l'H<sub>2</sub>O dans le PC. Nous constatons que les coefficients de diffusion de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv obtenus sont beaucoup plus faibles que celui de l'eau ( $10^{-15}$  vs  $10^{-12}$  m<sup>2</sup>/s). Par contre, leur solubilité est plus grande que celle de l'eau dans le PC. Par conséquent, les coefficients de perméabilité de l'HF, de l'HCl et de l'eau sont du même ordre de grandeur. Ces différences sont particulièrement remarquables. Elles peuvent être expliquées par des conditions expérimentales différentes entre notre méthode et celle du temps - retard : une concentration d'acide très faible (ppbv) par rapport à une concentration de gaz nettement plus élevée (quelques % à dizaines %). Nous avons vu, en effet, au paragraphe 3.1.3.3 que le coefficient de diffusion pouvait augmenter avec la concentration du contaminant. Il a été montré qu'en augmentant la concentration en acétone de  $2 \cdot 10^4$  à  $6 \cdot 10^4$  mol/cm<sup>3</sup> polymère, son coefficient de diffusion était accru d'un facteur 2 dans l'éthyle cellulose. De plus, dans notre protocole expérimental, les films polymères sont exposés à une atmosphère ayant une HR de 40 %, tandis que dans la méthode du temps - retard, l'expérience a été réalisée avec un gaz sec. L'humidité est un facteur important dans les phénomènes de sorption et peut favoriser l'affinité entre l'acide et le polymère. La solubilité de l'eau dans les polymères augmente également avec l'humidité [25,26,28]. Par conséquent, nous pouvons supposer que la solubilité d'un gaz humide dans les polymères est

plus élevée que pour un gaz sec. Dans le cas de l'HF et de l'HCl, ces acides peuvent se combiner avec l'eau pour donner  $H_2O.xHF$  et  $H_2O.yHCl$  [52], ce qui peut favoriser leur incorporation dans le matériau..

Les ordres de grandeur de nos résultats sont nettement différents de ceux habituellement référencés dans la littérature. Nous supposons que ceci est lié aux conditions expérimentales de contamination adoptées dans notre étude sur les FOUPs, c'est à dire une concentration de gaz très faible (quelques ppbv) dans un environnement de salle blanche (22°C, 40% RH, 1 atm). Nous pouvons noter que ce sont les premiers coefficients obtenus qui reflètent le phénomène de cross-contamination réel de l'industrie microélectronique.

Nous avons ensuite comparé les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv selon les matériaux polymères obtenus expérimentalement.

Les coefficients de diffusion se classent selon l'ordre croissant suivant :

- pour l'HF à 160ppbv :  $COP \leq PC < PEEK \leq PEI$

- pour l'HCl à 160ppbv :  $PEI \leq PEEK \leq COP < PC$

Nous constatons que cet ordre varie suivant la nature de l'acide et du polymère. Cela pourrait être expliqué par la taille du pénétrant et les différences d'interactions pénétrant – polymère.

Dans le cas du PC et du COP, l'HCl diffuse plus rapidement que l'HF (coefficient de diffusion plus élevé). Or en termes d'encombrement stérique, la molécule HCl est plus grande que celle d'HF. L'HCl devrait donc posséder un coefficient de diffusion plus faible. Les résultats observés étant contraires, ils peuvent être expliqués par des interactions pénétrant - polymère différentes [18], [30–32]. Les hypothèses suivantes peuvent donc être formulées :

i) Le HF est une molécule qui peut se polymériser [52,53] :



Le dimère  $(HF)_2$  est prédominant à basse pression. Or sa taille est plus grande que celle de l'HCl, ce qui conduit à une diffusion plus lente.

ii) L'HF et l'HCl peuvent se condenser avec des molécules d'eau. L'HCl, étant un acide fort, il va se dissocier une fois qu'il est rentré dans la matrice polymère (devient  $Cl^-$ ) tandis que l'HF, étant un acide faible peut être condensé dans le polymère. De plus, les polymères sont exposés à une humidité relative de 40 % RH, ce qui entraîne une absorption d'eau dans le matériau, et pourrait conduire les ions  $Cl^-$  dans sa matrice. Par conséquent, si cette hypothèse est retenue le HCl diffuserait plus rapidement que l'HF dans le PC et le COP.

Dans le PEEK, les vitesses de diffusion de l'HF et de l'HCl sont assez similaires.

Dans le PEI, l'HF diffuse plus rapidement que l'HCl. Une explication possible est que l'HF forme des liaisons hydrogène avec l'atome d'azote dans le PEI [52,53] qui présente une caractère basique :



Ces interactions évitent la formation de dimères d'HF. Le mono HF étant plus petit que le HCl, il diffuse donc plus rapidement que le HCl dans le PEI.

La solubilité de l'acide dans les polymères constitutifs des FOUPs est comparée dans le tableau 3.12. Nous constatons qu'elle est plus grande pour l'HF que pour l'HCl quelque soit le polymère. Ce résultat est probablement lié en premier lieu à la taille du pénétrant.

Les valeurs de solubilité de l'HF et de l'HCl dans les matériaux polymères sont classées dans l'ordre croissant suivant :

- pour le HF à 160ppbv :  $COP < PEI < PEEK < PC$
- pour le HCl à 160ppbv :  $PC < PEEK < COP < PEI$

Tableau 3.12 : La solubilité de l'HF et de l'HCl à ~ 160ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs à 22°C, 1 atm

Polymère	S (m <sup>3</sup> (STP).m <sup>-3</sup> . Pa <sup>-1</sup> )		S <sub>HF</sub> /S <sub>HCl</sub>
	HF 160ppbv	HCl 160ppbv	
PC 0,25mm	2,65	0,068	39
PEEK 0,25mm	1,8	0,108	17
COP 0,102mm	0,383	0,133	3
PEI 0,05mm	1,02	0,179	6

Les différences entre le coefficient de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl dans les polymères conduisent à une variation de la perméabilité dont l'ordre est le suivant :

- pour le HF à 160ppbv :  $COP < PC \leq PEI \leq PEEK$
- pour le HCl à 160ppbv :  $PEI \leq PEEK \leq COP < PC$

La perméabilité de l'HF est plus grande que celle de l'HCl pour le PC, le PEEK d'épaisseur 0,25 mm et le PEI d'épaisseur 0,05 mm. Elle est similaire pour ces deux acides dans le cas du COP d'épaisseur 0,102 mm.

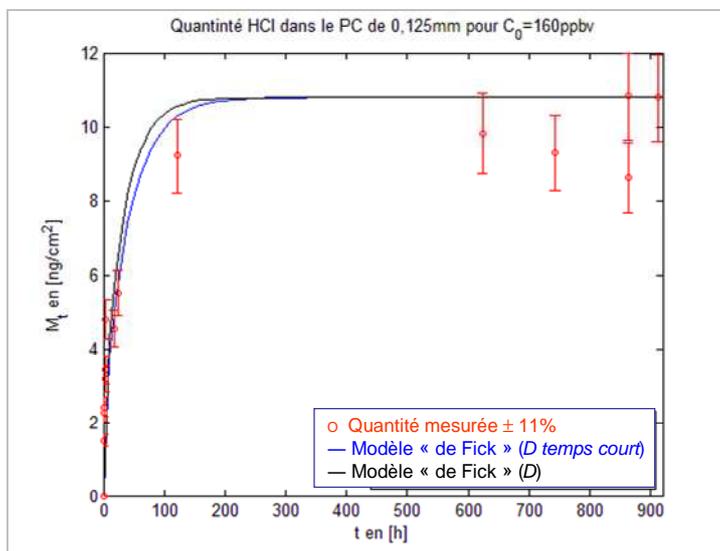
### 3.4.2 Effet de l'épaisseur et de la rugosité du polymère sur la sorption de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv

#### 3.4.2.1 Cinétiques de sorption et les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans le PC et le PEEK de différentes épaisseurs

Afin de conforter nos résultats, nous étudions la sorption de l'HF et de l'HCl à 160ppbv dans les films PC et PEEK plus fins. Les films suivants sont testés :

- PC d'épaisseur 0,125 mm
- PEEK d'épaisseur 0,05 mm

La Fig. 3.22 montre un exemple de courbes de sorption de l'HCl dans le PC d'épaisseur 0,125 mm. Nous observons que les points expérimentaux suivent bien le modèle de Fick considéré. Les autres cinétiques établies dans cette partie d'étude sont reportées dans l'annexe 3.12.



**Figure 3.22 :** Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition ~ 160 ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  
 ○ : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ;  
 — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab et la relation (3.45)

Le Tableau 3.13 regroupe les valeurs de  $D$  classées selon l'accord entre les points expérimentaux et le modèle de Fick considéré (cf. § 3.1.4.2) caractérisé par le coefficient de détermination  $R^2$ . Pour rappel, nous considérons que :

- Si  $0,90 \leq R^2 \leq 1$  la corrélation est très bonne
- Si  $0,82 \leq R^2 < 0,9$  la corrélation, moins bonne est jugée acceptable

Toutes les cinétiques de sorption de l'HF et de l'HCl dans les différents PCs et PEEKs se corrélaient bien avec le modèle de Fick considéré. Ces résultats confirment que le modèle choisi reflète bien le phénomène de contamination des polymères des FOUPs par des molécules gazeuses.

**Tableau 3.13 :** Les coefficients de diffusion de l'HF et de l'HCl à ~ 160 ppbv dans autres PC et PEEK et le classement de l'accord entre des points expérimentaux et le modèle de Fick

Polymère	HF 160ppbv			HCl 160ppbv		
	D ( $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ )	Qualité de l'accord avec le modèle de Fick		D ( $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ )	Qualité de l'accord avec le modèle de Fick	
		$R^2$	Corrélation		$R^2$	Corrélation
PC 0,125 mm	$2,2 \pm 1,1$	0,96	Très bonne	$13,2 \pm 6,6$	0,87	Acceptable
PEEK 0,05 mm	$3,85 \pm 2,46$	0,98	Très bonne	$1,20 \pm 0,77$	0,95	Très bonne

Les coefficients de diffusion de l'HF et de l'HCl dans le PC d'épaisseur 0,125 mm et dans le PEEK 0,05 mm sont respectivement comparés avec ceux obtenus dans le PC d'épaisseur 0,25 mm et dans le PEEK d'épaisseur 0,25 mm (cf. Tableau 3.14). Nous constatons que les coefficients de diffusion obtenus pour les différents PCs et PEEKs sont du même ordre de grandeur, les écarts observés restant nettement inclus dans les incertitudes de mesures. Ces résultats sont cohérents, car le coefficient de diffusion caractérise une propriété du volume du polymère. Ils confirment que l'épaisseur n'a pas d'effet sur le processus de diffusion.

**Tableau 3.14** : Comparaison des coefficients de diffusion de l'HF et de l'HCl à ~ 160 ppbv dans différents PC et différents PEEK (déterminés par optimisation mathématique)

Polymère	D ( $10^{-15} \text{m}^2/\text{s}$ )	
	HF 160ppbv	HCl 160ppbv
PC 0,125 mm	$2,2 \pm 1,1$	$13,2 \pm 6,6$
PC 0,25 mm	$1,93 \pm 0,96$	$21,3 \pm 10,7$
PEEK 0,05 mm	$3,85 \pm 2,46$	$1,20 \pm 0,77$
PEEK 0,25 mm	$6,07 \pm 3,03$	$3,22 \pm 1,61$

De manière identique, les solubilités de l'HF et de l'HCl entre les différents PCs et les différents PEEKs sont présentées dans le tableau 3.15 et comparées dans le tableau 3.16.

**Tableau 3.15** : Coefficients de solubilité de l'HF et de l'HCl à ~ 160 ppbv dans les PCs et PEEKs de différentes épaisseurs

Polymère	S ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ )	
	HF 160ppbv	HCl 160ppbv
PC 0,125mm	$0,233 \pm 0,05$	$0,065 \pm 0,013$
PC 0,25mm	$2,65 \pm 0,50$	$0,068 \pm 0,013$
PEEK 0,05mm	$0,92 \pm 0,24$	$0,109 \pm 0,028$
PEEK 0,25mm	$1,80 \pm 0,34$	$0,108 \pm 0,201$

Dans le cas de l'HCl, en tenant compte de l'incertitude de mesure sur la solubilité, de l'ordre de 11%, nous observons que les valeurs expérimentales sont similaires d'un PC et d'un PEEK à l'autre, quelque soit leur épaisseur. Cela signifie que pour une concentration d'HCl dans l'air, nous obtenons la même concentration de l'HCl en surface d'un polymère. Ces résultats sont donc en accord avec le modèle considéré (cf. §2.1.4.2).

Par contre, les solubilités de l'HF dans le PC 0,25 mm et dans le PEEK 0,25 mm sont plus grandes que celles obtenues pour le PC 0,125 mm et le PEEK 0,05 mm (tableau 3.16). Ces différences très significatives mettent en évidence des écarts par rapport au modèle considéré.

**Tableau 3.16** : Comparaison des coefficients de solubilité de l'HF et de l'HCl à ~ 160 ppbv dans les PCs et PEEKs de différentes épaisseurs

	$S_{PC0,25mm}/S_{PC0,125mm}$	$S_{PEEK0,25mm}/S_{PEEK0,05mm}$
HCl 160ppbv	1,04	0,99
HF 160ppbv	11,4	1,95

Une caractérisation complète des matériaux (voir le paragraphe 3.2) permet de constater que la seule différence entre les deux PCs ou entre les deux PEEKs étudiés est la rugosité (tableau 3.17). Le PC 0,125 mm et le PEEK 0,05 mm possèdent une rugosité très faible, quelques dizaines de nm, et assez homogène sur les deux faces. Le PC 0,25 mm et le PEEK 0,25 mm ont quant à eux une rugosité différente sur les deux faces : une face de faible rugosité, quelques dizaine de nm, et une face de forte rugosité, de quelques  $\mu\text{m}$ .

**Tableau 3.17** : Rugosité des PEEK et des PC déterminées par le profilométrie optique Wyko 3 avec le champ de vue 20x1

Polymère	Rugosité quadratique $S_q$ (nm) $\pm 5\%$	
	Face A	Face B
PEEK 0.05mm	37	57
PEEK 0.25mm	43	1451
PC 0,125mm	23	10
PC 0,25mm	1062	4624

Nous supposons donc que la rugosité du polymère a un impact sur le processus d'adsorption de l'acide et par conséquent sur la concentration de l'acide en surface du polymère. Pour une concentration donnée de l'HF dans l'air, sa concentration en surface du polymère plus rugueux est plus grande que celle du polymère moins rugueux. Or, la solubilité de l'acide est proportionnelle à sa concentration en surface. Par conséquent, la solubilité de l'HF dans le polymère plus rugueux est plus grande que celle dans le polymère moins rugueux. Pour prouver notre hypothèse, nous étudions dans la partie suivante l'impact de la rugosité du polymère sur la sorption.

### 3.4.2.2 Impact de la rugosité du polymère sur la sorption

Nous évaluons l'impact de la rugosité du polymère sur la sorption par les deux paramètres suivants : la concentration en surface et la solubilité.

Pour déterminer la concentration de l'acide en surface du polymère, nous repartons de l'hypothèse du modèle de Fick qui considère que le phénomène d'adsorption est très rapide. Nous considérons donc que l'acide présent à une certaine concentration dans l'atmosphère

sature immédiatement la surface du polymère. Les résultats des parties 3.4.1 et 3.4.2 montrent que la durée de sorption de l'acide pour atteindre la saturation dans un film de polymère est longue (dizaine jours – quelques mois) et la diffusion est lente ( $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s). En se basant sur ces résultats, nous considérons donc qu'après 10 minutes d'exposition d'un polymère à une concentration donnée, l'acide adsorbé en surface a atteint la concentration de saturation et que la diffusion en volume est négligeable. Dans la suite du travail, la concentration de l'acide en surface du polymère ( $C_s$ ) est donc déterminée par une exposition de 10 minutes et est exprimée en ng/cm<sup>2</sup>.

L'impact de la rugosité du polymère sur la sorption est étudié en fonction du contaminant.

### a) Cas de l'HCl

Comme le montre les Fig. 3.23 et 3.24, la concentration de l'HCl en surface des PCs et PEEKs de différentes épaisseurs et rugosités est identique quelque soit la concentration de l'HCl dans l'air (de 11 ppbv à 1,3 ppmv). Sur la gamme de rugosité investiguée, de quelques dizaines de nm à quelques  $\mu$ m, la rugosité n'a donc pas d'impact sur la concentration de l'HCl en surface des polymères. Ce comportement était attendu. Pour une concentration de l'acide dans l'air et un polymère donné, nous obtenons la même concentration d'acide en surface.

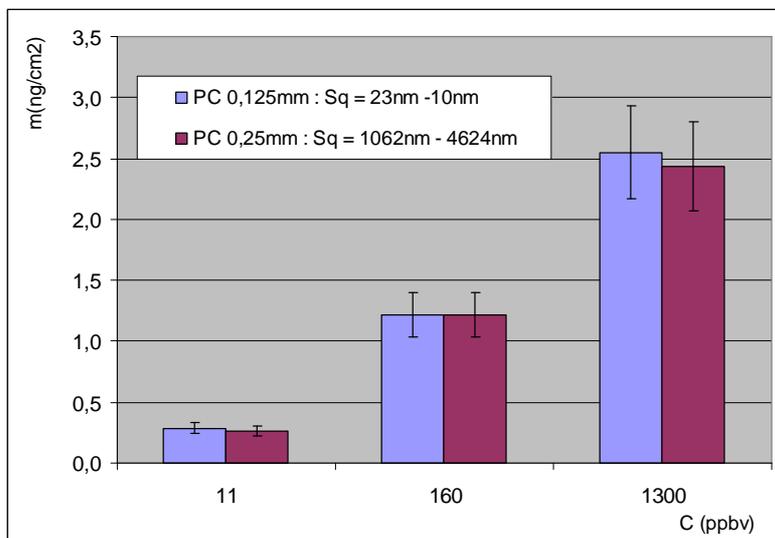


Figure 3.23 : Concentration de l'HCl en surface de PC de différentes d'épaisseurs pour différentes concentrations dans l'air déterminée par une exposition de 10 minutes

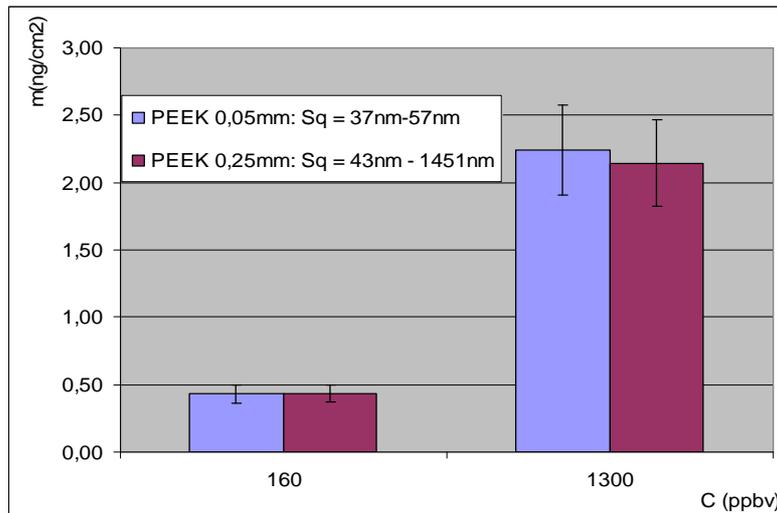


Figure 3.24 : Concentration de l'HCl en surface de PEEK de différentes d'épaisseurs pour différentes concentrations dans l'air déterminée par une exposition de 10 minutes

Pour une concentration d'exposition de 160 ppbv, la quantité d'HCl incorporée dans le PC d'épaisseur 0,25 mm, une fois la saturation obtenue, est deux fois plus grande que celle obtenue dans le PC d'épaisseur 0,125 mm (cf. Fig. 3.25). Cette quantité est quant à elle 5 fois plus grande dans le PEEK d'épaisseur 0,25 mm que dans celui d'épaisseur 0,05 mm. Ces résultats donnent une solubilité de l'HCl identique pour les deux types de PCs et également pour les deux types de PEEKs. Ces résultats sont en accord avec le modèle de Fick considéré qui implique une relation directe entre la concentration de l'acide en surface et sa concentration sorbée lorsque la saturation est atteinte.

En conclusion, la rugosité n'a pas d'impact sur la solubilité de l'HCl dans le polymère.

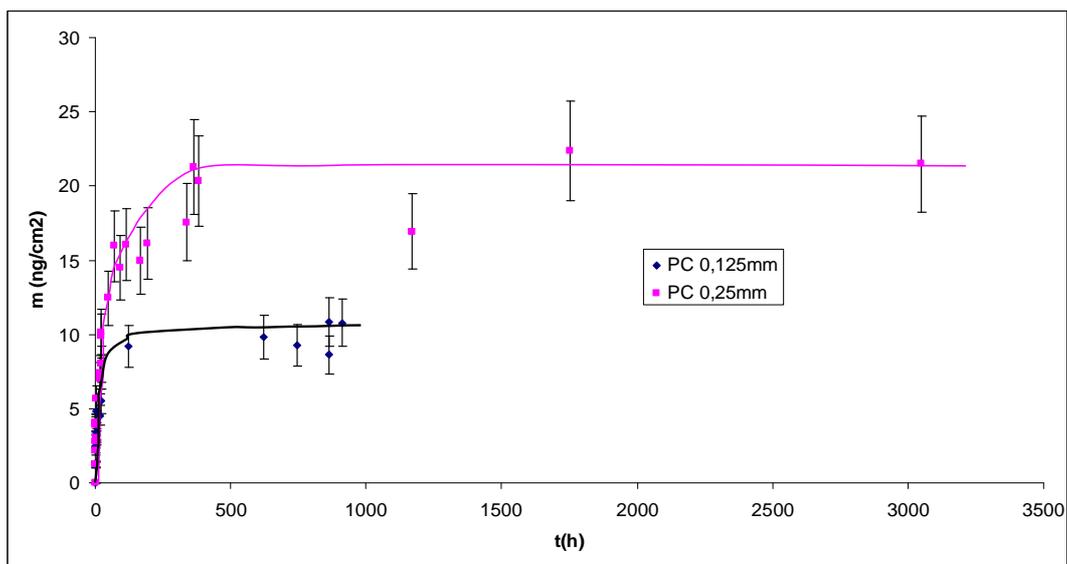


Figure 3.25 : Superposition de la cinétique de sorption de l'HCl du PC d'épaisseur 0,125 mm ( $S_q = 23\text{ nm} - 10\text{ nm}$ ) et d'épaisseur 0,25 mm ( $S_q = 1062\text{ nm} - 4624\text{ nm}$ ) pour une concentration d'exposition  $\sim 160\text{ ppbv}$

## b) Cas de l'HF

Des PCs de différentes rugosités ont été préparés pour cette étude. La rugosité des polymères a été modifiée en utilisant deux méthodes : le grinding et le collage électrostatique

Le grinding est une technique d'abrasion mécanique utilisant des roues de contact et permettant d'amincir précisément un substrat plan. Le PC 0,140 mm grindé a été préparé à partir du PC 0,25 mm. Le PC 0,25 mm grindé est préparé à partir du PC 0,5 mm. Les propriétés thermiques et chimiques de ces échantillons ont été vérifiées par les techniques ATR-IRTF, ATG, DSC.

La méthode de collage électrostatique consiste à mettre en contact deux films polymères, l'adhésion se réalisant naturellement par interactions électrostatiques.

Les paramètres de cette étude sont regroupés dans le tableau 3.18.

**Tableau 3.18** : Rugosité des différents PCs mesurée par le profilométrie optique Wyko3 avec le champ de vue FOV 20x1

Echantillons de PC	Méthode de préparation	Rugosité quadratique Sq (nm) ± 5%	
		Face A	Face B
PC 0,125mm	Polymère commercial	23	10
PC 0,25mm	Polymère commercial	1062	4624
PC 0,5mm	Polymère commercial	777	3232
PC 0,140mm grindé	Grinding	982	1992
PC 0,25mm grindé	Grinding	923	1247
2PC 0,125mm	Collage électrostatique	22,8	10
2 PC 0,25mm de deux côtés moins rugueux	Collage électrostatique	1062	1062
2 PC 0,25mm de deux côtés plus rugueux	Collage électrostatique	4624	4624

Nous évaluons tout d'abord l'influence de l'épaisseur de l'échantillon sur la concentration de l'HF adsorbée en surface du polymère  $C_s$ . Celle-ci est mesurée, comme nous l'avons expliqué précédemment par une exposition de 10 minutes à l'atmosphère d'HCl (Fig. 3.26). Nous obtenons trois niveaux d'HF adsorbée significativement différentes en fonction de la rugosité. En effet, nous observons une faible adsorption aux plus faibles rugosités (dizaine nm), des niveaux intermédiaires correspondent aux rugosités moyennes (1-3  $\mu\text{m}$ ) et le niveau le plus élevé correspond à la rugosité la plus grande ( $\sim 5 \mu\text{m}$ ). Par ailleurs, la quantité d'HF dans un PC d'épaisseur 0,125 mm est similaire à celle de deux PCs d'épaisseur 0,125 mm, collés électrostatiquement. Nous pouvons donc exclure l'effet d'épaisseur pour des expositions courtes. Ces résultats confirment que nos mesures de 10 minutes d'exposition sont représentatives des quantités adsorbées en surface.

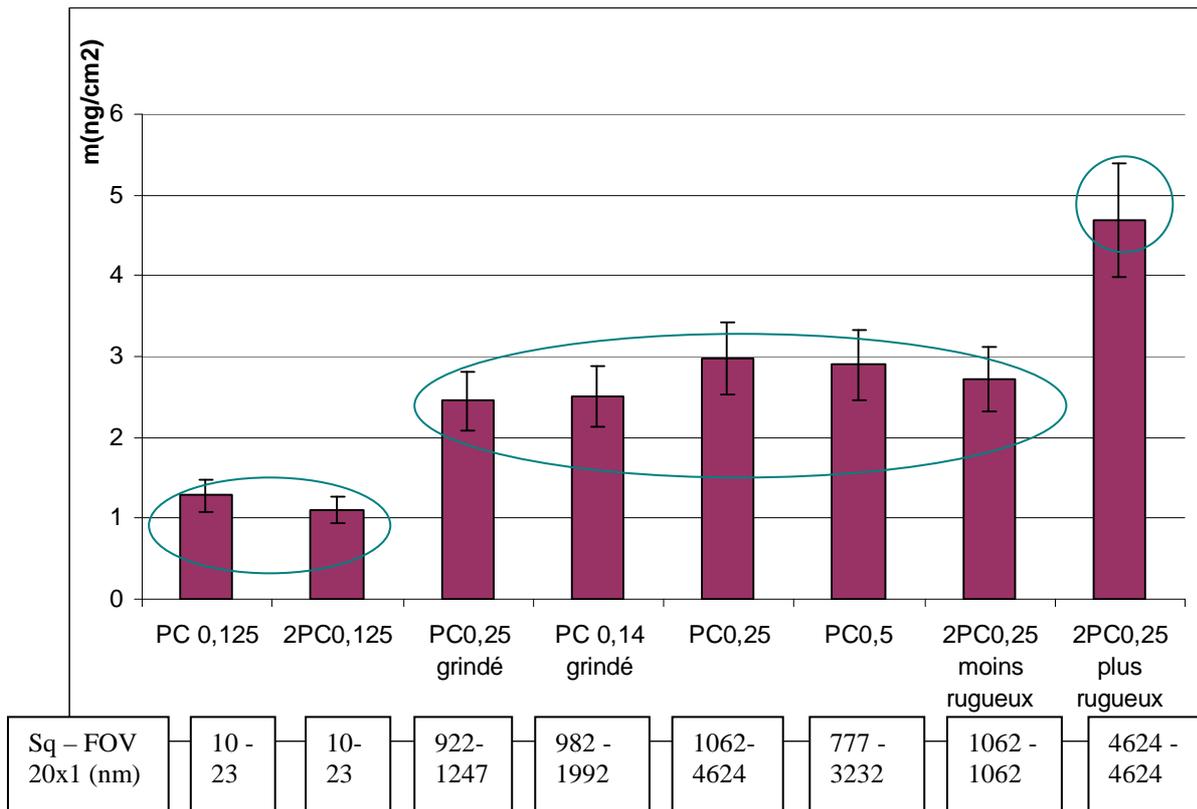
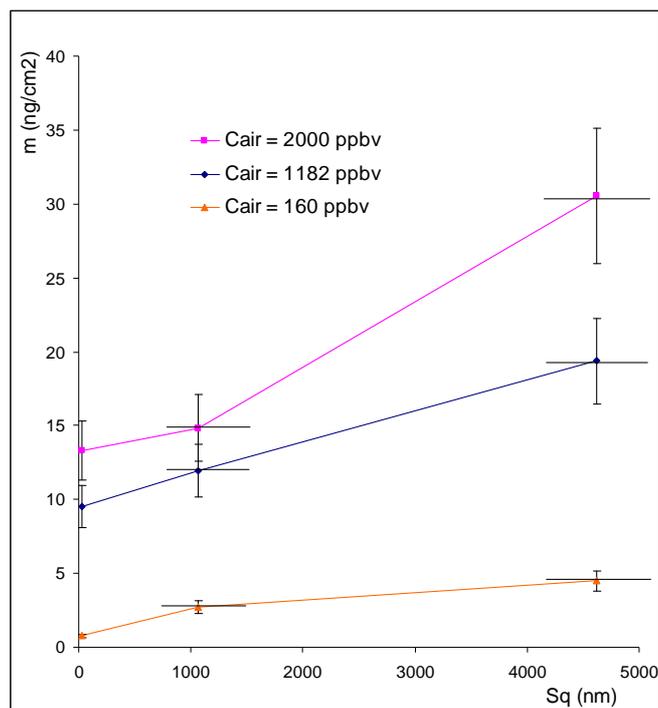


Figure 3.26 : La concentration de l'HF en surface des différents PC déterminée par une exposition de 10 minutes à ~ 160 ppbv

En se basant sur les résultats ci-dessus, nous avons sélectionné un seul matériau caractéristique d'une adsorption intermédiaire pour étudier l'impact de la rugosité sur la sorption de l'HF : le PC d'épaisseur 0,25 mm grindé. La  $C_s$  de l'HF a été mesurée pour différentes concentrations dans l'air. La Fig. 3.27 présente, pour trois concentrations dans l'air, l'évolution de la concentration de l'HF en surface des PC en fonction de la rugosité :

- le point  $S_q = 15$  nm correspond à une exposition d'un échantillon de PC 0,125 mm.
- le point  $S_q = 1084$  nm correspond à une exposition d'un échantillon de PC 0,25 mm grindé.
- le point  $S_q = 4600$  nm correspond à une exposition de deux faces plus rugueuses de PC 0,25 mm.

Les résultats obtenus montrent que quelque soit la concentration de l'HF dans l'air, plus la rugosité est importante et plus la concentration de l'HF en surface du PC est grande, pour les trois concentrations dans l'air considérées (160, 1182 et 2000 ppbv).



**Figure 3.27** : Evolution de la concentration d'HF en surface de films PCs en fonction de la rugosité et de concentration d'exposition (exposition de 10 minutes représentative d'une concentration surfacique)

Dans le cas du PEEK, deux échantillons sont disponibles (cf. tableau 3.19).

**Tableau 3.19** : Rugosité de films PEEKs déterminées par profilométrie optique (Wyko 3 avec le champ de vue 20x1)

Polymère	Rugosité quadratique Sq (nm) ± 5%	
	Face A	Face B
PEEK 0,05mm	37	57
PEEK 0,25mm	43	1451

Seule la face B du PEEK 0,25 mm présente une rugosité différente (1451 nm vs 43 nm). Nous supposons donc qu'une des deux faces de ces deux PEEK adsorbe la même quantité d'HF :  $m_a$ .

$$m_a = m_1 / 2 \text{ avec } m_1 = \text{quantité de l'HF adsorbée dans le PEEK 0,05 mm}$$

La quantité d'HF adsorbée par la face la plus rugueuse  $m_b$  est donc égale à :

$$m_b = m_2 - m_a \text{ avec } m_2 = \text{quantité de l'HF sorbée dans le PEEK 0,25 mm}$$

Nous pouvons donc ensuite tracer l'évolution de la concentration de l'HF en surface du PEEK en fonction de la rugosité (Fig. 3.28). La tendance de cette évolution est similaire à celle obtenue dans le cas du PC.

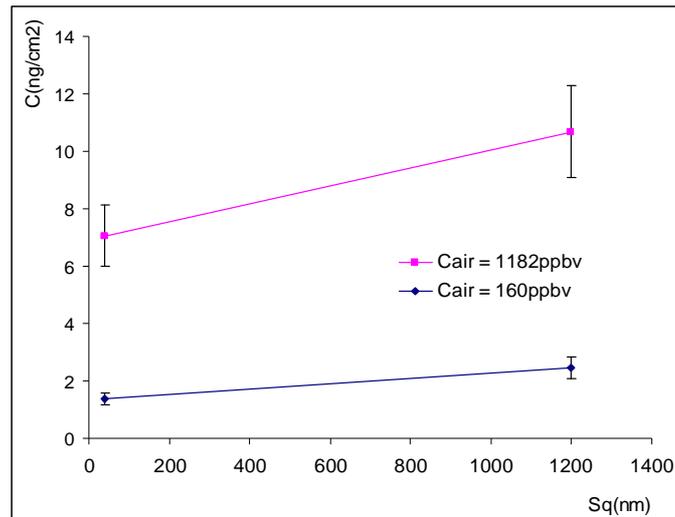


Figure 3.28 : Concentration d'HF en surface des PEEKs en fonction de la rugosité et de concentration d'exposition (exposition de 10 minutes représentative d'une concentration surfacique)

Ces résultats confirment donc que la concentration d'HF en surface des polymères PC et PEEK dépend de la rugosité. Selon le modèle de Fick considéré, la solubilité d'HF doit dépendre également de la rugosité. Ce fait est confirmé par la solubilité de l'HF à ~ 160 ppbv dans le PC plus rugueux d'épaisseur 0,25 mm qui est 11 fois plus grande que celle dans le PC lisse d'épaisseur 0,125 mm. De plus, elle est 2 fois plus grande dans le PEEK plus rugueux d'épaisseur 0,25 mm que dans le PEEK lisse d'épaisseur 0,05 mm.

Pour conclure nous pouvons affirmer que pour comparer la solubilité de l'HF dans différents types de polymères, la rugosité de la surface des polymères doit être du même ordre de grandeur.

### 3.4.3 Etude de la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2, la concentration d'HF dans un FOUP, en présence des plaques en fabrication après certaines étapes, varie de quelques ppbv à quelques ppmv. Ces résultats nous conduisent donc à étudier la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air. Dans cette étude la concentration dans l'air a variée d'une dizaine de ppbv à un ppmv.

Nous évaluons l'effet de la concentration de l'acide dans l'air sur les paramètres suivants :

- la concentration de l'acide en surface de polymère,
- la concentration de l'acide sorbée à saturation,
- les coefficients de transport ( $D$ ,  $S$ ,  $P_e$ ).

### 3.4.3.1 Concentration d'acides en surface et à saturation du polymère en fonction de la concentration dans l'air

Pour rappel, la concentration de l'acide en surface du polymère ( $C_s$ ) est déterminée par une exposition de 10 minutes.  $C_s$  est exprimée en nombre de molécules d'acide par centimètre carré. La concentration de l'acide sorbée à saturation  $C_{vmax}$  est exprimée en nombre de molécules d'acide par centimètre cube.

Les Fig. 3.29 et 3.30 présentent la concentration d'HCl et d'HF en surface de polymère en fonction de leur concentration dans l'air pour les quatre polymères constitutifs des FOUPs. Nous observons que plus la concentration de l'acide dans l'air ( $C_{air}$ ) est grande, plus sa concentration en surface est élevée, ce qui se caractérise par une augmentation très nette de  $C_s$  en fonction de  $C_{air}$ .

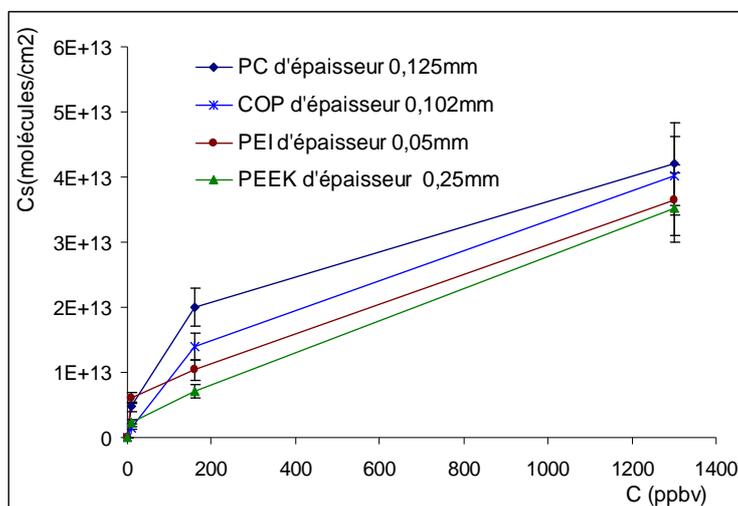


Figure 3.29 Concentration de l'HCl en surface de polymère en fonction de sa concentration dans l'air

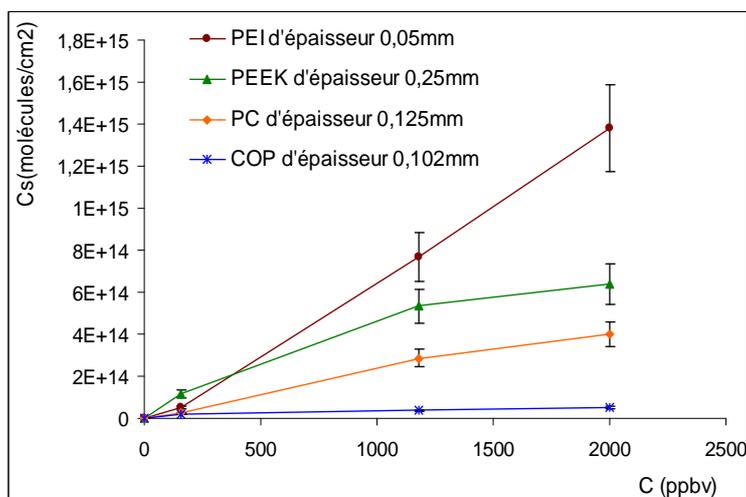


Figure 3.30 Concentration de l'HF en surface de polymère en fonction de sa concentration dans l'air

La capacité d'adsorption de l'HCl par des polymères est plus faible que celle de l'HF. En effet, pour une concentration en acide dans l'air d'environ 1ppmv, la concentration d'HF en surface des polymères est de l'ordre de  $10^{14}$ - $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> contre environ  $10^{13}$  molécules/cm<sup>2</sup> pour le HCl. Ces valeurs sont de l'ordre de grandeur de celles qui caractérisent une adsorption en surface sur des substrats inorganiques non poreux. Par exemple, B. Pelissier et *al.* ont montré que l'adsorption d'une monocouche d'HF en surface d'aluminium est de  $10^{15}$  molécules/cm<sup>2</sup> [54]. Les différences de niveaux significatifs entre HF et HCl pourraient être expliquées par des considérations stériques, la taille de la molécule HCl étant plus grande que celle de la molécule HF.

Les concentrations d'HCl en surface des différents polymères étudiés sont assez proches (Fig. 3.29). Dans le cas de l'HF, les concentrations de surface obtenues sont très différentes d'un polymère à l'autre notamment pour une concentration élevée d'HF dans l'air. Pour ces concentrations élevées, nous pouvons classer l'adsorption de l'HF sur les polymères, dans l'ordre croissant suivant : *COP* < *PC* < *PEEK* < *PEI*. La différence semble être liée aux polarités des surfaces des polymères étudiés et à la capacité d'absorption de l'eau dans ces matériaux (cf. tableau 3.8).

L'adsorption de l'HF par le PEI semble suivre une tendance différente de celle des autres polymères étudiés. Alors que l'évolution de la concentration de surface d'HF tend vers une asymptote pour le PC, le COP et le PEEK, celle du PEI est plutôt linéaire. Le PEI possède donc une capacité d'adsorption beaucoup plus importante que celle des trois autres polymères.

Nous avons choisi le PC 0,125 mm et le PEEK 0,05 mm pour évaluer la concentration d'acide sorbée lorsque la saturation est atteinte, en fonction de sa concentration dans l'air. D'après les résultats présentés dans les tableaux 3.20, 3.21, nous constatons que plus la concentration de l'acide dans l'air est élevée, plus la concentration dans le polymère lorsque la saturation est atteinte, est importante. Les ordres de grandeur de  $C_{vmax}$ , de  $10^{16}$  à  $10^{18}$  molécules/cm<sup>3</sup>, caractérisent bien que les acides sont présents dans le volume du polymère. Comme la concentration en surface, la  $C_{vmax}$  de l'HF est nettement plus élevée que celle de l'HCl. Ces résultats sont cohérents au modèle de Fick considéré dans lequel la concentration dans le polymère, à la saturation, est directement corrélée à sa concentration en surface.

**Tableau 3.20** : Concentration de l'HF sorbé en saturation dans le PC et le PEEK pour différentes concentrations dans l'air

HF	$C_{vmax}$ (molécules/cm <sup>3</sup> )	
	PC 0,125mm	PEEK 0,05mm
160ppbv	1,01 E+17	4,02 E+17
1182ppbv	1,90 E+17	2,26 E+18

**Tableau 3.21** : Concentration de l'HCl sorbé en saturation dans le PC et le PEEK à pour différentes concentrations dans l'air

HCl	$C_{vmax}$ (molécules/cm <sup>3</sup> )	
	PC 0,125mm	PEEK 0,05mm
11 ppbv	9,17 E+15	n.a
160 ppbv	2,83 E+16	4,73 E+16
1300 ppbv	3,77 E+16	8,31 E+16

En conclusion, les concentrations de l'acide en surface et à saturation augmentent en fonction de la concentration dans l'air.

### 3.4.3.2 Evolution des coefficients de transport ( $D$ , $S$ , $P_e$ ) en fonction de la concentration dans l'air

Les coefficients de transport ( $D$ ,  $S$ ,  $P_e$ ) de l'HF et de l'HCl obtenus à différentes concentrations dans le PC 0,125 mm et dans le PEEK 0,05 mm ont été déterminés et sont regroupés dans les tableaux 3.22 et 3.23. Les cinétiques de sorption correspondantes sont rassemblées dans annexe 3.13.

Sur la gamme de concentrations étudiée, d'une dizaine de ppbv à plus d'un ppmv, les coefficients de transport varient en fonction de la concentration dans l'air :

- la solubilité diminue avec la concentration en acide dans l'air,
- le coefficient de diffusion est soit égal (HF - PEEK 0,05 mm) soit augmente avec la concentration en acide dans l'air,
- le coefficient de perméabilité ne présente pas de variations significatives au regard de nos incertitudes élevées, excepté dans le cas de l'HF et du PC où  $P_e$  augmente très fortement (facteur 40).

Ces variations sont nettement plus marquées dans le cas du PC.

La méthodologie expérimentale de détermination du coefficient de diffusion repose sur un modèle, le modèle de Fick, où  $D$  est supposé être indépendant de la concentration de gaz dans le polymère tout au long du processus de sorption. Par la méthode de calcul classique de  $D$ , en utilisant la méthode des temps courts, ainsi que par l'optimisation mathématique, nous observons que nos résultats expérimentaux suivent bien le modèle « de Fick ». Cela signifie que notre hypothèse de départ est valable. Cependant, les résultats de cette partie montrent que  $D$  dépend de la concentration de l'acide dans l'air. Ceci peut être expliqué par le fait que, pour une concentration dans l'air fixée,  $D$  est relativement constant pour la gamme de concentration engendrée dans le polymère tout au long du processus de sorption. Par contre, il varie pour un fort changement de concentration (de dizaines ppbv à plus d'un ppmv).

**Tableau 3.22** : Les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et de l'HCl à différentes concentrations dans le PC d'épaisseur 0,125 mm

<b>Acide</b>	<b>D</b> ( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) $\pm 52 \%$	<b>S</b> ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) $\pm 20 \%$	<b>P<sub>e</sub></b> ( $10^{-15} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) $\pm 72 \%$
HF – 160 ppbv	2,21	0,2328	0,51
HF – 1182 ppbv	339	0,0589	20
HCl – 11 ppbv	6,70	0,3064	0,24
HCl – 160 ppbv	13,1	0,0651	0,85
HCl – 1300 ppbv	51,5	0,0107	0,55

**Tableau 3.23** : Les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et de l'HCl à différentes concentrations dans le PEEK d'épaisseur 0,05 mm

<b>Acide</b>	<b>D</b> ( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) $\pm 64 \%$	<b>S</b> ( $\text{m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) $\pm 26 \%$	<b>P<sub>e</sub></b> ( $10^{-15} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) $\pm 90 \%$
HF - 160 ppbv	3,85	0,9221	3,55
HF - 1182 ppbv	3,87	0,7019	2,72
HCl – 160 ppbv	1,20	0,1087	0,13
HCl – 1300 ppbv	12,1	0,0235	0,28

D'autre part, nous observons qu'en augmentant la concentration en acide dans l'air, nos coefficients de transport se rapprochent de ceux des molécules de tailles comparables à celles référencées dans la littérature (établis par la méthode du temps-retard). En effet,  $D$  augmente jusqu'à  $10^{-13} \text{ m}^2/\text{s}$ ,  $S$  diminue jusqu'à  $0,1 \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ . Ce résultat semble confirmer que la différence remarquable de l'ordre de grandeur de nos coefficients de transport avec ceux obtenus par la méthode du temps-retard est liée aux pressions partielles du gaz étudiées. Ces résultats confirment l'avantage de la méthode de la cinétique de sorption par rapport à la méthode du temps retard dans notre cas d'étude. Comme les coefficients de transport varient en fonction de la concentration du gaz, nos paramètres expérimentaux sont proches de ceux de l'industrie microélectronique. Ainsi, les coefficients déterminés par notre méthode sont donc représentatifs des conditions réelles et des phénomènes de contamination des FOUPs rencontrés au niveau industriel.

### 3.5 Conclusions et perspectives

Au cours de cette étude, les mécanismes de transport de l'HF et de l'HCl dans les polymères constitutifs des FOUPs (PC, PEEK, COP, PEI) ont été caractérisés. Nous avons également mis en évidence l'influence de différents paramètres sur le transport de ces gaz dans les polymères étudiés.

Préalablement, une caractérisation complète des matériaux des FOUPs et des matériaux modèles a été effectuée. Cette caractérisation a montré que les polymères modèles sont représentatifs des polymères des FOUPs qui ont été choisis pour notre étude.

Tous les coefficients de diffusion, de solubilité et de perméabilité de l'HF et de l'HCl dans les polymères des FOUP ont été déterminés par la méthode de la cinétique de sorption associée à la technique d'analyse CI pour une concentration en HF, HCl d'environ 160 ppbv et dans des conditions de la salle blanche (22°C, 1 atm et 40 % RH). A ce jour, ces coefficients ne sont pas référencés dans la littérature. Nos coefficients sont donc les premiers établis dans des conditions expérimentales et reflètent le phénomène réel de la contamination des FOUP de l'industrie microélectronique.

La détermination des coefficients de diffusion est basée sur le modèle « de Fick ». Deux modes de calcul ont été adoptés dans cette thèse : l'un est le calcul classique basé sur la résolution approchée du modèle « de Fick » aux temps courts ( $M_t/M_{\text{sat}} < 0,5$ ) et l'autre est l'optimisation mathématique avec le logiciel Matlab en utilisant l'ensemble des valeurs expérimentales. Les valeurs de D obtenues par ces deux méthodes sont très proches. Les coefficients de détermination  $R^2$  entre le modèle de Fick et les données expérimentales sont très élevés (essentiellement  $> 0,9$  voire 0,999) et montrent la validité du modèle de Fick pour calculer le coefficient de diffusion de l'HF et de l'HCl dans les polymères des FOUPs.

Les coefficients de diffusion d'HF et d'HCl à 160 ppbv dans les polymères étudiés sont plus faibles que ceux de l'H<sub>2</sub>O, une molécule de taille relativement proche des ces deux acides étudiés ( $10^{-15}$  vs  $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s). Par contre, leur solubilité est plus grande que celle de l'eau, ce qui conduit à une perméabilité de ces molécules du même ordre de grandeur. Ces différences d'ordre de grandeur de D et S pourraient être expliquées par des conditions expérimentales très différentes entre notre méthode de « la cinétique de sorption » (très faible pression partielle d'acide, pression atmosphérique, 40 % RH) et celle du temps - retard (pression partielle d'acide élevée, haute pression, gaz sec).

Le classement par ordre croissant des coefficients de diffusion ou de solubilité d'HF et d'HCl dans les polymères n'est pas identique. Dans l'ordre croissant, nous avons :

- Pour le  $D_{\text{HF}}$  :  $COP \leq PC < PEEK \leq PEI$
- Pour le  $D_{\text{HCl}}$  :  $PEI \leq PEEK \leq COP < PC$

Nous avons montré l'influence de différents paramètres sur la sorption de ces acides dans le PC et le PEEK. L'épaisseur n'a pas d'effet sur le coefficient de diffusion qui caractérise les propriétés volumiques des différents PCs et PEEKs.

Sur la gamme de rugosité étudiée, d'une dizaine nm à quelques  $\mu\text{m}$ , elle n'a pas d'impact sur la sorption de l'HCl. Par contre, l'adsorption de l'HF en surface du polymère augmente avec la rugosité et conduit à une solubilité plus forte dans le polymère plus rugueux.

Différentes concentrations de l'acide ont été étudiées, d'une dizaine de ppbv à plus d'un ppmv. Nous avons mis en évidence que plus la concentration de l'acide dans l'air est élevée, plus sa concentration en surface et à la saturation du polymère sont grandes. Les coefficients de transport sont également évalués en fonction de la concentration :  $S$  diminue et  $D$  augmente (ou n'a pas d'effet dans le cas de HF dans le PEEK). Ces évolutions tendent à rapprocher les valeurs des coefficients d'HF et d'HCl aux ordres de grandeurs répertoriés pour d'autres molécules. Cette dépendance de  $D$  et  $S$  à la pression partielle de contaminant confirme l'avantage de la méthode de « la cinétique de sorption » par rapport à celle de la méthode du temps-retard dans notre cas. En effet, nos coefficients de transport sont bien représentatifs des conditions réelles rencontrées dans le FOUP.

Les résultats obtenus seront appliqués dans des conditions réelles du FOUP par la simulation en utilisant le logiciel Comsol. Les deux grandes applications visées sont : la quantification des contaminants sorbés et dégazés par le FOUP et le développement et l'optimisation des conditions de nettoyage du FOUP.

## Bibliographie du chapitre 3

- [1] S. C. George and S. Thomas, "Transport phenomena through polymeric systems," *Progress in Polymer Science*, vol. 26, no. 6, pp. 985–1017, août 2001.
- [2] H. Fontaine, S. Cetre, M. Veillerot, and A. Danel, "Study of the Volatile Organic Contaminants Absorption and their Reversible Outgassing by FOUPs," *Solid State Phenomena*, vol. 145–146, pp. 143–146, 2009.
- [3] B.J. Wu, H. Bai, I.-K. Lin, and S. S. Liu, "Al - Cu Pattern Wafer Study on Metal Corrosion Due to Chloride Ion Contaminants," *Semiconductor Manufacturing, IEEE Transactions on*, vol. 23, no. 4, pp. 553 –558, Nov. 2010.
- [4] T. Kamoshima, Y. Fujii, T. Noguchi, T. Saeki, Y. Takata, H. Ochi, and A. Koiwa, "Ambient gas control in slot-to-slot space inside FOUP to suppress Cu-loss after dual damascene patterning," in *Semiconductor Manufacturing*, pp. 1 –4, 2007.
- [5] J. Charpin and J.P. Agotini, "Perméation gazeuse", *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie et procédés chimiques*, J2800, pp. 1-20.
- [6] J. Crank, "The mathematics of Diffusion", *2nde ed.*, Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [7] M. H. Klopffer and B. Flaconneche, "Transport Properdines of Gases in Polymers: Bibliographic Review Transport de molécules gazeuses dans les polymères: revue bibliographique," *Oil & Gas Science and Technology – Rev. IFP*, Vol. 56, No. 3, pp. 223-244, 2001.
- [8] J. B. Brolly, D. I. Bower, and I. M. Ward, "Finite difference modeling of the gas transport process in glassy polymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, no. 4, pp. 761–768, Dec. 1998.
- [9] J. S. Vrentas, J. L. Duda, and W. J. Huang, "Regions of Fickian diffusion in polymer-solvent systems", *Macromolecules*, vol. 19, no. 6, pp. 1718–1724, 1986.
- [10] H. L. Frisch, "Sorption and transport in glassy polymers—a review," *Polymer Engineering & Science*, vol. 20, no. 1, pp. 2–13, Aug. 2004.
- [11] M. D. Donohue, B. S. Minhas, and S. Y. Lee, "Permeation behavior of carbon dioxide-methane mixtures in cellulose acetate membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 42, no. 3, pp. 197–214, Mar. 1989.
- [12] J. B. Brolly, D. I. Bower, and I. M. Ward, "Diffusion and sorption of CO<sub>2</sub> in poly(ethylene terephthalate) and poly(ethylene naphthalate)", *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 34, no. 4, pp. 769–780, Dec. 1998.
- [13] S.-H. Chen, R.-C. Ruaan, and J.-Y. Lai, "Sorption and transport mechanism of gases in polycarbonate membranes," *Journal of Membrane Science*, vol. 134, no. 2, pp. 143–150, Oct. 1997.
- [14] T. Uragami, H. B. Hopfenberg, W. J. Koros, D. K. Yang, V. T. Stannett, and R. T. Chern, "Dual mode analysis of subatmospheric pressure CO<sub>2</sub> sorption and transport in Kapton H polyimide film," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 24, no. 4, pp. 779–792, Mar. 2003.

- [15] R. M. Felder, C. J. Patton, and W. J. Koros, "Dual mode sorption and transport of sulfur dioxide in kapton polyimide", *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, vol. 19, no. 12, pp. 1895–1909, Mar. 2003.
- [16] R. S. Prabhakar, T. C. Merkel, B. D. Freeman, T. Imizu, and A. Higuchi, "Sorption and Transport Properties of Propane and Perfluoropropane in Poly(dimethylsiloxane) and Poly(1-trimethylsilyl-1-propyne)", *Macromolecules*, vol. 38, no. 5, pp. 1899–1910, 2005.
- [17] M. Sadrzadeh, K. Shahidi, and T. Mohammadi, "Effect of operating parameters on pure and mixed gas permeation properties of a synthesized composite PDMS/PA membrane", *Journal of Membrane Science*, vol. 342, no. 1–2, pp. 327–340, Oct. 2009.
- [18] B. Flaconneche, J. Martin, and M. H. Klopffer, "Permeability, Diffusion and Solubility of Gases in Polyethylene, Polyamide 11 and Poly (Vinylidene Fluoride)," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 56, no. 3, pp. 261–278, May 2001.
- [19] P. Meares, "The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 76, no. 13, pp. 3415–3422, 1954.
- [20] G. Gee, "Some thermodynamic properties of high polymers, and their molecular interpretation," *Q. Rev. Chem. Soc.*, vol. 1, no. 3, pp. 265–298, Jan. 1947.
- [21] Y. Sato, T. Takikawa, S. Takishima, and H. Masuoka, "Solubilities and diffusion coefficients of carbon dioxide in poly(vinyl acetate) and polystyrene," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 19, no. 2, pp. 187–198, février 2001.
- [22] Y. Sato, M. Yurugi, K. Fujiwara, S. Takishima, and H. Masuoka, "Solubilities of carbon dioxide and nitrogen in polystyrene under high temperature and pressure," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 125, no. 1–2, pp. 129–138, Oct. 1996.
- [23] Y. Naito, Y. Kamiya, K. Terada, K. Mizoguchi, and J. Wang, "Pressure dependence of gas permeability in a rubbery polymer," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 61, no. 6, pp. 945–950, Dec. 1998.
- [24] V. Saxena and S. A. Stern, "Concentration-dependent transport of gases and vapors in glassy polymers: II. Organic vapors in ethyl cellulose," *Journal of Membrane Science*, vol. 12, no. 1, pp. 65–85, Nov. 1982.
- [25] J. R. Schoonover, W. P. Steckle Jr., J. D. Cox, C. T. Johnston, Y. Wang, A. M. Gillikin, and R. A. Palmer, "Humidity-dependent dynamic infrared linear dichroism study of a poly(ester urethane)," *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 67, no. 1, pp. 208–213, mai 2007.
- [26] A. C. Loos and G. S. Springer, "Moisture Absorption of Graphite-Epoxy Composites Immersed in Liquids and in Humid Air," *Journal of Composite Materials*, vol. 13, no. 2, pp. 131–147, Apr. 1979.
- [27] S. Popineau, "Durabilité en milieu humide d'assemblages structuraux colles type aluminium/composite", *Thèse*, ENSMP, 2005.
- [28] J. Mercier, "Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites", *Thèse*, 2006.
- [29] B. Dewimille, "Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibres de verre-résine époxyde, thèse ENSMP, Juillet 1981.

- [30] A. Reynier, P. Dole, and A. Feigenbaum, "Additive diffusion coefficients in polyolefins. II. Effect of swelling and temperature on the  $D = f(M)$  correlation," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 10, pp. 2434–2443, Sep. 2001.
- [31] A. Reynier, P. Dole, S. Humbel, and A. Feigenbaum, "Diffusion coefficients of additives in polymers. I. Correlation with geometric parameters," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 82, no. 10, pp. 2422–2433, Sep. 2001.
- [32] W. J. Koros, Barrier polymers and structures : Overview, *ACS Symposium Series*, vol. 423, pp.1-21,1990.
- [33] C. L. Aitken, W. J. Koros, and D. R. Paul, "Gas transport properties of biphenol polysulfones," *Macromolecules*, vol. 25, no. 14, pp. 3651–3658, 1992.
- [34] I. Pinnau and L. G. Toy, "Gas and vapor transport properties of amorphous perfluorinated copolymer membranes based on 2,2-bistrifluoromethyl-4,5-difluoro-1,3-dioxole/tetrafluoroethylene," *Journal of Membrane Science*, vol. 109, no. 1, pp. 125–133, Jan. 1996.
- [35] M. W. Hellums, W. J. Koros, G. R. Husk, and D. R. Paul, "Fluorinated polycarbonates for gas separation applications," *Journal of Membrane Science*, vol. 46, no. 1, pp. 93–112, Sep. 1989.
- [36] Fabienne Poulard, Adhésion du polyamide 11 : mécanismes et vieillissement hygrothermal, *Thèse*, Septembre 1998.
- [37] J. Verdu, Action de l'eau, *Techniques de l'Ingénieur, Plastiques et composites*, A3165, pp. 2-6.
- [38] B. Flaconnèche, J. Martin, and M. H. Klopffer, "Transport Properties of Gases in Polymers: Experimental Methods," *Oil & Gas Science and Technology*, vol. 56, no. 3, pp. 245–259, May 2001.
- [39] S. Marais, J. . Saiter, C. Devallencourt, Q. . Nguyen, and M. Métayer, "Study of transport of small molecules through ethylene-co-vinyl acetate copolymers films. Part B: CO<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> gases," *Polymer Testing*, vol. 21, no. 4, pp. 425–431, 2002.
- [40] H. Ardebili, C. Hillman, M. A. E. Natishan, P. McCluskey, M. G. Pecht, and D. Peterson, "A comparison of the theory of moisture diffusion in plastic encapsulated microelectronics with moisture sensor chip and weight-gain measurements," *Components and Packaging Technologies, IEEE Transactions on*, vol. 25, no. 1, pp. 132–139, Mar. 2002.
- [41] P. P. Roussis, "Diffusion of water vapour in polymethyl methacrylate," *Journal of Membrane Science*, vol. 15, no. 2, pp. 141–155, Sep. 1983.
- [42] J. L. Ayres, J. L. Osborne, H. B. Hopfenberg, and W. J. Koros, "Effect of variable storage times on the calculation of diffusion coefficients characterizing small molecule migration in polymers," *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.*, vol. 22, no. 1, pp. 86–89, 1983.
- [43] S. B. Kulkarni, A. A. Kittur, S. S. Kulkarni, and M. Y. Kariduraganavar, "Investigations on sorption, diffusion and permeation of chloro-alkanes and -alkenes through fluoroelastomeric membranes," *Desalination*, vol. 196, no. 1–3, pp. 43–54, Sep. 2006.

- [44] B. Wong, Z. Zhang, and Y. P. Handa, "High precision gravimetric technique for determining the solubility and diffusivity of gases in polymers," *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, vol. 36, no. 12, pp. 2025–2032, Dec. 1998.
- [45] J. H. Aubert, "Solubility of carbon dioxide in polymers by the quartz crystal microbalance technique," *The Journal of Supercritical Fluids*, vol. 11, no. 3, pp. 163–172, Jan. 1998.
- [46] K. Miura, K. Otake, S. Kurosawa, T. Sako, T. Sugeta, T. Nakane, M. Sato, T. Tsuji, T. Hiaki, and M. Hongo, "Solubility and adsorption of high pressure carbon dioxide to poly(styrene)," *Fluid Phase Equilibria*, vol. 144, no. 1–2, pp. 181–189, février 1998.
- [47] P. A. Rodgers, "Pressure–volume–temperature relationships for poly(vinylidene fluoride) and polyamide 11," *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 50, no. 12, pp. 2075–2083, Mar. 2003.
- [48] Y. Borde, "Gestion de la contamination en microélectronique avancée", *Thèse*, INPG, Novembre 2008.
- [49] H. Fontaine and M. Veillerot, "Plastic Containers Contamination by Volatile Acids: Accumulation, Release and Transfer to Cu-Surfaces during Wafers Storage," *Solid State Phenomena*, vol. 134, pp. 251–254, 2008.
- [50] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, 2nd ed. Oxford University Press, USA, 2009.
- [51] J. Y Shin et al., "Chemical structure and physical properties of cyclic olefin copolymers (IUPAC Technical Report)" ; *Pure Appl. Chem.*, Vol. 77, No. 5, pp. 801–814, 2005.
- [52] P. Pascal, A. Pacault, and G. Pannetier, *Nouveau traité de chimie minérale*. Masson, 1960.
- [53] L. Hackspill, J. Besson, and A. Hérold, "Chimie minérale: Généralités, Gaz rares, Hydrogène, Halogènes, Familles de l'oxygène, de l'azote et du carbone", *Presses universitaires de France*, 1957.
- [54] B. Pelissier, H. Fontaine, A. Beaurain, A. Danel, and O. Joubert, "HF contamination of 200 mm Al wafers: A parallel angle resolved XPS study," *Microelectronic Engineering*, vol. 88, no. 6, pp. 861–866, juin 2011.
- [55] M. B. Hägg, "Membrane purification of Cl<sub>2</sub> gas : II. Permeabilities as function of temperature for Cl<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> and HCl in perfluorinated, glass and carbon molecular sieve membranes", *Journal of Membrane Science*, vol. 177, pp. 109–128, 2000.
- [56] J. Barton and C. Guillemet, "Le verre, science et technologie", pp. 158, *L'Editeur: EDP Sciences*, 2005.



# CHAPITRE 4

## EVALUATION DES TECHNIQUES DE NETTOYAGE DE LA CONTAMINATION MOLECULAIRE DES FOUPS

Introduction et état de l'art .....	136
4.1 Méthodologie expérimentale.....	138
4.1.1 Méthodologie de contamination intentionnelle et de nettoyage d'un FOUP vide .....	138
4.1.1.1 Contamination intentionnelle d'un FOUP vide par l'HF.....	138
4.1.1.2 Méthodes de nettoyage.....	143
4.1.2 Méthodologie de contamination et de décontamination des FOUPs contenant des plaques.....	145
4.1.3 Méthodologie de caractérisation de la contamination en HF.....	146
4.1.3.1 Caractérisation du niveau d'HF dans l'atmosphère du FOUP.....	146
4.1.3.2 Caractérisation du niveau d'HF sur les plaques.....	146
4.2 Comparaison et optimisation des méthodes de nettoyage des FOUPs vides .....	148
4.2.1 Comparaison de l'efficacité de décontamination des différentes méthodes de nettoyage AUD, DMS et APR .....	148
4.2.1.1 FOUPs contaminés en proche surface.....	148
4.2.1.2 FOUPs contaminés en volume.....	154
4.2.2 Influence de la température.....	157
4.2.3 Comparaison entre AUD et APR.....	158
4.3 Impact de l'étape APR sur la contamination des plaques Al et Si .....	160
4.3.1 Transfert de la contamination en HF des FOUPs vers des plaques.....	160
4.3.1.1 Evolution de la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP en présence des plaques .....	160
4.3.1.2 Cinétique de la contamination en HF des plaques par le FOUP.....	161
4.3.1.3 Bilan massique .....	162
4.3.2 Impact de l'étape APR sur le transfert de l'HF vers les plaques .....	163
4.3.2.1 Plaques Al.....	164
4.3.2.2 Plaques Si .....	165
4.3.3 Efficacité de l'étape APR sur la décontamination des matériaux du FOUP en présence des plaques .....	166
4.4 Conclusions et perspectives .....	167

## Introduction et état de l'art

Le contrôle de la contamination moléculaire volatile (Airborne Molecular Contamination, « AMC ») des FOUPs joue un rôle important dans le maintien de hauts rendements sur des étapes critiques de fabrication de l'industrie microélectronique. Différents équipements ont ainsi été développés afin de réduire cette contamination, en présence ou non des plaques.

La problématique de la décontamination de l'AMC est récente. De ce fait, peu de littérature a été référencée, à ce jour, sur l'efficacité des différents procédés mis en œuvre.

Dans la problématique du transfert de la contamination moléculaire croisée des FOUPs vers les plaques, le dioxygène et l'humidité sont deux facteurs importants qui favorisent la corrosion et la formation d'oxydes sur des couches métalliques contenues sur les plaques. Certaines études ont montré qu'une purge des FOUPs par des gaz inertes comme le diazote peut réduire significativement la quantité de dioxygène et le taux d'humidité dans leur atmosphère [1–4]. En effet J. Frickinger *et al.* [1] ont montré qu'une purge au diazote à un débit de 10 L/min pendant 9 minutes peut maintenir la concentration du dioxygène à un taux inférieur à 0,1 % pendant 4 h. Dans ces conditions, l'humidité peut quand à elle être abaissée jusqu'à 1% juste après la purge, mais elle augmente ensuite significativement à une vitesse de 0,15%/min jusqu'à atteindre l'humidité de la salle blanche. Cette mise à l'équilibre avec l'atmosphère de la salle dure environ 4 h après purge.

M. Otto *et al.* ont quant à eux étudié l'influence du vide et de la température sur la réduction de la contamination ionique, organique et métallique des plaques stockées [5]. Dans cette étude, ils ont utilisé quelques FOUPs retirés d'une ligne de procédé de fabrication de semi-conducteur dont le niveau de contamination était faible et non-maîtrisé. Les FOUPs contenant différentes plaques de silicium ont été placés dans l'équipement, porte fermée. Deux paramètres ont été réglés : le vide (primaire = 0,1 mbar ou secondaire = 0,01 mbar) et la température (ambiante ou 60°C). Leurs résultats montrent que la pression et la température n'influent pas sur la contamination ionique ou métallique des plaques. Par contre, l'augmentation de la température favorise le dégazage des contaminants organiques du FOUP.

F. Herran *et al* se sont également penchés sur la décontamination d'espèces ioniques et organiques du FOUP par AUD (Advanced Ultra Desorber). L'équipement utilisé permet de contrôler également le vide et la température [6]. Cette étude a porté sur des FOUPs ayant stockés des plaques en cours de fabrication, et dont les concentrations en acides totaux sont de l'ordre de 11 ppbv  $\pm$  30 %. Le FOUP est ici ouvert pendant le processus de décontamination. Les résultats ont montré que le vide et la température ont une efficacité notable pour lutter contre les contaminants acides et organiques présents dans les FOUPs. En effet, une mise sous vide secondaire ( $\sim 4 \cdot 10^{-4}$  mbar) de 4 h à 70°C peut ainsi éliminer 70 % des acides totaux dans l'atmosphère du FOUP.

Actuellement, STMicroelectronics utilise trois techniques pour la décontamination moléculaire des FOUPs :

- le nettoyage des FOUPs vides à haute température (jusqu'à 70°C) sous vide secondaire : équipement AUD
- le nettoyage des FOUPs vides à l'eau ultra pure, suivi d'un séchage à 50°C : équipement DMS (Dynamic Micro Systems) M300,
- la mise sous vide secondaire des FOUPs vides ou contenant des plaques : équipement APR (Adixen Pod Regenerator) 4300.

L'objectif de ce chapitre est d'évaluer l'efficacité de nettoyage d'un FOUP vide par ces trois méthodes et d'étudier l'impact de l'étape APR sur la contamination présente sur les plaques (aluminium ou silicium). Parmi les contaminants moléculaires du FOUP, l'HF est actuellement le plus critique chez STMicroelectronics du fait de son implication dans des phénomènes de corrosion et de croissance cristalline. Par ailleurs, les FOUPs BE sont utilisés pour stocker les plaques des étapes BEOL (Back End Of Line) (cf. §1.1) contenant des interconnexions métalliques, les parties les plus sensibles aux acides. Cette étude a donc été effectuée à partir des FOUPs BE intentionnellement contaminés avec de l'HF.

Ce chapitre comprend les trois parties suivantes :

- méthodologie expérimentale qui décrit la méthode de contamination intentionnelle, les méthodes de nettoyage des FOUPs et les méthodes de caractérisation du niveau de contamination en HF, utilisées
- les résultats sur l'évaluation et la comparaison des différentes méthodes de nettoyage du FOUP vide,
- les résultats sur l'impact de l'étape APR sur la contamination des plaques.

## 4.1 Méthodologie expérimentale

### 4.1.1 Méthodologie de contamination intentionnelle et de nettoyage d'un FOUP vide

#### 4.1.1.1 Contamination intentionnelle d'un FOUP vide par l'HF

Dans le cadre de cette étude, les FOUPs ont intentionnellement été contaminés, afin d'avoir, avant l'étape de décontamination, des niveaux de contaminants maîtrisés et répétables d'une expérience à l'autre. Pour ce faire, 10  $\mu\text{L}$  d'une solution d'HF à 1 % sont déposés dans le FOUP sur une coupelle en téflon. En considérant que le FOUP est un système étanche et non absorbant de 28 litres, cette quantité conduirait, après évaporation totale de la goutte, obtenue au bout de 2 h, à une concentration théorique de 4600 ppbv dans le FOUP. Nous constatons par ailleurs que ce dépôt n'induit pas d'augmentation significative de l'humidité, l'augmentation étant de l'ordre de  $10^{-4}$  %. Après une durée de contamination fixée, l'atmosphère du FOUP est renouvelée par une ouverture de la porte du FOUP sous hotte, pendant un laps de temps fixé.

#### a) Concentrations mesurées après contamination et répétabilité de la contamination

L'évolution de la teneur de l'HF dans l'atmosphère du FOUP, mesurée par bullage et CI, est illustrée par la figure 4.1.

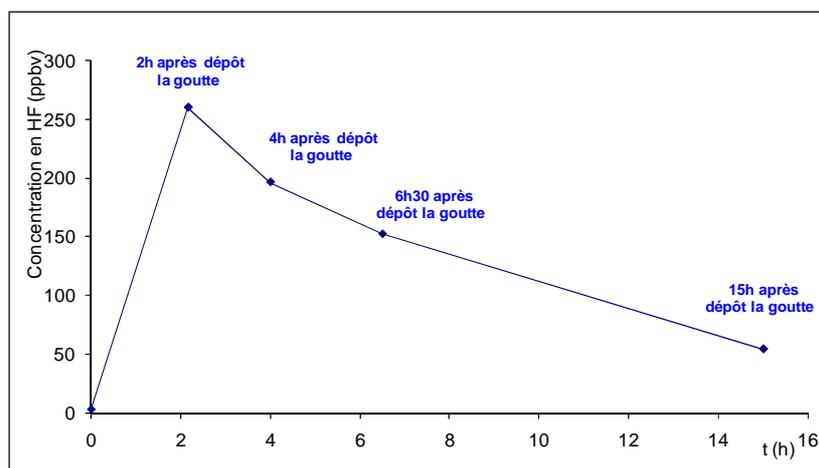


Figure 4.1 : Evolution de la concentration de l'HF dans l'atmosphère du FOUP contaminé par 10 $\mu\text{L}$  HF 1 % en fonction du temps

Nous observons que la concentration de ce contaminant atteint un maximum de 250 ppbv environ 2 h après le dépôt de la goutte. Cette concentration correspond approximativement à 5 % de la concentration de l'HF attendue, et décroît ensuite régulièrement au cours du temps.

Cette évolution signifie que la majorité de l'HF est soit sorbée par le FOUP, soit échangée avec l'atmosphère de la salle blanche par les filtres, soit sorbée par la coupelle en teflon.

- Les échanges avec l'atmosphère de la salle blanche étant très limités, malgré la non étanchéité parfaite des FOUPs [18], ils ne contribuent que faiblement à la diminution de concentration observée.
- L'évaporation rapide de la goutte ainsi que la faible surface de la coupelle limitent les pertes d'HF par sorption par la coupelle.

Nous pouvons donc penser que l'HF est majoritairement sorbé par les matériaux polymères du FOUP, et que ceux-ci présentent une très forte affinité vis-à-vis de l'HF étant donné la diminution rapide de sa concentration.

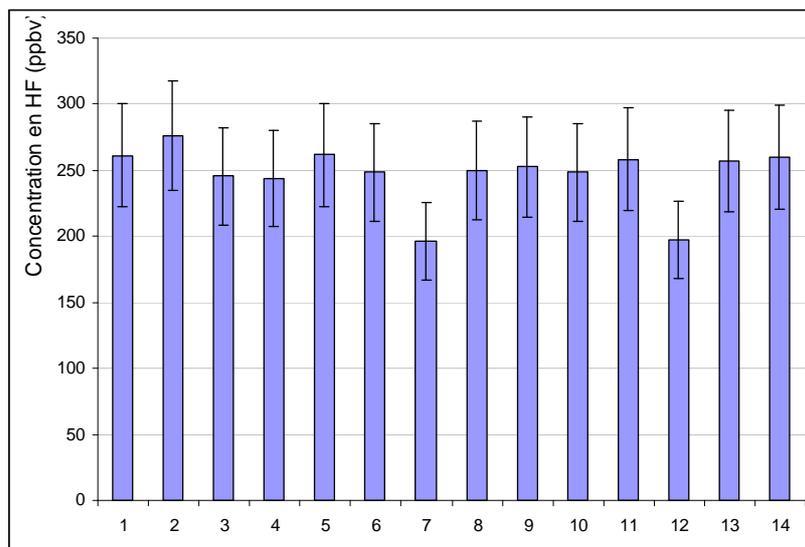
Dans la suite du travail, nous considèrerons donc deux cas d'étude selon la durée  $t_c$  de la contamination :

- contamination du FOUP en « proche surface » ( $t_c = 2$  h),
- contamination du FOUP en « volume » ( $t_c = 15$  h).

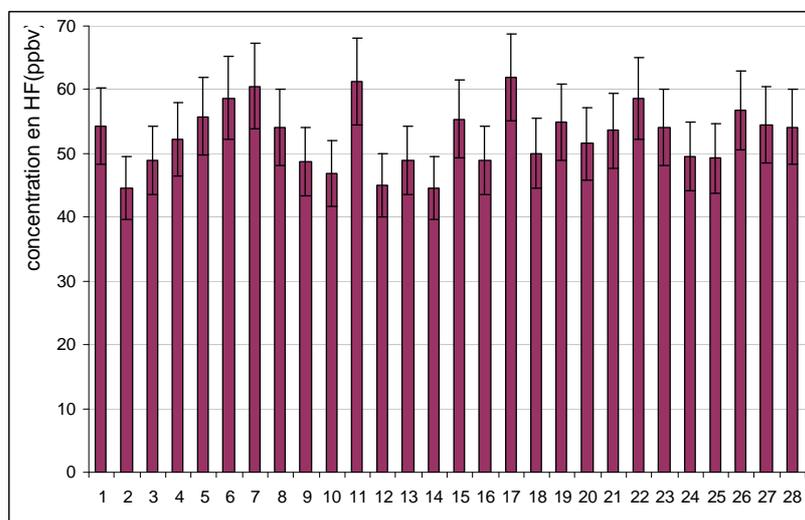
Le temps  $t_c = 2$  h correspond aux cas standards de stockage des plaques en production chez STMicroelectronics, alors que le temps  $t_c = 15$  h représente un cas extrême très défavorable en condition industrielle.

Dans les conditions expérimentales adoptées, la concentration de l'HF obtenue 2 h après le dépôt de la goutte est proche de celle de l'HF dans les FOUPs qui stockent les plaques après les étapes contaminantes de la production industrielle telles que le retrait de la résine sous plasma ( $O_2$ ,  $N_2$  et  $CF_4$ ) en FEOL (Front-End Of Line) ou les gravures de Via et ligne en BEOL (Back-End Of Line) (cf. §2.1).

La première étape de l'étude a eu pour but de vérifier la répétabilité de la contamination volontaire, afin de pouvoir par la suite comparer l'efficacité de décontamination des différentes techniques étudiées. Cette répétabilité a été étudiée sur 14 FOUPs pour une contamination de proche surface ( $t_c = 2$  h), et 28 FOUPs pour une contamination de volume ( $t_c = 15$  h). Les concentrations moyennes et les variabilités déterminées obtenues sont respectivement de  $246 \pm 15$  ppbv ( $1 \sigma$ ) pour une contamination de surface (Fig. 4.2a) et de  $53 \pm 4$  ppbv ( $1 \sigma$ ) pour une contamination de volume (Fig. 4.2b). La méthode de contamination intentionnelle par une goutte d'un volume de  $10 \mu\text{L}$  d'une solution d'HF à 1 % peut donc être considérée comme fiable et répétable.



a) FOUP contaminé en proche surface



b) FOUP contaminé en volume

Figure 4.2 : Répétition de la contamination intentionnelle : concentration de l'HF dans l'atmosphère du FOUP mesurée par bulleur - CI : a) contaminé en proche surface ( $t_c = 2$  h), b) contaminé en volume ( $t_c = 15$  h)

### b) Etude du temps d'ouverture du FOUP après la contamination

Après un temps de contamination fixé (2 h ou 15 h), le FOUP est ouvert sous une hotte ventilée afin de renouveler son atmosphère et de retirer la coupelle en téflon. Cette opération se rapproche des conditions rencontrées lors de la sortie ou l'entrée de plaques dans le FOUP lors des étapes industrielles. Dans ce cas d'étude, cette opération est considérée comme l'étape de retrait des plaques après 2 h ou 15 h de stockage dans le FOUP. Différents temps d'ouverture ont été testés : 30 secondes, 2 et 5 minutes. Les résultats présentés ci-dessous (Fig. 4.3) montrent que le taux d'évacuation de l'HF dans l'atmosphère du FOUP est similaire pour 2 ou 5 minutes d'ouverture, de l'ordre de 80 %, et qu'il est plus faible après 30 s

d'ouverture, de l'ordre de 44 %. Nous considérons que l'atmosphère du FOUP est bien renouvelée après 2 minutes d'ouverture du FOUP et ce temps sera donc appliqué dans la suite du travail.

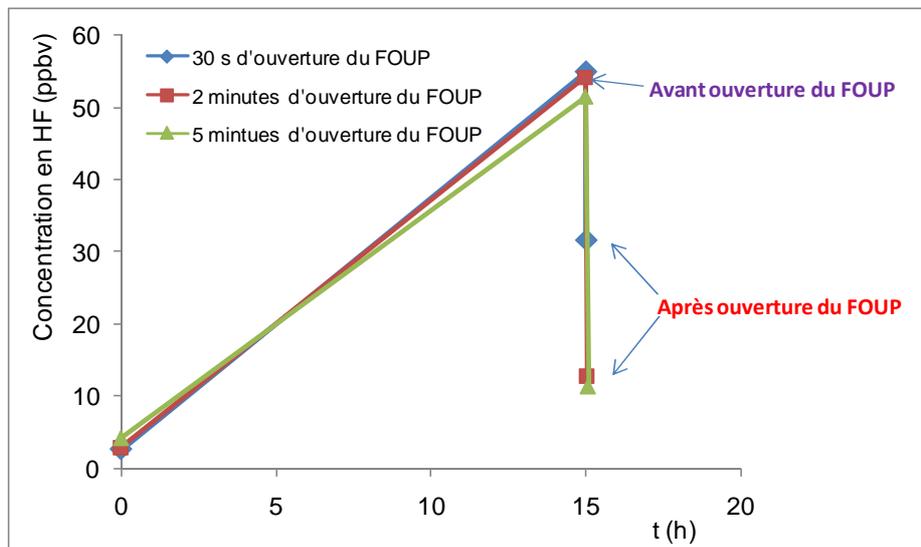


Figure 4.3 : La concentration de l'HF dans le FOUP contaminé en volume avant et juste après ouverture du FOUP en fonction du temps d'ouverture du FOUP

### c) Profils de concentration après ouverture et fermeture de la porte du FOUP

Les Fig. 4.4 et 4.5 présentent l'évolution de la concentration de l'HF dans l'atmosphère du FOUP dans les deux scénarii de contamination étudiés.

Nous constatons que dès l'ouverture du FOUP (appelé purge dans les figures), la concentration de l'HF chute rapidement. Elle passe en effet de 260 ppbv à 10 ppbv pour la contamination de surface et de 55 ppbv à 9 ppbv pour la contamination de volume. La concentration augmente ensuite dès la fermeture du FOUP pour diminuer à nouveau et tendre vers une asymptote. Ceci met clairement en évidence :

- L'étape de renouvellement de l'atmosphère du FOUP après ouverture de celui-ci
- le phénomène de dégazage de l'HF par les matériaux du FOUP
- le phénomène de ré-absorption, les échanges avec l'environnement extérieur du FOUP étant négligeables du fait du faible taux de fuite.

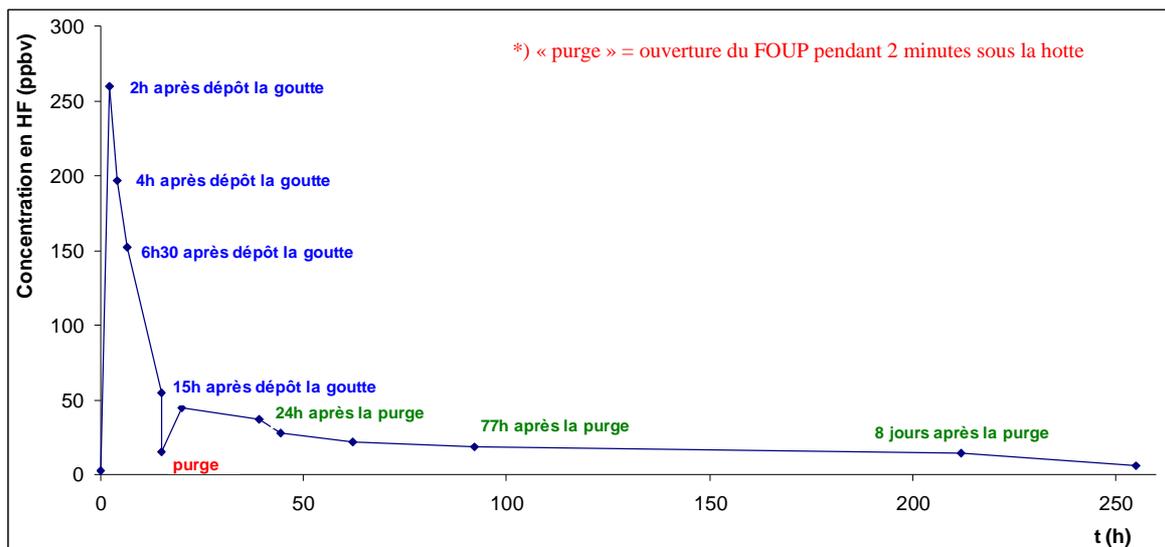


Figure 4.4 : Suivi de la concentration de l'HF dans l'atmosphère du FOUP contaminé en proche surface ( $t_c = 2$  h) par  $10\mu\text{L HF } 1\%$

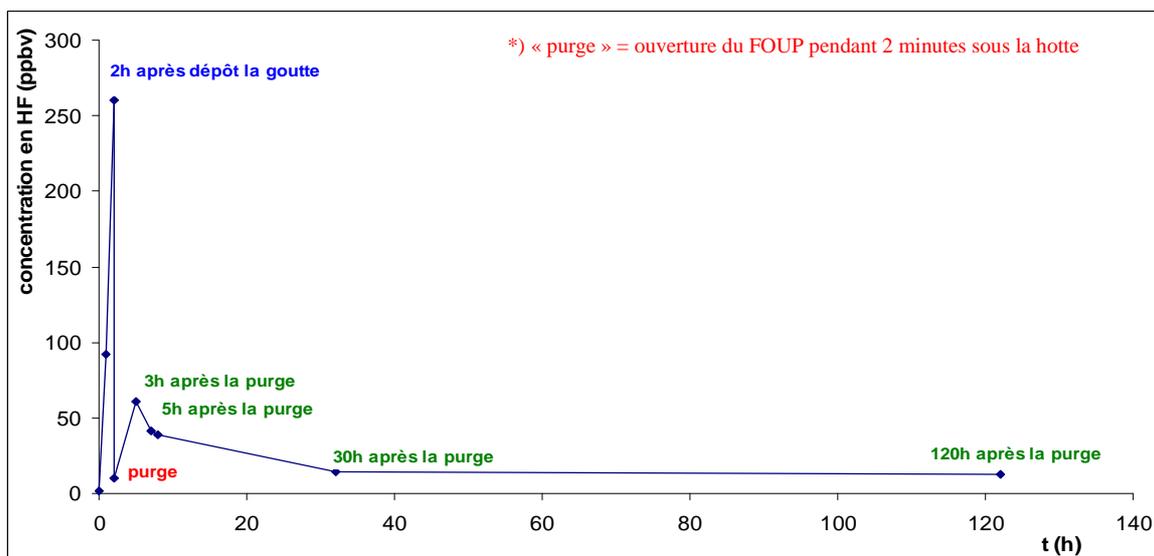


Figure 4.5 : Suivi de la concentration de l'HF dans l'atmosphère du FOUP contaminé en volume ( $t_c = 15$  h) par  $10\mu\text{L HF } 1\%$

Les courbes montrent également que le taux de dégazage de l'HF par le FOUP contaminé en proche surface est plus élevé que celui du FOUP contaminé en volume. En effet, les concentrations en HF, 5h après la purge, sont respectivement de 61 et 44 ppbv. On peut donc supposer qu'après une durée de contamination courte (2 h), la concentration en HF dans le matériau polymère près de la surface est plus élevée que celle dans le FOUP contaminé en volume (15 h), cette concentration étant directement liée à la concentration de l'atmosphère du FOUP.

Dans l'industrie microélectronique, les FOUP ayant été contaminés au cours des différentes étapes de la production, subissent une décontamination avant leur remise en service. Dans le cadre de notre étude, les FOUP ayant été contaminés en proche surface (2 h) sont nettoyés 3 h après leur ouverture. La concentration en HF dans le FOUP avant le nettoyage est d'environ 60 ppbv. Dans le cas d'une contamination en volume (15 h), le FOUP est nettoyé 24 h après son ouverture. La concentration en HF est de l'ordre de 37 ppbv. Ces concentrations sont tout à fait représentatives de celles mesurées dans les FOUPs vides en production à des concentrations plutôt élevées.

Suite à ces contaminations volontaires, les FOUPs ont été nettoyés par différentes méthodes.

#### 4.1.1.2 Méthodes de nettoyage

##### a) Nettoyage par AUD (Adixen Ultra desorber)

L'AUD est un équipement qui a été conçu à l'origine pour réduire l'humidité résiduelle des containers après lavage à l'eau déionisée. Suite à des expériences ayant montré que l'équipement pouvait également faire désorber des molécules contaminantes, il a été rebaptisé Adixen Ultra Desorber. Cet équipement est constitué d'une chambre à vide pouvant contenir jusqu'à 4 FOUPs, d'un groupe de pompage primaire, d'une pompe turbo moléculaire permettant d'atteindre un vide secondaire de  $10^{-3}$  mbar et de 4 modules de chauffage infrarouge permettant d'atteindre une température de 80°C dans l'enceinte (Fig. 4.6 a). Le FOUP nettoyé par cette méthode est un FOUP vide, sa porte, ouverte manuellement, le reste pendant l'opération.

Dans le cadre de cette étude, le FOUP est nettoyé pendant 4 h à 70°C, ce qui correspond à une recette classique en production. Nous avons testé également l'effet de la température sur un deuxième essai: 4 h, 22°C (température de la salle blanche).

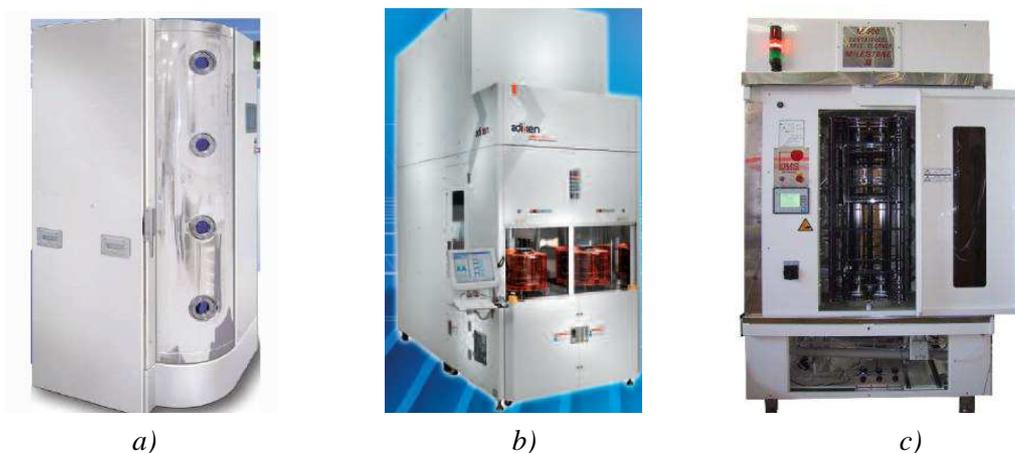


Figure 4.6 : Les équipements de nettoyage des FOUPs : a) AUD, b) APR, c) DMS

## b) Nettoyage par APR (Adixen Pod Regenerator) 4300

L'APR est un équipement qui a été conçu pour réduire la contamination inorganique et organique sur les plaques et à la surface du FOUP sous l'effet du vide. L'injection de diazote en fin de processus, pour remonter à la pression atmosphérique, permet de plus de diminuer l'hygrométrie dans le FOUP ce qui devrait limiter les problèmes de corrosion sur les couches métalliques notamment.

L'équipement APR se compose de 4 chambres qui peuvent charger chacune 1 FOUP contenant ou non des plaques (Fig. 4.6.b). Le principe général de l'opération est de diminuer la pression dans la chambre à l'aide de pompes primaires et turbo moléculaires. Le FOUP n'étant pas parfaitement étanche (joint de porte, orifices plus filtres particulaires d'équilibre des pressions interne et externe du FOUP) la pression interne du FOUP diminue également au cours du procédé jusqu'à atteindre un vide primaire poussé ( $10^{-3}$  mbar).

Une étape « APR » enchaîne les 3 phases suivantes (Fig.4.7) :

- 1) Descente en pression jusqu'à 0,1 mbar. Cette étape dure 5 minutes.
- 2) Stabilisation de la pression. La pression dans la chambre est de l'ordre de  $10^{-3}$  mbar après 1h. La durée de cette phase est ajustable.
- 3) Injection de diazote pour remonter à la pression atmosphérique. Cette phase dure 5 minutes.

Dans la recette standard utilisée chez STMicroelectronics pour un FOUP contenant ou non des plaques, la durée totale d'une étape APR est de 1h.

Dans l'étude d'évaluation des techniques de nettoyage des FOUPs vides, nous avons choisi une durée totale de 4 h afin de comparer cette méthode avec la méthode AUD.

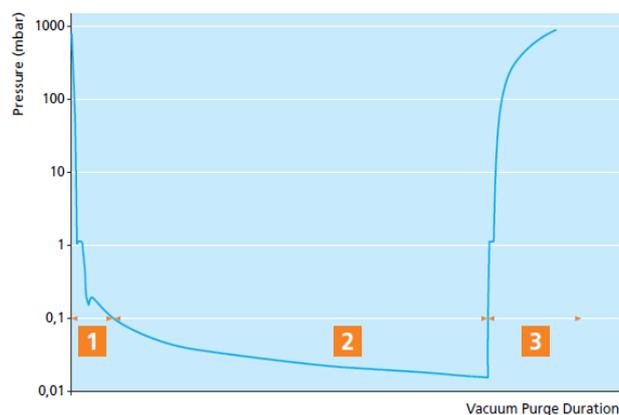


Figure 4.7 : Evolution de la pression dans la chambre de l'APR pendant le process de nettoyage

### c) Nettoyage DMS (Dynamic Micro Systems) M300

Le DMS M300 est un équipement de nettoyage du FOUP utilisant de l'eau déionisée (EDI) (Fig.4.6.c). Cette méthode se déroule en trois étapes :

- 1) Nettoyage et rinçage : des jets d'EDI à 50°C sont envoyés dans le FOUP pendant 4 minutes.
- 2) Séchage 1 : le FOUP est séché pendant 35 minutes par centrifugation et chauffage infra rouge à 50 °C par un flux d'air.
- 3) Séchage 2 : d'une durée de 15 minutes, il est réalisé par centrifugation et chauffage infrarouge à 50°C par un flux de diazote.

#### 4.1.2 Méthodologie de contamination et de décontamination des FOUPs contenant des plaques

Les plaques utilisées dans cette étude sont des plaques Silicium et des plaques Aluminium (une couche de 550 nm en AlCu0,5% est déposée par PVD<sup>11</sup> sur le substrat en Si/TEOS<sup>12</sup>). Le FOUP est contaminé en volume selon les protocoles décrits dans le paragraphe 4.1.1.1. Deux plaques (aluminium ou silicium) de 300 mm sont ensuite placées dans le FOUP contaminé (slots 5 et 20) après 24 h d'attente (Fig. 4.8) :

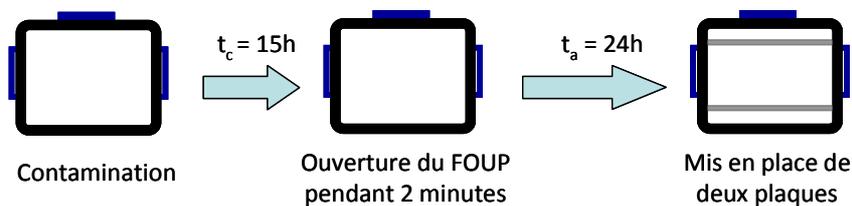


Figure 4.8 : Protocole de contamination des plaques par un FOUP contaminé intentionnellement

Après une durée d'exposition des plaques  $t_e$  fixée, le FOUP contenant les plaques subit l'étape APR pendant 1 h. Après l'étape APR, les plaques restent dans le FOUP durant un temps d'attente  $t_{a-p}$  (temps après l'étape APR). Elles sont ensuite retirées du FOUP pour être transférées en FOSB<sup>13</sup> et envoyées en analyse (Fig. 4.9). L'objectif de l'étude du temps  $t_e$  est d'évaluer si l'APR peut décontaminer des molécules d'HF déposées sur les plaques pendant leur exposition dans le FOUP. L'étude du temps d'attente des plaques dans le FOUP après l'étape APR,  $t_{a-p}$ , sert quant à elle à évaluer l'effet de l'APR sur le dégazage de l'HF par le FOUP, puis sur le transfert sur les plaques.

<sup>11</sup> PVD (Physical Vapor Deposition) : Le dépôt physique en phase vapeur

<sup>12</sup> TEOS : Tetra Ethyl Ortho Silicate

<sup>13</sup> FOSB (Front Opening Shipping Box) : est un container en polycarbonate qui est utilisé pour transporter des plaques entre deux salles blanches distinctes, souvent pour transporter des plaques « finales » à l'emballage.

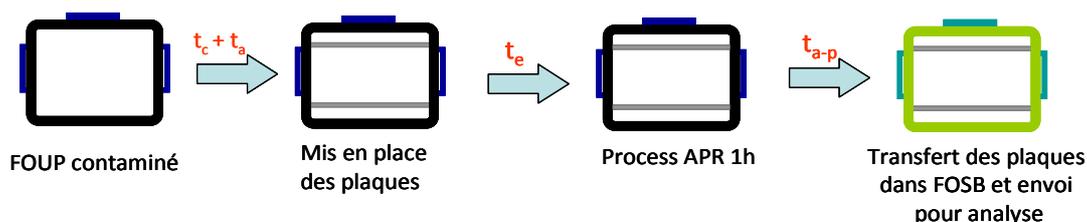


Figure 4.9 : Enchaînement de contamination – décontamination du FOUP par l'APR avec les plaques

Deux grands scénarii de contamination – décontamination du FOUP contenant des plaques ont été étudiés :

- 1) Sans temps d'exposition ( $t_e$ ) et sans temps d'attente ( $t_{a-p}$ ) des plaques dans le FOUP avant et après l'étape APR ( $t_e$  et  $t_{a-p} = 5$  minutes). Les plaques références dans ce cas de figure sont des plaques exposées pendant 1 heure et 10 minutes dans un autre FOUP contaminé.
- 2) Avec un temps d'exposition des plaques dans le FOUP  $t_e$  de 2 h, et deux temps  $t_{a-p}$  de 2 h ou 24 h. Les plaques références sont des plaques exposées pendant 5 h ou 27 h dans un autre FOUP contaminé.

### 4.1.3 Méthodologie de caractérisation de la contamination en HF

#### 4.1.3.1 Caractérisation du niveau d'HF dans l'atmosphère du FOUP

La concentration d'HF dans l'atmosphère du FOUP est mesurée par la méthode bulleur - CI dont le principe a été décrit dans la partie 2.2.1.

#### 4.1.3.2 Caractérisation du niveau d'HF sur les plaques

Le niveau d'HF sur les plaques est caractérisé par deux méthodes : ToF SIMS et LPE - IC.

##### a) La technique ToF-SIMS (Time of Flight Secondary Ion Mass Spectrometry) [7,19, 20]

Le principe de la méthode ToF-SIMS est basé sur le bombardement de la surface de l'échantillon par un faisceau d'ions de quelques keV d'énergie (source pulsée), appelés ions primaires. Sous l'effet du bombardement, diverses particules secondaires sont émises de la surface : électrons, photons, atomes et molécules neutres, atomes et molécules excités ou ions. La technique ToF-SIMS analyse, par spectrométrie de masse (acquisition parallèle à l'aide d'un spectromètre de masse à Temps de Vol), les ions secondaires atomiques et moléculaires issus de la pulvérisation. L'utilisation d'un très faible courant d'ions primaires permet de limiter la profondeur d'analyse (2 ou 3 premières couches atomiques) : il s'agit donc d'une analyse de l'extrême surface. Le principe de la technique est schématisé par la figure 4.10

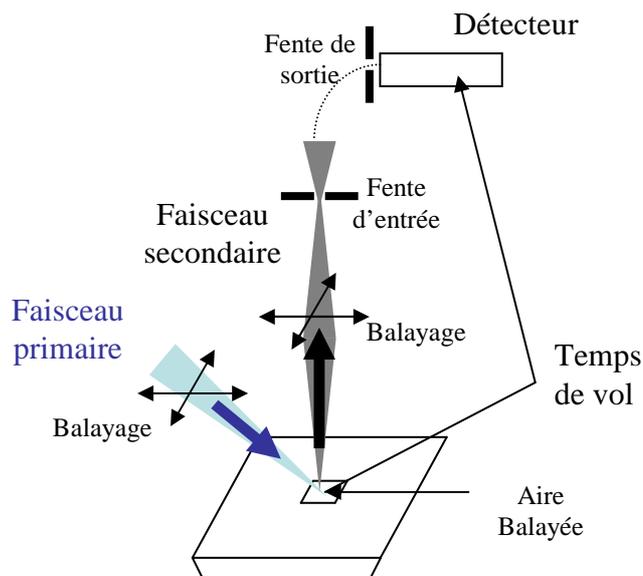


Figure 4.10 : Schéma du principe de fonctionnement du ToF SIMS en mode microsonde.

Cette technique est très appréciée pour sa sensibilité ( $\sim 10^9$  atomes de métaux et  $\sim 10^{13}$  molécules d'organiques par  $\text{cm}^2$ ). De plus, elle permet d'analyser localement, sur quelques  $\mu\text{m}^2$ , le niveau de contaminants de surface. Cependant, elle est limitée au niveau quantitatif, sa calibration nécessitant des étalons spécifiques pour chaque surface, difficiles à fabriquer certifiés et étant très longue et complexe à mettre en œuvre.

Dans le cas de l'HF, nous analysons l'ion F<sup>-</sup>. Les plaques sont analysées par l'équipement ION-TOF 5300 utilisant un courant élevé ( $> 25$  nA) avec un faisceau d'ions primaires Bi<sup>3+</sup> de 25 keV et un temps de cycle de 150  $\mu\text{s}$ . La concentration de surface en Fluor est évaluée à partir du rapport de l'intensité entre l'ion F<sup>-</sup> et l'ion Al<sup>3+</sup> (plaque Al) ou entre l'ion F<sup>-</sup> et l'ion Si<sup>4+</sup> (plaque Si).

Sur chaque plaque, quatre positions sur un rayon ont été analysées afin d'avoir une vision représentative de la contamination : 0, 130, 135 et 140 mm à partir du centre de la plaque.

### b) La méthode LPE (Liquid Phase Extraction) – IC (Ionic Chromatography)

Afin de déterminer les niveaux de contaminants ioniques présents sur les plaques, leur surface est extraite par extraction en phase liquide (LPE) par 30 mL d'EDI. L'extraction, d'une durée de 15 minutes, est réalisée sous atmosphère de gaz inerte. Elle exclue le 1cm des bords de la plaque, celle-ci étant maintenue au cours de l'opération par deux anneaux en Teflon (Fig.4.11). L'extrait recueilli est ensuite analysé par chromatographie ionique (CI). Les résultats de l'analyse permettent de déterminer la concentration moyenne de l'HF sur la plaque. Le rendement de la collecte est supérieur à 85 %. Nous avons toutefois réalisé systématiquement trois LPE consécutives pour optimiser la collecte.

La technique LPE - IC permet de quantifier le dépôt d'HF avec une LLD de  $2.10^{11}$  molécules d'HF par  $\text{cm}^2$  et des incertitudes estimées à  $\pm 15\%$ .

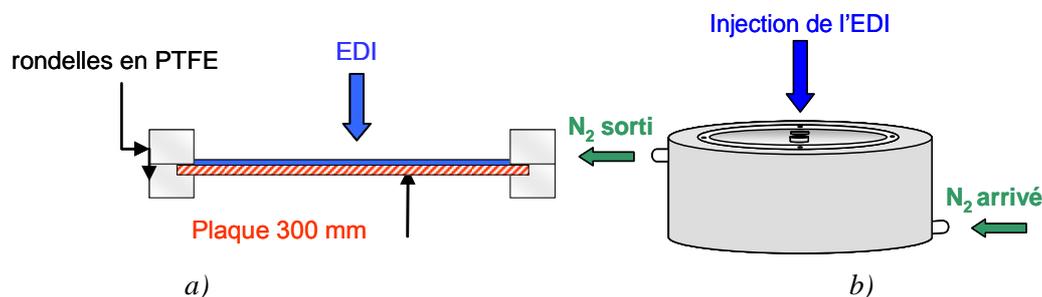


Figure 4.11 : a) Schéma du principe et b) Réacteur de LPE (Liquid Phase Extraction)

## 4.2 Comparaison et optimisation des méthodes de nettoyage des FOUPs vides

Au cours de cette étude, seuls quelques tests ont pu être répétés du fait des contraintes liées à l'environnement de production : accès aux équipements industriels, utilisation des FOUPs de production, etc.

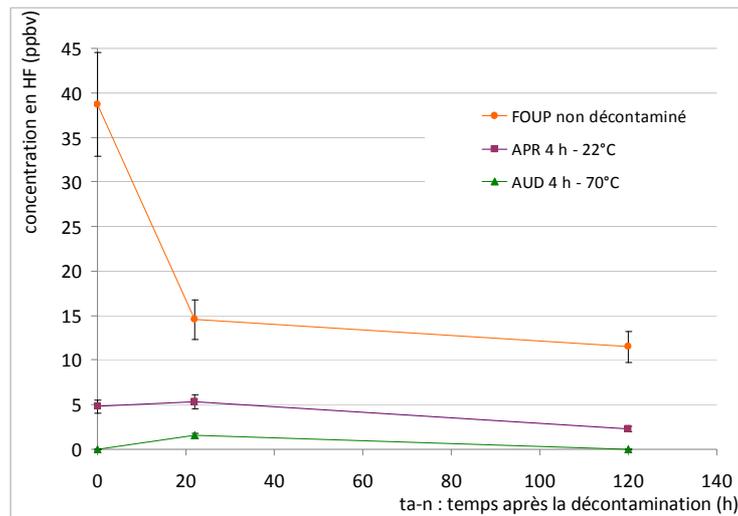
### 4.2.1 Comparaison de l'efficacité de décontamination des différentes méthodes de nettoyage AUD, DMS et APR

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 le niveau de contamination d'un FOUP peut être relié à la quantité de contaminants susceptible d'être émise dans l'atmosphère du FOUP après un temps  $t_{a-n}$  d'attente. La quantité maximale dégazée est obtenue après un temps d'attente compris entre 3 et 24 h. Par conséquent nous avons donc déterminé l'efficacité de décontamination des FOUPs vides par le niveau de dégazage d'HF par leurs matériaux après nettoyage à  $t_{a-n} = 22$  h. D'autre part, le dégazage ou la désorption réversible étant très lent, une deuxième mesure a été réalisée à  $t_{a-n} = 120$  h afin d'évaluer à long terme l'effet du dégazage.

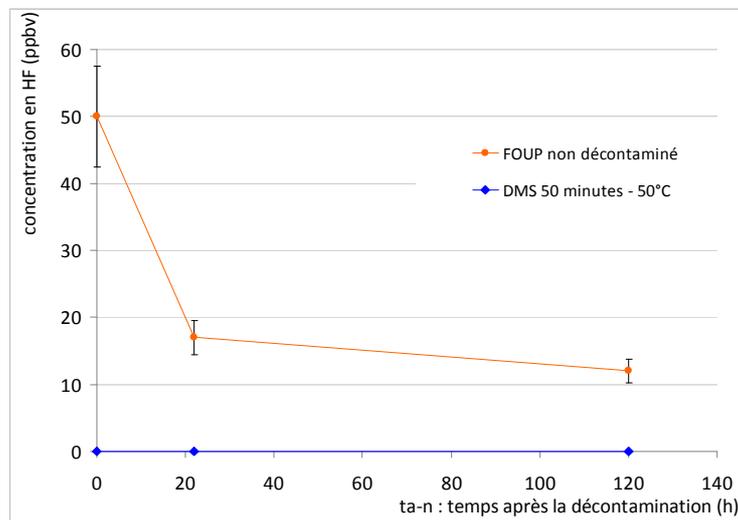
#### 4.2.1.1 FOUPs contaminés en proche surface

Pour rappel, le FOUP contaminé en proche surface est le FOUP ayant subi une contamination de courte durée (2 h), puis purgé par l'ouverture du FOUP sous la hotte pendant 2 minutes. Le FOUP a ensuite été nettoyé 3 h après son ouverture.

La Fig. 4.12 présente l'évolution des concentrations de l'HF dans l'atmosphère des FOUPs en fonction du temps, après la décontamination -  $t_{a-n}$ . La fin du nettoyage ( $t_{a-n} = 0$ ) est prise comme origine des temps.



a) Décontamination par APR et AUD.  $t_{a-n} = 0$  pour le FOUP non décontaminé correspond à 7 h après ouverture du FOUP (équivalent à 3 h d'attente + 4 h de nettoyage)



b) Décontamination par DMS.  $t_{a-n} = 0$  pour le FOUP non décontaminé correspond à environ 4 h après ouverture du FOUP (équivalent à 3 h d'attente + 50 minutes de nettoyage)

Figure 4.12 : Comparaison de la concentration en HF dégazée en fonction du temps d'attente après le nettoyage d'un FOUP contaminé en proche surface – mesuré par bulleur - CI

Dans les nettoyages par AUD ou DMS, les FOUPs sont ouverts pendant le processus de décontamination. A  $t_{a-n} = 0$ , nous considérons donc que la concentration en HF dans l'atmosphère de ces FOUP est égale à celle de la salle blanche. Elle est proche de 0 ( $< 0,6$  ppbv). Par contre, dans le cas du FOUP nettoyé par APR, le FOUP est fermé. Une mesure bulleur-CI effectuée juste après la décontamination est donc prise comme la valeur du point  $t_{a-n} = 0$ . Elle est d'environ 4,8 ppbv. Cette concentration peut être expliquée par les raisons suivantes :

- Pendant l'étape APR (sous vide primaire poussé), la pression partielle de l'HF est très faible. Dès que la pression partielle dans l'atmosphère du FOUP diminue, l'HF est dégazé par les matériaux du FOUP pour maintenir l'équilibre à l'interface air -

polymère. Comme le FOUP est fermé, il reste donc toujours une concentration résiduelle d'HF dans l'atmosphère du FOUP.

- Comme indiqué au paragraphe § 4.1.1.2.b, à la fin de l'étape APR, le temps nécessaire pour remonter de la pression dans le FOUP à la pression atmosphérique est de 5 minutes. Dans le cas de l'AUD, ce temps est à peine d'une minute. La mesure par bulleur-CI que nous avons effectuée après APR est donc réalisée 5 minutes après le cycle sous vide primaire ou après 5 minutes de dégazage des matériaux du FOUP.

Comme le montre la Fig. 4.12, les trois méthodes étudiées semblent efficaces pour nettoyer les FOUPs contaminés en surface. Elles conduisent toutes à une diminution importante des niveaux d'HF dégagé dans l'atmosphère du FOUP : de l'ordre de 100 % pour le DMS, 90 % pour l'AUD et 70 % pour l'APR. D'après ces résultats, la technique DMS semble toutefois la plus efficace.

**a) La technique DMS** permet en effet d'éliminer tout dégazage détectable (< 0,6 ppbv) dans le FOUP. Nous pouvons considérer que les matériaux du FOUP sont décontaminés. Cette grande efficacité est liée à deux phénomènes majeurs :

i) Les sprays d'EDI pendant 4 minutes permettent d'extraire et de dissoudre la totalité de l'HF piégé en surface et très proche surface, selon la réaction suivante :



Cette réaction modifie brusquement l'équilibre des concentrations de l'HF à l'interface polymère - air, ce qui favorise sa désorption. Cette étape entraîne un changement de profil de concentration en HF dans les polymères du FOUP qui peut être schématisé comme le montre la Fig. 4.13. Après les sprays d'EDI, une fraction significative de l'HF sorbé est enlevée, la concentration en HF en surface du FOUP est quasi nulle et le niveau de concentration maximum n'est plus à la surface des polymères (courbe orange). La diminution de la concentration en proche surface conduit à la diffusion de l'HF du matériau vers la surface puis à sa désorption.

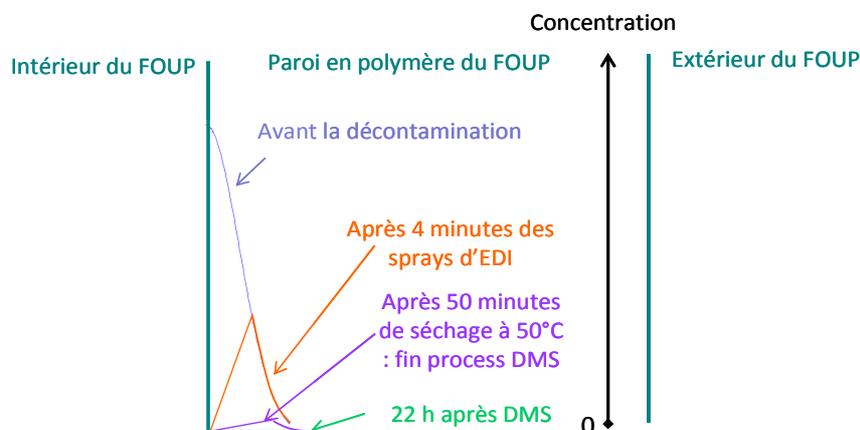


Figure 4.13 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en proche surface : avant, pendant et après DMS

ii) Le maintien d'une température de 50°C pendant 50 minutes de séchage augmente la vitesse de diffusion de l'HF dans le polymère. Le coefficient de diffusion est en effet lié à la température par la loi d'Arrhenius suivante :

$$D(T) = D_0 \exp\left(\frac{-E_D}{R \times T}\right) \quad (4.2)$$

où :  $E_D$  est l'énergie d'activation de la diffusion en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

$T$  est la température en K

$R$  est la constante de gaz =  $8,31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

L'énergie d'activation de la molécule d'HF dans les polymères étudiés n'étant pas référencée dans la littérature, nous nous sommes basés sur celles connues d'autres molécules dans des polymères vitreux:  $\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{CF}_4$  [21-24] (cf. annexe 4.1), en considérant que comme pour le verre, l'énergie d'activation dépend du diamètre des molécules [8]. Nous avons donc estimé approximativement l' $E_D$  de l'HF à  $E_{D\text{-HF}} = 29 \text{ kJ/mol}$ , pour les polymères des FOUPs. A partir de l'équation (4.2), nous pouvons donc déterminer le facteur d'augmentation du coefficient de diffusion lorsque la température passe de 22°C à 50°C :

$$\frac{D(50^\circ\text{C})}{D(22^\circ\text{C})} = \exp\left(\frac{E_D}{R} \left( \frac{1}{(273+22)} - \frac{1}{(273+50)} \right)\right) \quad (4.3)$$

Donc :  $\frac{D(50^\circ\text{C})}{D(22^\circ\text{C})} = 2,8$

Nous pouvons donc estimer que l'HF est désorbé nettement plus rapidement pendant 50 minutes de séchage, la diffusion étant accélérée d'un facteur environ égal à 3. De plus, le flux d'air ou de diazote chaud utilisé dans l'étape de séchage permet de maintenir la concentration en HF dans l'atmosphère et en surface à peu près égale à 0 pendant cette étape. Ceci favorise la désorption.

L'effet de l'EDI se combinant avec l'effet de séchage par un flux d'air à 50°C pendant 50 minutes permet donc d'éliminer en totalité l'HF accumulé pendant les 5h de contamination. La concentration en HF dans le polymère à la fin de l'étape DMS est probablement très faible voire nulle et 22 h plus tard, le profil de l'HF est représenté par une droite horizontale passant par 0 (courbe verte - Fig. 4.13).

**b) L'AUD** semble un peu moins efficace que la DMS 22 h après la décontamination. L'efficacité de décontamination est en effet de 90 % contre 100 %. Par contre la même efficacité d'environ 100 % est atteinte au bout de 120 h. Cette technique tire partie de l'action combinée de la température (70°C) et du vide secondaire ( $\sim 10^{-4}$  mbar).

Sous vide secondaire, la pression partielle résiduelle en HF est extrêmement faible, conduisant à la désorption de l'HF adsorbé. Cela favorise donc sa migration vers la surface intérieure du FOUP.

De plus, le rapport  $\frac{D(70^{\circ}\text{C})}{D(22^{\circ}\text{C})}$  calculé à partir de l'équation (4.2) est égal à 5,2. L'HF diffuse donc nettement plus vite à 70°C qu'à 22°C. Par conséquent, la vitesse de désorption est nettement plus rapide à 70°C. Les probables profils de concentration en HF dans les matériaux du FOUP avant et après AUD sont proposés dans la Fig 4.14.

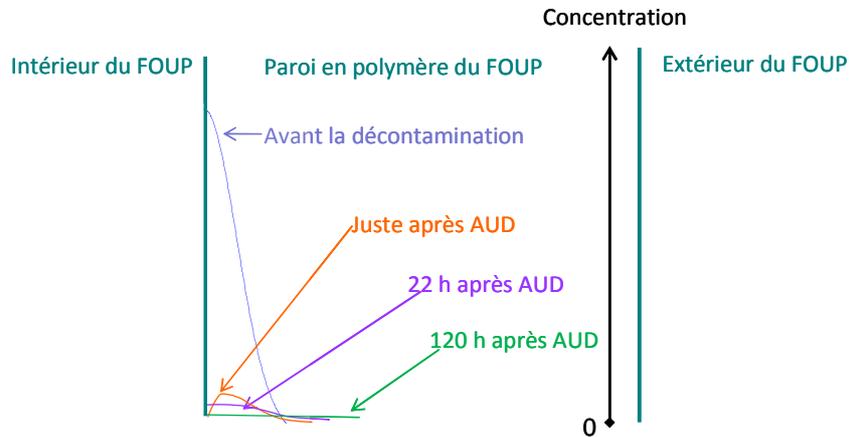


Figure 4.14 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en proche surface : avant et après AUD

La majorité de l'HF dans le polymère est supprimée après le nettoyage par AUD. Cependant, après 4 h de décontamination par AUD, il reste encore un peu d'HF dans le FOUP contaminé pendant 5 h. Cela s'explique par le fait que l'HF diffuse également plus rapidement au cœur des matériaux pendant les 4 h de nettoyage par AUD. La concentration en HF dans le polymère juste après AUD est très faible avec son niveau maximum à l'intérieur du polymère et elle s'étale sur une profondeur de diffusion plus élevée (courbe orange - Fig. 4.14). Ce gradient inverse de la concentration entraîne un dégazage des matériaux à l'atmosphère du FOUP. La concentration mesurée 22 h après AUD dans l'atmosphère du FOUP n'est donc pas nulle, mais très faible, environ 1,55 ppbv.

La concentration en HF en surface du FOUP diminue par la suite au cours du temps par diffusion au cœur des matériaux (courbe bleu - Fig. 4.14). L'HF dans l'atmosphère du FOUP peut donc être sorbé à nouveau par les polymères. Par conséquent, la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP devient inférieure à 0,6 ppbv (LDD) 5 jours après l'AUD.

c) L'APR est la technique la moins performante des trois dans le cas de figure envisagé. Elle utilise uniquement l'action du vide primaire poussé ( $\sim 10^{-3}$  mbar) sur un FOUP fermé. La pression partielle d'HF sous vide primaire est très faible, ce qui entraîne la désorption de l'HF adsorbé. Les probables profils de concentration en HF dans les polymères avant et après APR sont proposés dans la Fig. 4.15

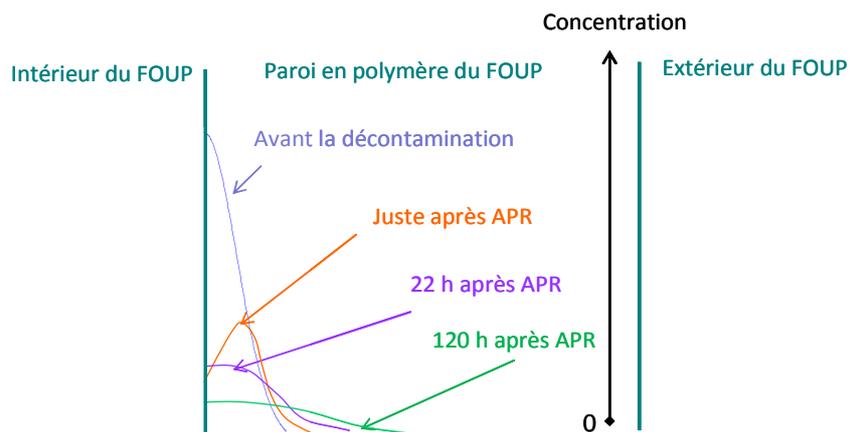


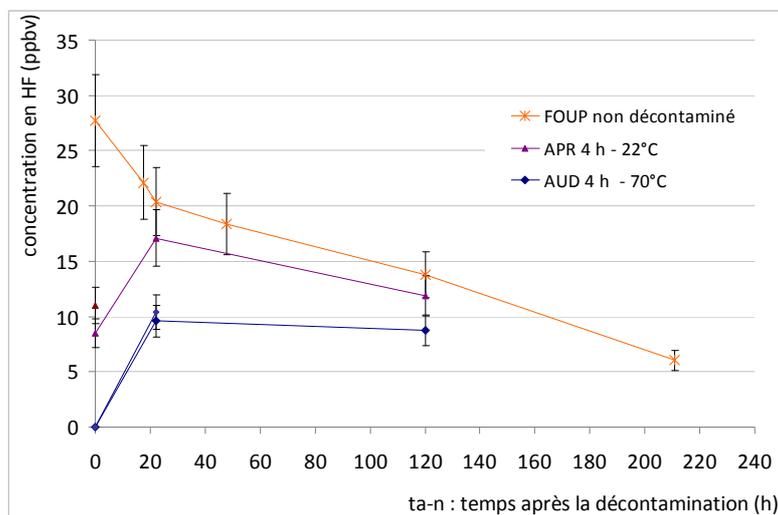
Figure 4.15 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en proche surface : avant et après APR

La concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP à la fin de l'étape APR n'est pas nulle. Elle est d'environ 4,8 ppbv. Cela signifie que la concentration en HF en surface des polymères juste après APR n'est pas nulle. L'action du vide décontamine donc la majeure partie de l'HF en surface et très proche surface du FOUP. Le niveau de concentration maximale dans le polymère ne se situe donc pas à la surface des polymères (courbe orange – Fig. 4.15). Après l'étape APR, l'HF migre dans deux directions : diffusion et désorption vers l'intérieur du FOUP et diffusion dans le cœur du matériau. Par conséquent, la concentration en surface est légèrement plus élevée et la profondeur de contamination est plus grande 22 h post APR (courbe violette – Fig 4.15). L'augmentation de concentration en surface des polymères à  $t_{a-n} = 22$  h conduit à un léger accroissement de la concentration dans l'atmosphère du FOUP (de 4,8 à 5,3 ppbv). Au cours du temps d'attente du FOUP après le nettoyage, l'HF continue à diffuser au cœur des matériaux. La profondeur de contamination en HF augmente et sa concentration en surface des polymères diminue au cours du temps. Ainsi, la concentration de l'HF en surface du polymère 120 h après l'étape APR baisse (courbe verte – Fig. 4.15). Afin de garder l'équilibre de concentration à l'interface gaz - polymère, l'HF dans l'atmosphère du FOUP diminue (de 5,3 à 2,3 ppbv) par la re-sorption. Par rapport au FOUP non décontaminé, l'APR peut réduire de 70 % la concentration d'HF dans l'atmosphère du FOUP (Fig. 4.12).

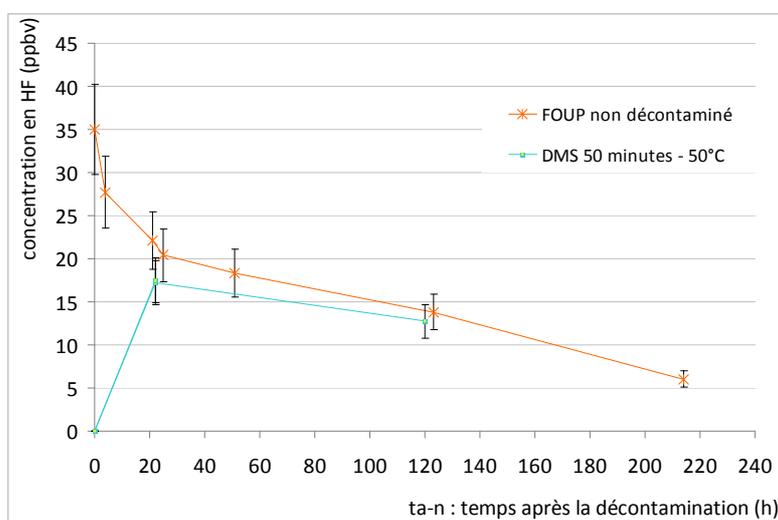
En conclusion, des sprays d'EDI couplées à un séchage par un flux d'air à 50°C pendant 50 minutes permettent de nettoyer totalement le matériau du FOUP contaminé en surface par l'HF. Le couplage d'un vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar) et d'un chauffage à 70°C pendant 4 h peut éliminer 90 % d'HF à 22 h. Le processus sous vide à  $10^{-3}$  mbar pendant 4 h peut réduire de 70 % d'HF dans ce scénario de contamination.

#### 4.2.2.2 FOUPs contaminés en volume

Pour rappel, le FOUP contaminé en volume est un FOUP ayant été exposé pendant 15 h à une atmosphère contenant de l'HF, puis son atmosphère a été renouvelée par une ouverture du FOUP pendant 2 minutes. Il est ensuite mis au repos pendant 24 h avant le nettoyage. La Fig. 4.16 synthétise les résultats de décontamination obtenus pour ce type de FOUPs.



a) Décontamination par APR et AUD.  $t_{a-n} = 0$  pour le FOUP non décontaminé correspond à 28 h après ouverture du FOUP (équivalent à 24 h d'attente + 4 h de nettoyage)



b) Décontamination par DMS.  $t_{a-n} = 0$  pour le FOUP non décontaminé correspond à environ 25 h après ouverture du FOUP (équivalent à 24 h d'attente + 50 minutes de nettoyage)

Figure 4.16 : Comparaison de la concentration de l'HF dégazé en fonction du temps après le nettoyage d'un FOUP contaminé en volume – mesuré par bulleur - CI

A l'origine des courbes, les concentrations d'HF dans l'atmosphère des FOUPs sont concordantes avec celles obtenues pour une contamination de surface. En effet, les concentrations de l'HF dans l'atmosphère du FOUP à la fin du nettoyage par les techniques

de DMS et AUD sont égales à celle de la salle blanche soit environ 0 ppb. Elles sont d'environ 10 ppbv après le nettoyage par la technique d'APR. Les concentrations augmentent ensuite au cours du temps du fait du dégazage des matériaux polymères. Ce dégazage se termine quand la concentration maximale de l'HF dans le polymère se situe à la surface. Les concentrations dans l'atmosphère atteignent leur maximum à ce moment là. La concentration de l'HF en surface des polymères diminue ensuite au cours du temps par diffusion dans le cœur des matériaux. Les concentrations dans l'atmosphère diminuent donc en fonction du temps par la ré-sorption.

Nous constatons par ailleurs que l'évolution des courbes DMS et APR présentent de grandes similitudes en termes de niveau de concentration et se différencient de celles obtenues après AUD. En effet, après 120 h d'attente, les concentrations d'HF mesurées dans l'atmosphère des FOUPs sont très proches, de l'ordre de 13 ppbv, et voisines de celles mesurées dans le FOUP de référence. Ceci montre que les techniques d'APR et de DMS permettent seulement une décontamination de la surface du FOUP. Ces résultats peuvent se justifier par le fait que :

a) Le passage dans l'équipement DMS est court (moins d'une heure contre 15 h de contamination et 24 h d'attente avant le nettoyage). Il permet un retrait efficace de la contamination en proche surface grâce aux effets des sprays d'EDI et du flux d'air chaud. Cependant, il n'a pas le temps d'agir significativement sur la contamination présente dans le volume des matériaux. La diffusion réversible du cœur vers la surface des polymères du FOUP (la désorption) reste cinétiquement limitée, (malgré les 50°C. Le profil de concentration en HF dans les polymères à la fin de l'étape DMS est proposé dans la Fig. 4.17 (courbe orange). Le probable rétablissement des gradients de concentration entre surface et cœur des polymères après le nettoyage est présenté par les courbes violette et verte dans la Fig. 4.17. Ces profils expliquent la diminution des concentrations dégazées à l'atmosphère du FOUP nettoyé par DMS à 22 et 120 h.

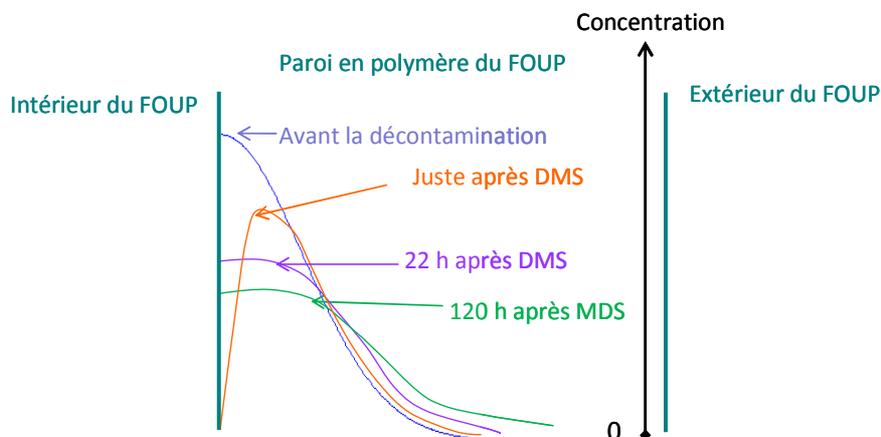


Figure 4.17 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en volume : avant et après DMS

**b)** Nous avons vu précédemment que le vide primaire poussé favorise la désorption de l'HF adsorbé et qu'il peut enlever une partie de la contamination en surface des polymères. La désorption de l'HF pendant l'étape APR est moins rapide que celle de l'étape DMS car le FOUP est fermé. Il reste probablement toujours une concentration résiduelle en HF dans l'atmosphère du FOUP. De plus, l'étape DMS est effectuée à 50°C, le coefficient de diffusion étant accéléré d'environ 3 fois. Cependant, l'étape APR ne dure que 4 h (contre 54 minutes avec l'équipement DMS). Ces différences conduisent à une diminution similaire des concentrations dégazées à 22 et 120 h après le nettoyage. L'effet à long terme des deux méthodes est équivalent. La concentration dans l'atmosphère du FOUP nettoyé est réduite d'environ 15 %.

La Fig. 4.18 schématise la tendance générale des profils de concentration en HF dans les matériaux du FOUP avant et après le nettoyage par l'APR. Ces profils sont similaires à ceux proposés pour les FOUPs nettoyés par DMS excepté le fait que la concentration en surface des polymères juste après le nettoyage n'est pas nulle dans le cas de l'APR.

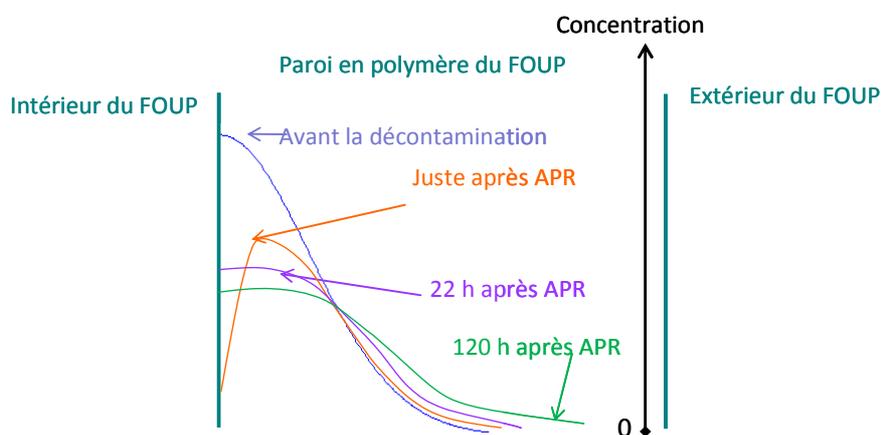


Figure 4.18 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en volume : avant et après APR

**c)** Les résultats obtenus après AUD montrent que cette technique possède les meilleures aptitudes parmi les 3 méthodes de nettoyage étudiées pour une décontamination en volume des FOUPs. En effet, au bout de 22 h d'attente, la concentration d'HF mesurée dans l'atmosphère du FOUP est d'environ 10 ppbv soit environ 50 % de celle mesurée dans le FOUP de référence. Cette différence laisse supposer que l'HF a été éliminé en profondeur du matériau. Nous pouvons attribuer ceci à l'effet de la température sur la désorption, le coefficient de diffusion dans le polymère du FOUP étant environ 5 fois plus grand à 70°C qu'à 22°C, température ambiante de la salle blanche. De plus, le FOUP étant mis sous vide secondaire avec la porte ouverte, ceci peut induire un effet de purge et de suppression de l'HF à la surface des parois du FOUP. L'évolution du profil de concentration de l'HF dans les matériaux du FOUP avant et après l'AUD est montrée dans la Fig. 4.19. Le niveau d'HF diminue significativement après l'étape AUD. La concentration en surface est supposée nulle (courbe orange). Le gradient de concentration entre le cœur et la surface des polymères après

AUD est rétabli par la désorption vers la surface et la diffusion en profondeur (courbes violette et verte).

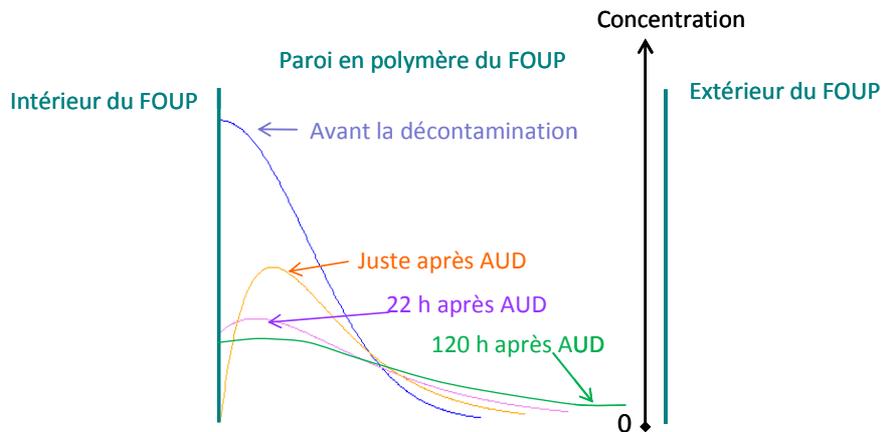


Figure 4.19 : Profils (spéculatifs) de contamination en HF dans le FOUP contaminé en volume : avant, pendant et après AUD

En conclusion, des sprays d'EDI couplés à un flux d'air à 50°C pendant 50 minutes ou la mise sous vide secondaire ( $10^{-3}$  mbar) pendant 4 h peuvent réduire d'environ 15 % la concentration d'HF dans l'atmosphère d'un FOUP contaminé en volume. Cet abattement est d'environ 50 % dans le cas du couplage du vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar) et du chauffage (70°C) sur une durée de 4 h.

Les FOUPs contaminés en volume sont des FOUPs qui ont subi un événement de contamination très long (le temps total avant le nettoyage est 39 h : 15 h de contamination + 24 h d'attente) et qui ont donc des niveaux de contamination élevés. Par conséquent, pour décontaminer totalement ce type de FOUP, il faudrait effectuer plusieurs cycles de nettoyage : soit plusieurs AUD ou couplage AUD + DMS, qui permettraient d'inverser la migration des contaminants du cœur des polymères du FOUP vers leur surface.

## 4.2.2 Influence de la température

L'influence de la température a été évaluée sur la technique d'AUD. Deux recettes de nettoyage du FOUP ont été effectuées : AUD 4 h à 22°C et AUD 4 h à 70°C.

Les courbes des figures 4.20 et 4.21 montrent qu'une augmentation de la température de 22°C à 70°C, permet d'améliorer l'efficacité de décontamination. Elle passe en effet de 70 % à 90 % dans le cas des FOUPs contaminés en surface (Fig. 4.20) et de 20 % à 50 % dans le cas des FOUPs contaminés en volume (Fig.4.21). L'action positive de la température sur la décontamination de l'HF sorbé dans les matériaux du FOUP s'explique par l'augmentation du coefficient de diffusion lors de l'augmentation de la température comme cela a été démontré précédemment (voir les équations 4.2 et 4.3).

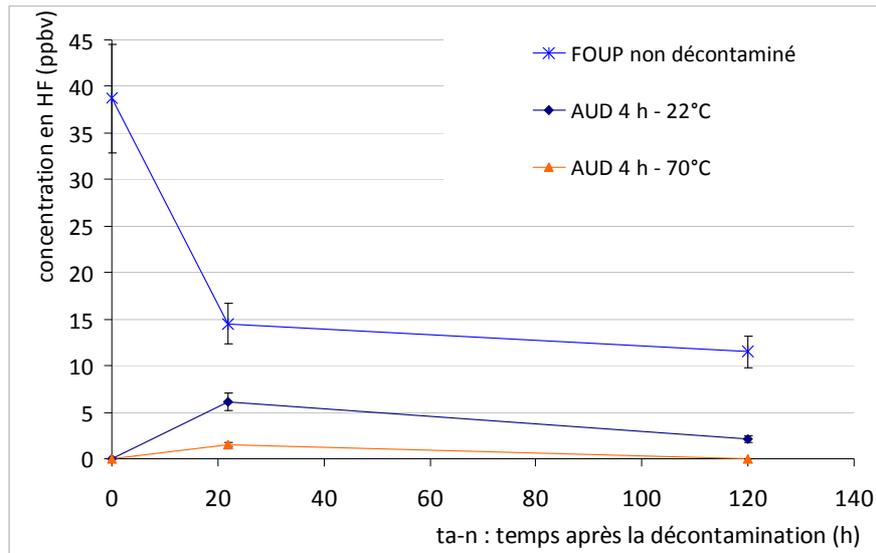


Figure 4.20 : Effet de la température sur la concentration en HF dégazé après le nettoyage d'un FOUP contaminé en proche surface par AUD – mesuré par bulleur – CI

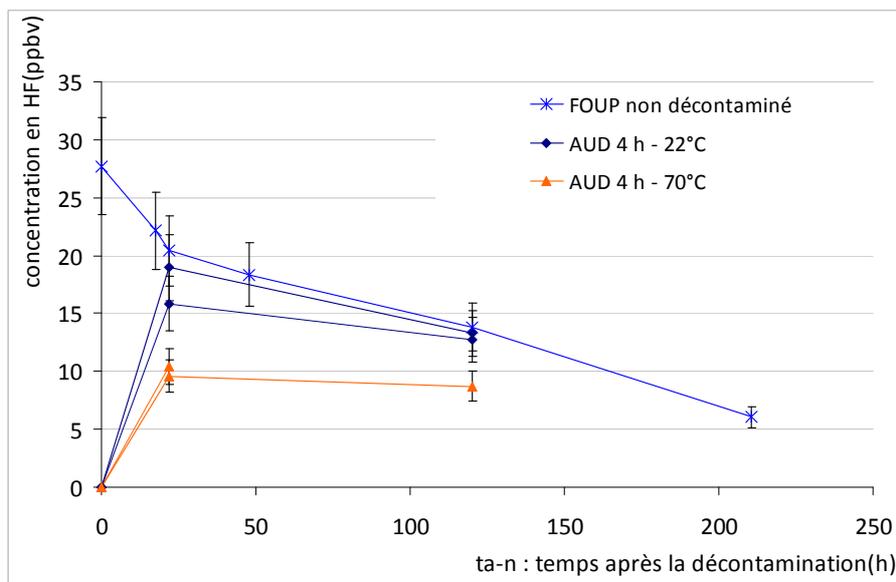


Figure 4.21 : Effet de la température sur la concentration en HF dégazé après le nettoyage d'un FOUP contaminé en volume par AUD – mesuré par bulleur – CI

### 4.2.3 Comparaison entre AUD et APR

Les deux techniques AUD et APR utilisent le vide. Dans l'AUD le vide est plus poussé et est atteint plus rapidement que dans l'APR ( $10^{-4}$  vs  $10^{-3}$  mbar). Par ailleurs, le FOUP reste ouvert dans l'AUD tandis qu'il est fermé pendant l'APR. Deux étapes AUD et APR ont été réalisées durant le même temps (4 h) et à la même température ( $22^{\circ}\text{C}$ ) pour comparaison. Les figures ci-dessous (Fig.4.22 et 4.23) montrent que l'efficacité de décontamination de ces deux techniques sont identiques quelque soit le type de contaminations intentionnelles de surface

ou de volume réalisé. La qualité du vide ne semble donc pas avoir un impact majeur sur la décontamination.

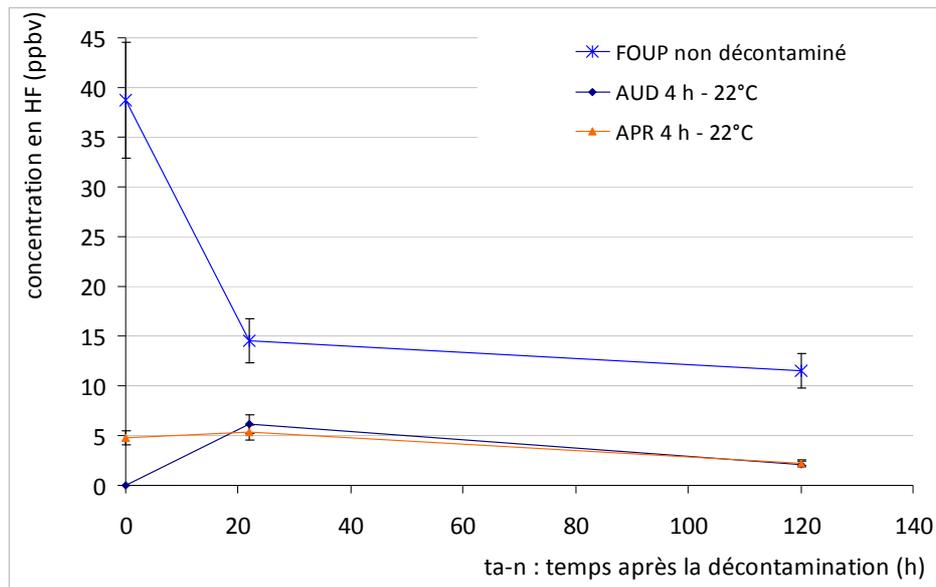


Figure 4.22 : Comparaison de la concentration en HF dégazé après le nettoyage d'un FOUP contaminé en proche surface par AUD et APR – mesurée par bulleur - CI

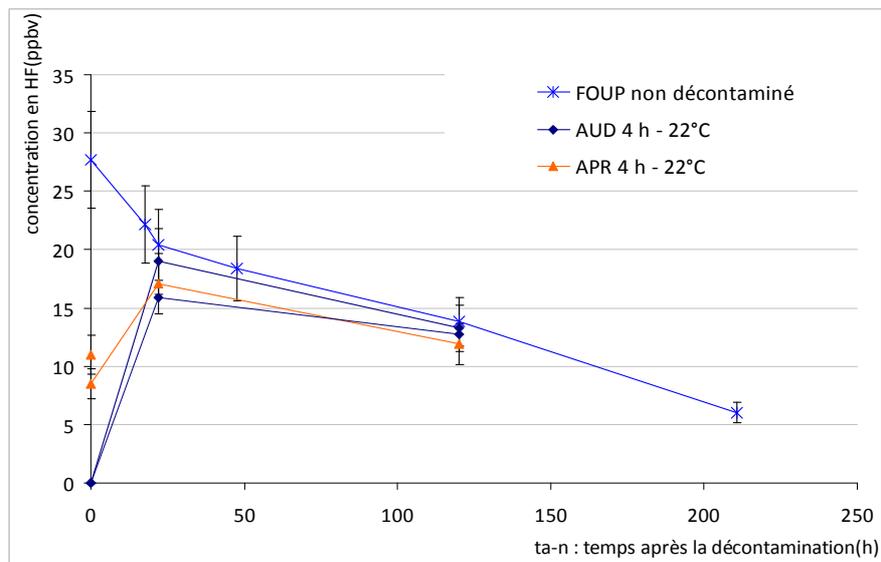


Figure 4.23 : Comparaison de la concentration en HF dégazé après le nettoyage d'un FOUP contaminé en volume par AUD et APR – mesurée par bulleur - CI

L'intérêt majeur de l'AUD par rapport à l'APR pour la décontamination des FOUPs vides réside dans la possibilité de travailler à haute température. Cependant, un avantage de l'APR par rapport à l'AUD est de pouvoir décontaminer des FOUPs contenant des plaques. Cette méthode peut donc être directement appliquée aux FOUPs contenant les plaques de production. Dans la partie 4.3 nous allons étudier l'impact de l'APR sur la contamination des plaques.

### 4.3 Impact de l'étape APR sur la contamination des plaques Al et Si

En production chez STMicroelectronics, l'étape APR est appliquée sur les FOUPs contenant des plaques. Nous avons vu dans la partie précédente qu'une étape APR permet d'enlever une partie de la contamination en proche surface du FOUP. Cela conduit à une désorption de l'HF au cours de l'étape et un dégazage après l'étape. L'objectif de cette partie est d'évaluer l'impact des variations de concentration dans l'atmosphère pendant et après l'étape APR sur la contamination des plaques. Préalablement, nous étudions les cinétiques de transfert de l'HF des FOUPs vers les plaques.

#### 4.3.1 Transfert de la contamination en HF des FOUPs vers des plaques

##### 4.3.1.1 Evolution de la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP en présence des plaques

Les plaques ont été exposées dans le FOUP contaminé en volume avec les contraintes de temps décrites dans la Fig. 4.8 (15 h de contamination, 2 minutes d'ouverture du FOUP et 24 h d'attente). La Fig. 4.24 compare la concentration en HF dans l'atmosphère de FOUPs contaminés en volume en présence ou en absence de plaques

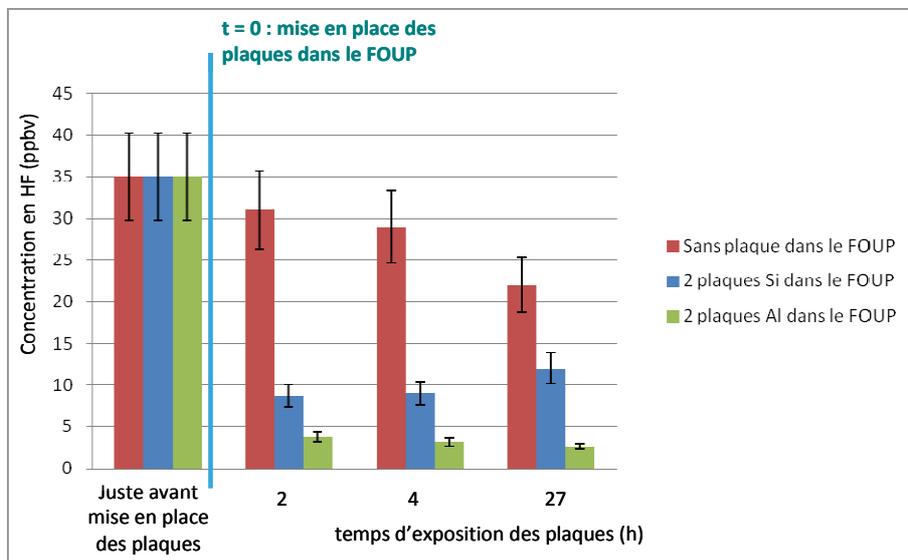


Figure 4.24 : Comparaison de la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP contaminé en volume présentant des plaques Al ou Si – mesuré par bulleur – CI

Nous observons que la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP chute en présence des plaques, quelle que soit leur nature. Nous notons toutefois qu'en présence de deux plaques de Si, la concentration d'HF baisse de 30 à 10 ppbv environ, alors qu'elle chute à 3 - 4 ppbv avec deux plaques Al. Ces diminutions de concentrations peuvent être expliquées

par la sorption de l'HF par les plaques. L'affinité entre l'HF et l'aluminium étant plus forte que celle entre l'HF et le silicium, il est normal que les concentrations mesurées en présence de plaques Al soient plus faibles qu'en présence de plaques Si. Les cinétiques de dépôt de l'HF sur ces plaques sont présentées dans la partie suivante.

#### 4.3.1.2 Cinétique de la contamination en HF des plaques par le FOUP

Les cinétiques de contamination de l'HF sur les plaques Al et Si sont établies par les expositions de deux plaques Al ou Si dans un FOUP contaminé en volume. Le niveau d'HF dans l'atmosphère du FOUP juste avant l'exposition des plaques est de 35 ppbv.

Les mesures effectuées sur plaques, montrent qu'après 5 heures d'exposition (Fig. 4.25) la concentration de surface sur plaques Si reste constante et est de l'ordre  $3,3 \cdot 10^{13}$  molécules d'HF/cm<sup>2</sup> (~ plusieurs  $10^{14} - 10^{15}$  molécules d'HF/cm<sup>2</sup>). Cette concentration est nettement inférieure à une monocouche d'HF en surface de plaque. Nous pouvons donc conclure qu'après 5 heures d'exposition, la surface des plaques de Si est saturée par l'HF et que nous sommes sur un équilibre d'adsorption. Pour les plaques Al, la concentration de surface en HF continue à augmenter même après 27 heures d'exposition à l'atmosphère du FOUP. La concentration de surface mesurée est de  $3,3 \cdot 10^{14}$  molécules d'HF/cm<sup>2</sup>, c'est-à-dire 10 fois plus élevée que celle mesurée sur les plaques Si. Ce niveau est très significatif et se rapproche d'une monocouche de l'HF sur la plaque. Ces résultats montrent l'affinité plus importante de l'HF pour l'Al que pour le Si. Ces différences d'affinité sont confirmées par les cinétiques de dépôt du HF sur les plaques Al et Si à une concentration constante en HF (cf. annexe 4.2).

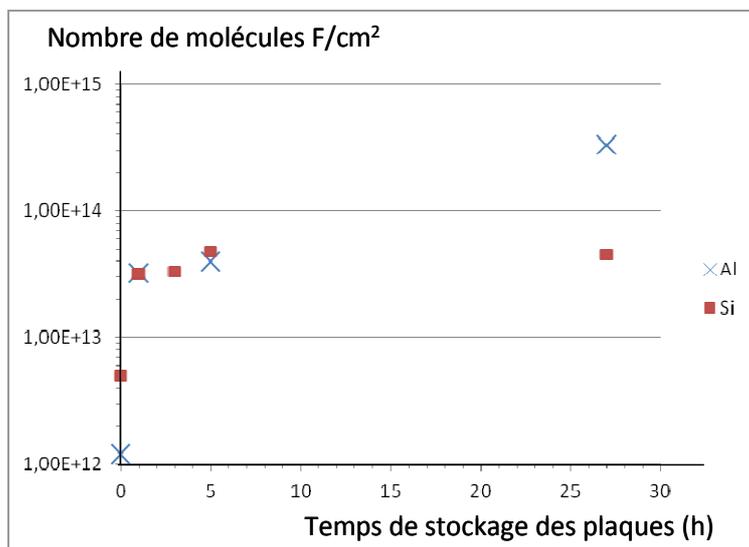


Figure 4.25 : Cinétiques de contamination croisée de l'HF sur les plaques Al et Si par les FOUPs contaminés en volume

### **4.3.1.3 Bilan massique**

A partir des résultats précédents, nous avons cherché à déterminer quelle était la masse d'HF dégazée par le FOUP dans le cas de l'exposition de plaques Al et Si.

Nous prenons ici le FOUP ayant stocké 2 plaques Al pendant 27 h comme premier exemple. Après 27 h d'exposition, la concentration de  $3,3 \cdot 10^{14}$  molécules HF/cm<sup>2</sup> est équivalente à une masse d'HF déposée sur la plaque de 6,72 µg. La quantité totale d'HF déposée sur deux plaques est donc de 13,44 µg.

Or, pendant 27 h d'exposition, la concentration moyenne en HF dans le FOUP a chuté d'environ 25 ppbv, ce qui représente à une quantité équivalente à 0,58 µg d'HF (volume du FOUP de 28 L). Donc, la quantité dégazée par le FOUP pendant 27 h est environ de 13 µg. Cette quantité correspond à 11% de la masse totale de l'HF utilisée pour contaminer le FOUP (10 µL d'HF 1%). Ce résultat montre un très fort dégazage d'HF par le FOUP en présence des plaques Al, qui est expliqué par la forte affinité entre l'HF et l'Al entraînant un déséquilibre de concentration en HF entre l'atmosphère et les matériaux du FOUP. Par conséquent, l'HF est dégazé par les polymères du FOUP afin de rétablir son équilibre.

Le second exemple est le FOUP ayant stocké 2 plaques Si pendant 5 h. La masse d'HF déposée sur deux plaques Si est de 1,64 µg. La concentration en HF dans l'atmosphère a chuté de 20 ppbv environ, ce qui correspond à une masse de 0,47 µg. La quantité en HF dégazée par le FOUP pendant 5 h est donc de 1,17 µg, soit environ 1 % de la quantité totale de l'HF dans le FOUP. Ceci montre que la présence de la plaque Si dans le FOUP conduit également à un dégazage mais moins important qu'en présence des plaques Al. En effet, la vitesse moyenne de dégazage de l'HF par le FOUP en présence de deux plaques Al est d'environ 0,5 µg/h, elle n'est que de 0,23 µg/h dans le cas où le FOUP stocke 2 plaques Si. Comme nous avons vu dans la partie 4.3.1.1, la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP en présence de deux plaques Si est plus élevée que celle du FOUP contenant deux plaques Al. Cela signifie que le gradient entre la concentration en HF en surface et la concentration en HF maximale dans le polymère est plus fort dans le cas des plaques Al, ce qui conduit à un dégazage plus important.

Pour conclure, le stockage de plaques Al ou Si dans un FOUP contaminé conduit à promouvoir un dégazage significatif du FOUP. Le nettoyage du FOUP avant stockage des plaques ayant une forte affinité au contaminant est donc nécessaire.

### 4.3.2 Impact de l'étape APR sur le transfert de l'HF vers les plaques

Pour rappel, le niveau d'HF sur les plaques a été déterminé par deux méthodes : ToF SIMS et LPE-IC. Un exemple de résultats obtenu par ToF SIMS est présenté ci-dessous. Nous observons que le bord de la plaque est beaucoup plus contaminé que le centre (Fig. 4.26). Ce phénomène est observé sur toutes les autres plaques analysées et a également été observé sur les plaques de production.

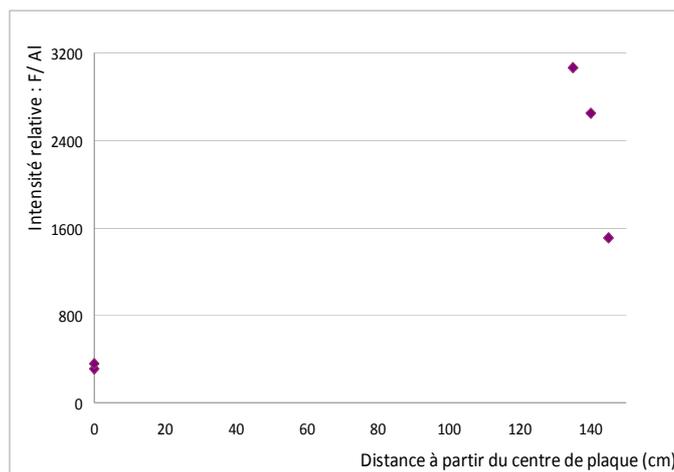


Figure 4.26 : Niveau en HF, analysé par ToF SIMS, sur quatre positions de la plaque Al exposé pendant 27 heures dans le FOUP contaminé en volume

Afin de pouvoir utiliser les résultats obtenus par les deux méthodes d'analyse nous avons étudié leur corrélation. La Fig. 4.27 présente la corrélation des résultats LPE - IC avec ceux obtenus par ToF SIMS au centre et à 140 mm à partir du centre de la plaque.

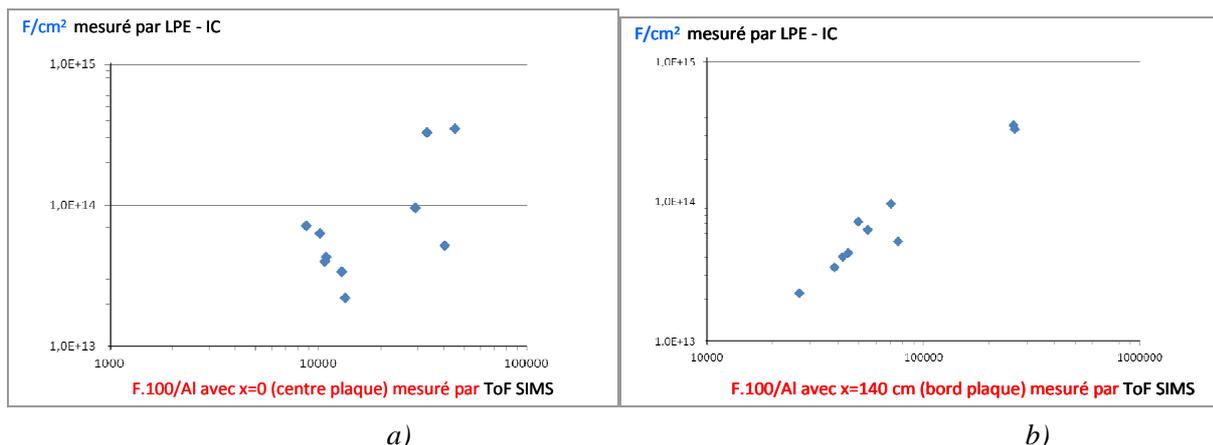


Figure 4.27 : Corrélation entre les analyses ToF SIMS et LPE - IC du niveau de l'HF sur les plaques : a) au centre b) au bord de la plaque

Les résultats obtenus par ToF SIMS et LPE-Si sont fortement corrélés lorsque les points de mesures ToF SIMS sont effectués à 140 mm, 135 et 145 mm du centre de la plaque. La corrélation est nettement moins bonne lorsque les mesures ToF SIMS sont effectuées au

centre de la plaque. Ces résultats s'expliquent par le fait que les plaques sont plus contaminées au bord qu'au centre du fait du contact et de la proximité des surfaces des polymères, source de la contamination en HF. La réponse du ToF SIMS est plus affectée par la dispersion due au bruit de fond lorsque les mesures sont réalisées au centre de la plaque. La technique LPE-IC donne une mesure moyenne sur toute la plaque.

Dans la suite du travail nous présenterons donc uniquement les résultats quantitatifs de LPE - IC. Cependant tous ces résultats sont confirmés par ToF SIMS pour les positions au bord de la plaque.

#### 4.3.2.1 Plaques Al

Deux plaques Al ont été exposées dans un FOUP contaminé en volume. Pour rappel, les contraintes de temps adoptées sont :

*15 h de contamination + ouverture du FOUP pendant 2 min + 24 h d'attente  
+ + mise en place des plaques.*

Le tableau 4.1 synthétise l'ensemble des tests effectués. Dans le cas des FOUPs traités par APR, nous distinguons deux paramètres de temps : le temps d'exposition des plaques avant APR,  $t_e$ , et le temps d'attente des plaques après APR,  $t_{a-p}$ .

**Tableau 4.1** : Impact de l'étape APR sur le niveau en HF sur les plaques Al stockées dans un FOUP contaminé en volume - mesures LPE - IC

Test		Temps des plaques Al dans le FOUP			Niveau en HF sur les plaques (molécules/cm <sup>2</sup> )
		Temps d'exposition des plaques, $t_e$	APR	Temps d'attente après APR, $t_{a-p}$	
Test 1	avec APR	5 min	1 h	5 min	$2,1 \cdot 10^{13}$
	sans APR	1 h 10 min	-	-	$3,3 \cdot 10^{13}$
Test 2	avec APR	2 h	1 h	2 h	$4,3 \cdot 10^{13}$
	sans APR	5 h	-	-	$4,0 \cdot 10^{13}$
Test 3	avec APR	2 h	1 h	24 h	$3,5 \cdot 10^{14}$
	sans APR	27 h	-	-	$3,3 \cdot 10^{14}$

Pour référence, une plaque Al « propre » possède une concentration de surface de  $1,2 \cdot 10^{12}$  ions F/cm<sup>2</sup>. Nous constatons donc que les plaques Al exposées dans le FOUP sont contaminées quelque soit la durée de stockage.

Comme le montre le tableau 4.1, l'APR a un léger effet sur la contamination des plaques Al uniquement dans le cas où  $t_e$  et  $t_{a-p} = 5$  min (Test 1). Nous observons en effet une faible diminution de HF ( $2,1 \cdot 10^{13}$  vs  $3,3 \cdot 10^{13}$ ) dans ce cas là. Cela signifie que l'APR peut ralentir mais ne peut pas empêcher la contamination des plaques. Ce résultat peut être expliqué par le fait que la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP au cours de l'étape APR (sous

vide primaire poussé) est très faible. Cette faible concentration favorise donc la désorption de l'HF absorbé dans les polymères du FOUP. Par conséquent, il reste toujours une concentration résiduelle d'HF dans l'atmosphère du FOUP pendant l'étape APR. Par ailleurs, l'humidité dans l'atmosphère du FOUP est également réduite au cours de l'étape APR. Or Pelissier et *al.* ont montré que plus l'humidité était élevée, plus le dépôt de l'HF sur l'Al augmentait [9]. La diminution de l'humidité de l'air du FOUP pourrait donc participer au ralentissement de la contamination des plaques.

Dans le cas où il y a un temps d'attente des plaques dans le FOUP avant et après l'étape APR, la différence entre le niveau en HF sur la plaque soumise l'APR et celui de la plaque non traitée par APR n'est pas significative. Ces résultats s'expliquent par le fait que la durée de l'étape APR (1 h) est bien inférieure au temps total de stockage des plaques dans le FOUP (5 h ou 27 h). La très faible diminution du niveau d'HF sur la plaque au cours de l'étape APR n'est donc pas reflétée sur la quantité totale de l'HF sorbée pendant 5 ou 27 h.

Pour conclure, l'APR permet de ralentir très légèrement la contamination des plaques Al uniquement pendant la durée de l'étape 1 h. Mais il ne permet pas de diminuer significativement la concentration du Fluor sur l'Al dans le cas où il y a un temps d'attente des plaques dans le FOUP avant et après l'étape APR. Sur les effets de la contamination des plaques, un grand intérêt de l'APR est de réduire l'hygrométrie de l'atmosphère du FOUP, ce qui permet de retarder l'apparition de certains défauts comme la corrosion, la formation des cristaux.

#### 4.3.2.2 Plaques Si

L'impact de l'étape APR sur la contamination des plaques Si a été étudié sur le FOUP contaminé en volume. Le niveau de Fluor sur la plaque Si de référence est de  $8,0 \cdot 10^{12}$  ions/cm<sup>2</sup>. Le tableau 4.2 montre les niveaux d'HF mesurés sur les plaques Si avec ou sans APR dans deux cas de figure : sans temps d'attente des plaques avant et après APR (test 4) et après un temps d'exposition des plaques avant APR (test 5).

**Tableau 4.2** : L'impact de l'étape APR sur le niveau de HF sur les plaques Si stockées dans le FOUP contaminé en volume - mesures LPE - IC

Test		Temps des plaques Si dans le FOUP			Niveau d'HF sur les plaques (molécules/cm <sup>2</sup> )
		Temps d'exposition des plaques, $t_e$	APR	Temps d'attente après APR, $t_{a-p}$	
Test 4	avec APR	5 min	1 h	5 min	$2,3 \cdot 10^{13}$
	sans APR	1 h 10 min	0	0	$3,2 \cdot 10^{13}$
Test 5	avec APR	2 h	1 h	0	$2,6 \cdot 10^{13}$
	sans APR	3 h	0	0	$3,3 \cdot 10^{13}$

En tenant compte de l'incertitude de mesure (15 %), la différence entre le niveau en HF sur la plaque soumise à l'APR et celui de la plaque non exposée dans l'APR n'est pas très significative. Nous obtenons une diminution (20 – 30 %) de la contamination en HF sur la plaque Si soumise à l'APR. Cette diminution pourrait s'expliquer par les différences de concentrations en HF lors de l'exposition des plaques. La concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP est en effet plus faible pendant et après l'étape APR.

Suite à ces résultats, nous avons cherché à déterminer quel était le type d'adsorption de l'HF sur Si (physique ou chimique). Pour ce faire, nous avons fait un dosage par ICPMS du Si dans les solutions LPE. La comparaison des teneurs en Silicium et en Fluor présentes dans les solutions LPE permet de déterminer si le Fluor vient de SiF<sub>4</sub>.

Le tableau 4.3 présente les quantités de Fluor et de Silicium mesurées dans les solutions LPE.

**Tableau 4.3 :** Quantités de Fluor et de Silicium dans la solution de LPE – analysées par CI et ICPMS

Solution LPE de plaques Si	F <sup>-</sup> dans la solution (ppbw) - analysé par CI	Si <sup>4+</sup> dans la solution (ppbw) - analysé par ICPMS
Blanc EDI	< 0,05	< 3
Plaque « propre »	5,2	< 3
Test 4 avec APR	15,2	< 3
Test 4 sans APR	21,0	< 3
Test 5 avec APR	17,1	< 3
Test 5 sans APR	21,5	< 3

Nous constatons que le niveau de Si dissous est beaucoup plus faible que celui de F<sup>-</sup>. Le F<sup>-</sup> ne vient donc probablement pas majoritairement de SiF<sub>4</sub>. Cela signifie que la réaction chimique entre SiO<sub>2</sub> et HF n'est pas prépondérante et que le dépôt d'HF sur plaques Si est majoritairement de type physique.

En conclusion, l'APR ne peut réduire que très légèrement le transfert de l'HF des FOUPS vers la plaque Si.

### 4.3.3 Efficacité de l'étape APR sur la décontamination des matériaux du FOUP en présence des plaques

L'impact de l'étape APR sur la décontamination des matériaux du FOUP a été évalué en mesurant le niveau d'HF dégazé dans l'atmosphère du FOUP. La Fig. 4.28 présente une comparaison de la concentration en HF dégazée par les FOUPS traités ou non par l'APR (Test 3, cf. § 4.3.2.1). Les mesures ont été effectuées 27 h après le retrait des plaques, durée nécessaire pour établir un dégazage relativement stable. Nous obtenons un niveau similaire

dans les FOUPs avec ou sans APR. L'APR n'a donc pas permis de décontaminer les FOUP dans le volume des matériaux. Ces résultats confirment les comportements observés dans l'étude de la décontamination des FOUPs vides.

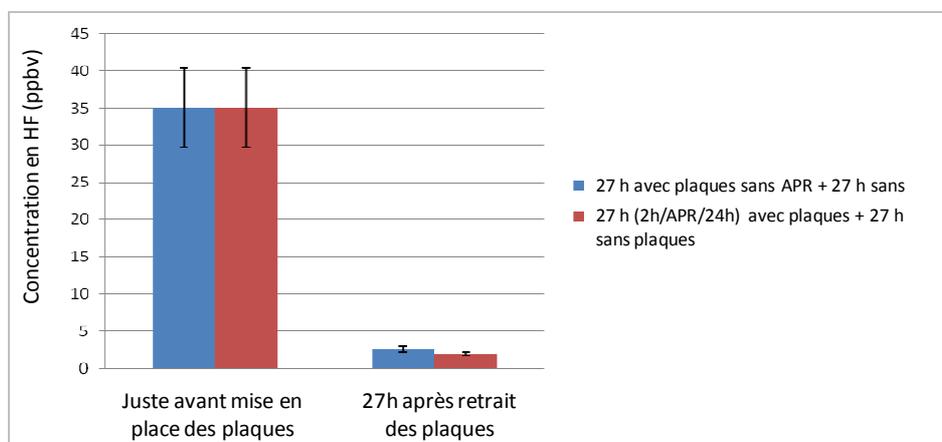


Figure 4.28 : Comparaison de la teneur en HF dégazé dans l'atmosphère de FOUPs contaminés en volume et où 2 plaques Al ont été stockées pendant 27 h avec ou sans nettoyage APR.

## 4.4 Conclusions et perspectives

Lors de cette étude, les FOUPs ont été intentionnellement contaminés par l'évaporation d'une goutte de 10  $\mu$ L d'HF à 1 %. Nous avons montré que cette méthode de contamination était fiable et répétable. Selon la durée de la contamination, nous distinguons deux scénarii : contamination en « proche surface » (2 h) et contamination en « volume » (15 h).

L'efficacité de nettoyage des FOUPs vides par les trois techniques de décontamination AUD, APR et DMS a été évaluée.

Nous avons mis en évidence que :

- dans le cas du FOUP contaminé en proche surface, l'équipement DMS peut nettoyer complètement l'HF grâce aux effets conjugués des sprays d'EDI et du séchage par un flux d'air chaud (50°C). L'association des effets du vide secondaire ( $10^{-4}$  mbar) et de la température (70°C) dans l'AUD permet d'enlever la quasi-totalité de la quantité d'HF dans le FOUP. L'APR peut réduire significativement la teneur en HF dans le FOUP. Le vide primaire poussé ( $10^{-3}$  mbar) quant à lui sert à éliminer l'HF en surface et dans l'atmosphère du FOUP.
- dans le cas de FOUPs contaminés en volume, la technique AUD permet de décontaminer l'HF piégé dans le volume, ce qui permet de réduire significativement, environ 50 %, la teneur en HF dans le FOUP. Les techniques APR et DMS ne peuvent quant à elles décontaminer que l'HF en proche surface (réduction de 15 % de la teneur en HF dans le FOUP).

- dans les deux scénarii de contamination intentionnelle, la température présente un effet positif sur le nettoyage des FOUPs. Cela a été mis en évidence en comparant l'efficacité d'un cycle AUD à 70°C avec un cycle AUD à 22°C.

Nous pouvons toutefois affirmer que les trois méthodes de décontamination standards AUD, APR et DMS ne permettent pas de nettoyer totalement la quantité d'HF dans le FOUP contaminé en volume. Il serait intéressant d'effectuer un nettoyage de plusieurs cycles AUD et un nettoyage couplé AUD – DMS pour ce type de FOUP.

Parmi les trois techniques de décontamination des FOUPs, seule l'APR permet de réaliser des étapes sur les FOUPs remplis de plaques. L'impact de l'étape APR sur la contamination des plaques Al et Si a donc été évalué.

Deux techniques LPE - IC et ToF SIMS ont été employées pour déterminer le niveau de Fluor sur les plaques. Nous obtenons une bonne corrélation entre les mesures effectuées par ces deux techniques pour les points de mesure au ToF SIMS de 135, 140, 145 mm à partir du centre de la plaque (correspondant donc au bord de la plaque). Les cinétiques de contamination des plaques par les FOUPs contaminés en volume ont donc été établies. Nous observons que la saturation des plaques Si par le Fluor est rapide (< 5 h) alors que celle des plaques Al par le Fluor n'est encore pas atteinte après 27 h d'exposition. Après 27h d'exposition la quantité de Fluor sur Al est environ 8 fois plus grande que celle obtenue sur Si.

En présence de deux plaques, la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP a fortement diminuée et est plus faible en présence de plaques Al par rapport aux plaques Si. Nous avons mis en évidence que l'affinité de Fluor sur l'Al est plus forte que celle sur le Si. De plus, dans notre cas d'étude de FOUPs contaminés en volume, un FOUP ayant stocké des plaques Al a des taux de dégazage plus élevés qu'un FOUP rempli de plaques Si (respectivement 0,5 µg/h et 0,23 µg/h). Nous remarquons donc que la présence de plaques Al ou Si conduit à un fort dégazage des matériaux du FOUP. Par conséquent, il faut nettoyer efficacement le FOUP avant de le remplir avec de nouvelles plaques de production ayant une forte affinité au contaminant pour éviter la contamination des FOUPs vers les plaques.

L'APR n'a pas permis d'empêcher la contamination des plaques. Il permet simplement de ralentir très légèrement le transfert du Fluor sur Al uniquement pendant l'étape APR, ce qui est expliqué par les différences de concentrations en HF et les conditions (humidité) d'exposition des plaques.

Concernant les plaques Si, la réaction entre HF et SiO<sub>2</sub> formant SiF<sub>4</sub> n'a pas été prouvée. Il n'y a pas de liaisons fortes entre le Fluor et le Si. Le dépôt d'HF sur Si semble donc être majoritairement produit par l'adsorption physique. La technique APR permet une faible diminution du transfert d'HF sur Si. Comme sur les plaques Al, cet effet reste encore très limité.

Nous nous apercevons que l'APR n'a pas permis de décontaminer l'HF présent dans le volume des matériaux du FOUP. Cependant, un des intérêts majeurs de l'APR est la diminution de l'hygrométrie dans l'atmosphère du FOUP qui retarde le phénomène de corrosion, de croissance de cristaux... sur les plaques.

En perspective, il serait intéressant de travailler sur des plaques « patternées<sup>14</sup> », comprenant des motifs, en se rapprochant davantage des conditions de production. Sur les plaques patternées, le Fluor est sorbé généralement par les couches poreuses (SiOC,..) et/ou par les résidus de résine et/ou par les polymères issus de la gravure physico-chimique. Dans ce cas, il serait possible que l'étape APR permette d'améliorer le rendement de désorption de l'HF contenu sur les plaques.

---

<sup>14</sup> Plaques patternées sont des plaques subissant les différentes étapes du procédé de fabrication des circuits intégrés (dépôt, photolithographie, gravure...) et donc composées de différents motifs.

## Bibliographies

- [1] J. Frickinger, J. Bugler, G. Zielonka, L. Pfitzner, H. Ryssel, S. Hollemann, and H. Schneider, “Reducing airborne molecular contamination by efficient purging of FOUPs for 300-mm wafers-the influence of materials properties,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 13, no. 4, pp. 427–433, Nov. 2000.
- [2] S.-C. Hu, T.-M. Wu, H.-C. Lin, and K. Hsu, “Design and evaluation of a nitrogen purge system for the front opening unified pod (FOUP),” *Applied Thermal Engineering*, vol. 27, no. 8–9, pp. 1386–1393, juin 2007.
- [3] K. Tokunaga, A. Koiwa, N. Suzuki, K. Takeda, K. Makabe, S. Nishihara, and A. Koike, “FOUP mini-environment contamination control optimizing nitrogen purging,” in *2003 IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, 2003, pp. 463–466.
- [4] S.-C. Hu and J.-M. Tsao, “Purging of Front-Opening Unified Pod with Nitrogen for 300\,mm Wafer Manufacturing,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 6A, pp. 5269–5271, 2006.
- [5] M. Otto, S. Rioufrays, A. Favre, A. Leibold, R. Altmann, S. Gennaro, R. Dell’Anna, R. Canteri, and L. Pfitzner, “Assessment of a FOUP Conditioning Equipment for Advanced Semiconductor Application,” *Solid State Phenomena*, vol. 187, pp. 299–302, Apr. 2012.
- [6] F. Herrán, C. Le Guet, A. Favre, F. Gaillard, S. André, Y. Borde, An Innovative Solution To Prevent Wafer CrossContamination During Fabrication and Storage, Proceeding, *SEM ATECH Surface Preparation and Cleaning Conference*, Mars 2012.
- [7] J.P. Laude, P. Chapon, Spectrométrie de décharge luminescente (GDOS et GDMS), *P271 5 technique Ingénieur*, 10 Décembre 2006.
- [8] J. Barton and C. Guillemet, *Le verre, science et technologie*. L’Editeur: EDP Sciences, 2005.
- [9] B. Pelissier, A. Beaurain, H. Fontaine, A. Danel, O. Joubert, Fluorine contamination of 200mm Al wafers: A Parallel Angle Resolved XPS study, *proceeding ACASIA*, 2009.
- [10] P. Dolégiéviez, « Le vide dans les accélérateurs », Présentation, *Ecole des Accélérateurs – IN2P3*, La LondeLes Maures, 11 –16 Novembre 2007.
- [11] R. Genco, J. Pitts, G. Gallager, “Control Microcontaminants with Wafer Cassette Purging”, *Semiconductor International*, pp. 91-93, April 1997.
- [12] J. Bugler, J. Frickinger, G. Zielonka, L. Pfitzner, H. Ryssel, M. Schottler, “Control of Organic Contamination in CMOS Manufacturing”, *Microelectronics and MEMS Technologies L2001*, The International Society for Optical Engineering Proceedings Series pp. 82-91, 2001.
- [13] S. Hollemann, H. Schneider, P. Fabian, A. Honold, S. Silverman, “Nitrogen purge simulation and testing of a 300 mm FOUP”, *Semiconductor Fabtech Journal*, vol.13, pp. 155–160, 2001.

- [14] H. Fontaine, H. Feldis, A. Danel, S. Cetre and C. Ailhas, "Impact of the Volatile Acid Contaminants on Copper Interconnects Electrical Performances", *ECS Transactions* 25, vol. 5, pp. 79-86, 2009.
- [15] S. André, K. Courouble, P. Decamps, M. Rojat, J-F. Houé, F. Trenteseaux, A. Favre, J. Bounouar, S. Rioufrays, E. Veran, "Yield Enhancement Using New Solutions for Queue Time Containment", *ARCSIS*, Fuveau, France, November 2008.
- [16] P. Maquin, H. Kambara, "Reduction of Airborne Molecular Contamination on 300 mm Front Opening Unified POD (FOUP) and Wafers Surface by Vacuum Technology", *Solid State Phenomena*, Vol. 145 – 146, pp. 139-142, 2009.
- [17] R.J. Holmes, A. Tram, "Purge gases for removal of airborne molecular contamination during the storage and transport of silicon wafers", *Semiconductor Manufacturing*, pp28-33, 2004.
- [18] K. Mikkelsen and T. Niebeling, "Characterizing FOUPs and evaluating their ability to prevent wafer contamination", *Mirco journal*, March 2001.
- [19] H. Fontaine, « Les contaminations physico-chimiques : définitions, caractérisations et détections », Cours ENSEEG, option « Procédés de technologies ultra-propres », Septembre, Octobre 2004.
- [20] D. Lu, Z-Q. Mo, Z-X. Xing and D. Gui, « Analysis of amine contamination on silicon oxide surfaces using ToF-SIMS », *Applied Surface Science*, Vol. 233, pp. 352-359, 2004.
- [21] W. J. Koros, "Barrier polymers and structures: Overview", *ACS Symposium Series*, vol. 423, pp.1-21, 1990.
- [22] F. Faure, "Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères », *Thèse*, Université Paris – Sud 11, 2007.
- [23] A. Benali, Z. Benjelloun-Dabaghi, B. Flaconneche, M. H. Klopffer and J. Martin, « Analyse et simulation de l'influence de la température et de la pression sur les coefficients de transport du CO<sub>2</sub> dans du PVDF », *Oil & Gas Science and Technology*, Vol. 56, No. 3, pp. 305-312, 2001.
- [24] P. Meares, « The Diffusion of Gases Through Polyvinyl Acetate" *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 76, No.13, pp. 3415–3422, 1954.



# CHAPITRE 5

## SIMULATION DE LA CONTAMINATION MOLECULAIRE DES FOUPS PAR L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

Introduction .....	174
5.1 Objet modélisé, Géométrie et Maillage.....	175
5.2 Modèles mathématiques, conditions initiales et conditions limites .....	177
5.2.1 Modèle de contamination.....	177
5.2.2 Modèle de l'ouverture et fermeture du FOUP (retrait des plaques) .....	179
5.2.3 Modèle de nettoyage du FOUP.....	179
5.2.3.1 Nettoyage par une purge à la température ambiante .....	179
5.2.3.2 Nettoyage par une purge à 70°C .....	180
5.3 Scénarii modélisés.....	180
5.3.1 Contamination/retrait des plaques/attente .....	180
5.3.2 Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage .....	181
5.3.3 Données expérimentales utilisées .....	182
5.4 Résultats et validation des modèles.....	183
5.4.1 Contamination/retrait des plaques/attente .....	183
5.4.1.1 Contamination courte .....	183
5.4.1.2 Contamination longue .....	189
5.4.1.3 Comparaison entre une contamination courte et une contamination longue .	192
5.4.1.4 Application des résultats de simulation au cas du FOUP.....	194
5.4.2 Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage .....	196
5.4.2.1 Impact du temps d'attente après le retrait des plaques sur l'efficacité du nettoyage .....	196
5.4.2.2 Effet de la température de purge sur l'efficacité de nettoyage.....	201
5.4.2.3 Effet de la durée de la phase de contamination sur l'efficacité du nettoyage	205
5.4.2.4 Application des résultats de la simulation au cas du FOUP.....	207
5.5 Conclusions et perspectives .....	210

## **Introduction**

Les coefficients de transport de l'HF et de l'HCl dans les polymères constitutifs des FOUPs ont été déterminés expérimentalement (cf. chapitre 3). Nous avons montré par ailleurs, au travers de l'étude des cinétiques de sorption de ces contaminants moléculaires dans les différents polymères, que les lois de diffusion définies dans le modèle « de Fick » étaient respectées et donc que le modèle considéré pouvait être validé.

Dans la suite de ce travail, la simulation numérique que nous allons entreprendre vise à utiliser ces paramètres et le modèle de Fick afin de reproduire les phénomènes de contamination moléculaire des FOUPs rencontrés dans les conditions industrielles.

L'étude est ici focalisée sur l'HF, le contaminant actuellement le plus critique en microélectronique du fait de son implication dans les phénomènes de corrosion et de croissance cristalline.

Ce chapitre est donc dédié à la présentation de la simulation numérique qui a été réalisée avec le logiciel Comsol Multiphysics 3.5.

Nous allons commencer par décrire les modèles mathématiques. Nous illustrerons ensuite cette simulation par l'étude des deux cas de contamination des FOUPs suivants :

- Simulation de la contamination moléculaire de l'HF dans le FOUP
  - Contamination en HF du FOUP par les plaques,
  - Ouverture du FOUP, retrait des plaques et suivi de la contamination au cours d'une phase d'attente.
- Décontamination d'HF du FOUP contaminé par une purge ou par une purge à chaud.

La validation des modèles et les résultats obtenus par simulation numérique seront basés sur les données expérimentales obtenues dans les chapitres 2 et 4.

Les résultats ainsi obtenus nous permettront de mieux appréhender le comportement de l'HF dans les matériaux, ainsi que dans l'atmosphère du FOUP pendant les processus de contamination et de décontamination. Ils nous permettront également de proposer des stratégies de la gestion de la contamination moléculaire des FOUPs.

## 5.1 Objet modélisé, Géométrie et Maillage

Le logiciel utilisé pour simuler la contamination dans l'atmosphère et les matériaux des FOUPs est le logiciel Comsol Multiphysics version 3.5 (description du logiciel en annexe 5.1).

La taille réelle d'un FOUP est un parallélépipède de base carrée 42 x 42 cm et de hauteur 35 cm. Les phénomènes simulés contiennent différentes phases :

- dégazage de l'HF par les plaques,
- diffusion d'HF dans la phase gazeuse,
- sorption et diffusion de l'HF dans les polymères.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, les coefficients de diffusion du HF dans les polymères sont très petits, de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s. Cet ordre de grandeur implique par conséquent que les distances de diffusion par unité de temps seront très faibles, de l'ordre de  $10^{-8}$  à  $10^{-7}$  m ( $d \sim \sqrt{Dt}$ ). Il est donc nécessaire, pour obtenir la stabilité de la simulation d'avoir un maillage très fin. La taille minimum d'une maille requise est donc de l'ordre de 0,01  $\mu$ m. La taille de l'objet modélisé et le maillage ont donc été optimisés de manière à pouvoir réaliser la simulation avec la puissance de calcul disponible et à obtenir la stabilité des modèles mis en œuvre. Nous avons donc opté pour un modèle à deux dimensions.

L'objet modélisé comprend trois parties (Fig. 5.1) :

- la partie  $\Gamma_D$  représente une plaque
- la partie  $\Omega_g$  représente l'atmosphère du FOUP
- la partie  $\Omega_s$  est la paroi du FOUP en polymère
- $\Gamma_N$  est l'interface entre le polymère et l'atmosphère du FOUP.



Figure 5.1 : *Objet modélisé*

Le FOUP fermé constitue un environnement clos. La concentration en HF dans son atmosphère dépend donc du volume du FOUP et de sa surface interne totale, surface qui subit les phénomènes d'adsorption/dégazage du contaminant. La géométrie de la membrane modélisée a donc été déterminée en respectant le rapport entre le volume du FOUP (environ 28000 cm<sup>3</sup>) et sa surface interne totale (environ 8000 cm<sup>2</sup>). Ce rapport étant égal à 3,5, nous l'avons donc maintenu pour définir l'objet de notre simulation :  $b/a = 3,5$  (Fig.5.1).

Les résultats obtenus pour cette géométrie, pour différents matériaux polymères seront ensuite exploités pour estimer les concentrations attendues dans le cas d'un FOUP complet. Nous tiendrons compte du fait que dans un FOUP plusieurs polymères « cohabitent » et nous considérerons que les quantités de contaminants dégazées dépendent du rapport de surface entre les différents matériaux. Par exemple, pour le FOUP Dainichi, le rapport de surface

dégazée entre le matériau COP et le matériau PEEK est égal à 2,8. L'ordre de grandeur de la concentration en HF dans la phase gazeuse d'un FOUP Dainichi sera donc évalué à partir de celles obtenues pour les membranes en PEEK et en COP par la relation suivante :

$$C_{\text{FOUP\_Dainichi}} = (C_{\text{COP}} * 2,8 + C_{\text{PEEK}}) / 3,8 \quad (5.1.a)$$

De même, la concentration en HF dans la phase gazeuse d'un FOUP Entegris sera calculée à partir de celles obtenues pour les membranes en PEEK et en PC par la relation suivante :

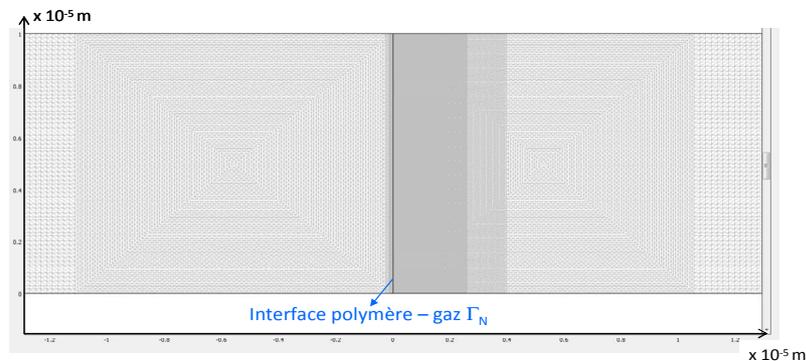
$$C_{\text{FOUP\_Entegris}} = (C_{\text{PC}} * 2,3 + C_{\text{PEEK}}) / 3,3 \quad (5.1.b)$$

L'épaisseur de la membrane en polymère a été définie pour que l'HF diffusé ne la traverse pas en totalité dans les conditions simulées (scénario le plus long dure 3 jours). Elle est de 0,25 mm. Ci-dessous la géométrie finale de la membrane modélisée (Fig. 5.2).

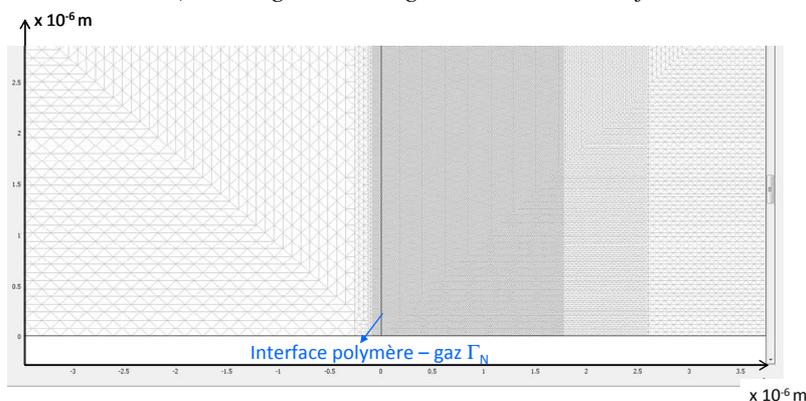


Figure 5.2 : Géométrie de la membrane modélisée

Le maillage utilisé est de type triangulaire de degré 2 (P2) car il constitue une base complète, précise et facile à raccorder à l'interface (polymère – gaz, plaque - gaz). Le maillage est affiné à proximité de l'interface entre le polymère et l'atmosphère du FOUP. Il est plus grossier en s'éloignant de l'interface comme le montre la Fig. 5.3.



a) maillage avec un grossissement de 10 fois



b) maillage avec un grossissement de 40 fois

Figure 5.3 : Maillage réalisé

Le nombre de mailles a été optimisé de manière à assurer la précision de calcul et à minimiser le temps de calcul. Il est constitué de 775000 éléments, la taille des mailles est comprise entre 0,01  $\mu\text{m}$  et 0,25  $\mu\text{m}$ .

## 5.2 Modèles mathématiques, conditions initiales et conditions limites

Dans ce paragraphe, nous présentons les modèles mathématiques implémentés sur le logiciel Comsol Multiphysics et les conditions limites associées. Plus de détails sur l'élaboration et l'évaluation de cette modélisation sont rapportés dans le mémoire de N. Santatriniaina [14].

Trois principaux modèles ont été mis en œuvre afin de simuler :

- un événement de contamination par des plaques,
- une ouverture de FOUP,
- un procédé de décontamination de FOUP.

### 5.2.1 Modèle de contamination

Au cours de son utilisation, le FOUP est contaminé par le dégazage moléculaire des plaques introduites suite à un procédé. Cette phase de contamination a été décomposée en trois étapes :

- Dégazage de l'HF par les plaques,
- Diffusion de l'HF dans l'atmosphère du FOUP,
- Sorption et diffusion de l'HF dans les polymères du FOUP.

Nous considérons que les plaques dégazent un flux de contaminant constant équivalent à une concentration fixe en HF,  $C_0$ , à l'interface plaque/gaz pendant un temps que nous appelons le temps de contamination,  $t_c$ . A l'interface  $\Gamma_D$  entre la plaque et le gaz, la concentration de l'HF passe de la plaque à l'atmosphère du FOUP, c'est-à-dire de  $C_0$  à  $C_g$ , selon la fonction de Heaviside :

$$C_g = C_0 H(t - \varepsilon) \quad (5.2)$$

$$\text{avec} \quad H(t - \varepsilon) = \begin{cases} 0 & \text{si } t < \varepsilon \\ 1 & \text{si } t \geq \varepsilon \end{cases} \quad (5.3)$$

La concentration dans la phase gazeuse proche de la plaque atteint très rapidement la concentration initiale  $C_0$  après un temps très court  $t = \varepsilon$ . Cette contamination diffuse ensuite dans l'atmosphère du FOUP,  $\Omega_g$ , selon la loi de Fick :

$$\frac{\partial C_g}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{D}_g \nabla C_g) \quad \text{sur } \Omega_g \quad (5.4)$$

$\underline{\underline{D}}_g$  est le coefficient de diffusion de l'HF dans l'air. La notation  $\underline{\underline{D}}$  symbolise une diffusion selon deux directions x et y. En nous basant sur les coefficients de diffusion dans l'air d'autres molécules gazeuses telles que O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>,... [1], nous avons estimé ici que  $\underline{\underline{D}}_g$  était égal à 2.10<sup>-5</sup> m<sup>2</sup>/s dans le cas de l'HF.

Quand l'HF arrive à l'interface gaz – polymère, il est sorbé par le polymère en respectant la loi de Henry. Cette loi relie la concentration dans le gaz, C<sub>g</sub>, à la concentration C<sub>s</sub> dans le volume du polymère. En effet, nous l'écrivons sous forme d'une condition d'interface à la frontière air – polymère Γ<sub>N</sub> tel que :

$$C_s = H_0 C_g \quad \text{ou} \quad C_g = \frac{C_s}{H_0} \quad \text{sur } \Gamma_N \quad (5.5)$$

où : H<sub>0</sub> est la constante de Henry

La valeur H<sub>0</sub> est la solubilité de l'HF dans les polymères. Elle a été déterminée dans le chapitre 3. L'impact de la rugosité sur la sorption de l'HF dans les polymère est intégré dans la valeur de H<sub>0</sub>.

Comme nous l'avons montré dans le chapitre 3, l'HF diffuse dans le polymère du FOUP en respectant la loi de Fick. Dans le volume Ω<sub>s</sub>, nous avons donc:

$$\frac{\partial C_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\underline{\underline{D}}_s \nabla C_s) \quad \text{dans } \Omega_s \quad (5.6)$$

où  $\underline{\underline{D}}_s$  est le coefficient de diffusion de l'HF dans le polymère. Il a été déterminé dans le chapitre 3 pour les différents polymères.

Tous les côtés extérieurs de la membrane sont neutres, nous avons donc:

$$-n \cdot (-\underline{\underline{D}}_s \nabla C_s) = 0 \quad \text{sur } (\delta\Omega_s - \Gamma_N) \quad (5.7)$$

$$-n \cdot (-\underline{\underline{D}}_g \nabla C_g) = 0 \quad \text{sur } (\delta\Omega_g - (\Gamma_N \cup \Gamma_D)) \quad (5.8)$$

où : n : est un vecteur unitaire normal à la surface considérée,

δΩ<sub>s</sub> est tous les côtés du polymère

δΩ<sub>g</sub> est tous les côtés de la phase gazeuse.

La source de contaminant pouvant s'arrêter, nous considèrerons donc que la plaque Γ<sub>D</sub> est un objet neutre. Nous avons donc la condition limite suivante :

$$-n \cdot (-\underline{\underline{D}}_g \nabla C^g) = 0 \quad \text{sur } \Gamma_D \quad (5.9)$$

Il s'en suit une évolution des concentrations dans l'air et dans le polymère régit par les relations (5.4) à (5.8).

## 5.2.2 Modèle de l'ouverture et fermeture du FOUP (retrait des plaques)

L'ouverture du FOUP, pour décharger les plaques, conduit au renouvellement significatif de son atmosphère avant de le refermer à vide. Cette phase a été décomposée en deux étapes successives:

- Ouverture du FOUP pendant 5 minutes, ce temps est nommé  $t_o$ . Nous considérons que cette étape est équivalente à l'opération de retrait des plaques du FOUP. L'atmosphère du FOUP est renouvelée et la concentration en HF chute pendant cette étape par simple dilution.
- Fermeture du FOUP. Comme la concentration en HF de l'atmosphère a chuté brusquement, cela entraîne alors le dégazage de l'HF sorbé dans les matériaux (par diffusion réversible et désorption) afin de rétablir les conditions d'équilibre entre l'air et les matériaux.

Pour modéliser cette ouverture du FOUP, nous imposons une concentration nulle sur  $\Gamma_D$  pendant  $t_o$ . Les modèles sont donnés par les équations 5.4 à 5.8 en appliquant la condition limite suivante sur  $\Gamma_D$  :  $C_g = 0$  pendant  $t_o$ . Nous considérons donc que la diffusion moléculaire dans l'air est le seul processus affectant la concentration en HF (aucune convection).

Suite à cette étape, la fermeture du FOUP à vide est réalisée et l'évolution des concentrations dans l'air et dans le matériau polymère est gouvernée par les lois de Fick dans l'air (équation 5.4) et dans le matériau (équation 5.6) avec les conditions d'interfaces gaz - polymère données par l'équation 5.5 sur  $\Gamma_N$  et plaque - gaz données par l'équation 5.9 sur  $\Gamma_D$ .

## 5.2.3 Modèle de nettoyage du FOUP

### 5.2.3.1 Nettoyage par une purge à la température ambiante

La purge est une opération d'injection d'air ou de gaz inerte propre dans l'atmosphère du FOUP. Expérimentalement, le débit de gaz injecté est de l'ordre de 5 à 20 litres par minute [6-11]. Pendant cette étape, l'atmosphère initiale contaminée est rapidement renouvelée. A titre d'exemple, le taux d'humidité dans l'atmosphère du FOUP diminue de 40 % à 1 % après une purge d'azote de 10 L/min pendant 9 minutes [7].

Pour modéliser ce phénomène, nous avons augmenté artificiellement le coefficient de diffusion de l'HF dans la phase gazeuse  $\underline{\underline{D}}_g$  de  $2.10^{-5}$  m<sup>2</sup>/s à  $2.10^{-3}$  m<sup>2</sup>/s. Une telle valeur de  $\underline{\underline{D}}_g$  durant la purge, revient à « assurer » une convection importante par diffusion « artificielle » dans la phase gazeuse.

De plus, la condition limite adoptée pendant cette étape,  $C_g = 0$  sur  $\Gamma_D$  pendant le temps de nettoyage,  $t_n$ , a été choisie afin d'amener par diffusion l'atmosphère du FOUP à une concentration proche de zéro.

Ces conditions ( $C_g = 0$  sur  $\Gamma_D$  et  $\underline{D}_g$  très grand) conduisent donc à un renouvellement d'air équivalent à l'étape de purge avec des débits de quelques litres par minute.

### 5.2.3.2 Nettoyage par une purge à 70°C

Le modèle adopté pour une purge à 70°C est identique à celui pour la purge à la température ambiante. L'effet de la température est pris en compte au travers de la valeur de  $\underline{D}_s$  qui varie en fonction de la température selon la loi d'Arrhenius (voir plus détails dans § 3.1.3.1 et § 4.2.1.1) :

$$D(T) = D_0 \times \exp\left(\frac{-E_D}{R \times T}\right) \quad (5.10)$$

Nous avons donc  $\underline{D}_s(70^\circ\text{C}) = 5,2 * \underline{D}_s(22^\circ\text{C})$  (cf. § 4.2.1.1).  $\underline{D}_s(22^\circ\text{C})$  a été déterminé dans le chapitre 3.

L'évolution de la solubilité en fonction de la température est négligée.

Dans le cadre de cette étude, nous avons cherché à simuler des scénarii qui sont composés de plusieurs étapes :

- contamination/ouverture /attente du FOUP ou
- contamination/ouverture/attente/décontamination.

Concrètement, les différentes étapes sont enchaînées sur le logiciel Comsol Multiphysics grâce aux formulations variationnelles et conditions du switch Dirichlet – Neumann (voir plus détails en annexe 5.2).

## 5.3 Scénarii modélisés

Deux types de scénarii génériques ont été considérés, chacun étant constitué de phases distinctes (contamination, ouverture,...). Pour chaque type, différents cas ont été retenus avec des durées et des intensités des phases différentes.

### 5.3.1 Contamination/retrait des plaques/attente

Le premier type de scénario est constitué des phases suivantes :

- Contamination du FOUP par les plaques,
- Ouverture/fermeture du FOUP correspondant à un retrait des plaques,
- Phase d'attente où l'on suit l'évolution de la contamination dans l'atmosphère et dans les matériaux du FOUP.

La phase de contamination correspond à l'étape de stockage des plaques dans le FOUP après un procédé source de contaminants. De manière générale, chez STMicroelectronics à

Crolles, les plaques sont stockées entre 30 minutes et 16 heures entre deux étapes de fabrication.

Nous estimons un temps de dégazage des plaques allant de 1 à 2 h. En effet lorsque les plaques sortent des équipements, elles sont souvent un peu chaudes et sont ramenées à la température ambiante pendant ce laps de temps. La température élevée des plaques favorise le dégazage des contaminants.

Selon les résultats du chapitre 2, le niveau d'HF dans un FOUP contenant des plaques après des étapes critiques est de l'ordre du ppmv. Nous avons donc, dans nos scénarii, fixé la concentration initiale dégazée par la plaque à 1000 ppbv, soit 1 ppmv.

Deux types de contamination ont été simulés :

- Une contamination courte : elle représente un temps de stockage des plaques de 2 h. Les plaques dégazent une concentration constante de 1 ppmv en HF pendant 1h puis attendent dans le FOUP pendant 1 h.
- Une contamination longue : elle correspond à un temps de stockage des plaques de 16 h dans le FOUP. Le temps de stockage total est constitué de 2 h de dégazage des plaques à une concentration constante de 1 ppmv, suivi de 14 h d'attente.

Après contamination, le FOUP est ouvert pendant 5 minutes. Nous considérons que cette opération est équivalente à l'étape de retrait des plaques du FOUP. Nous suivons l'évolution des concentrations de contaminant dans l'air et dans le polymère par la simulation jusqu'à 48 h post retrait des plaques pour chaque scénario de contamination.

Les scénarii suivants ont été simulés :

- pour les 4 matériaux constitutifs des FOUPs : COP, PC, PEEK et PEI :  
(Contamination 2 h + Ouverture 5 minutes + Attente 48 h)
- pour les 2 matériaux COP et PEEK qui sont représentatifs pour deux comportements des matériaux des FOUPs :  
(Contamination 16 h + Ouverture 5 minutes + Attente 48 h)

### 5.3.2 Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage

Le second cas envisagé ici a pour but d'évaluer l'efficacité des procédés de décontamination.

Deux méthodes de décontamination ont été simulées :

- le nettoyage par une purge à la température ambiante, 22°C, pendant 4 h
- le nettoyage par une purge à 70°C pendant 4 h.

Le scénario de décontamination par une purge à 70°C se rapproche de la méthode de nettoyage AUD appliquée chez STMicroelectronics (voir le chapitre 4). En effet, une purge ou la mise sous vide conduisent à réduire la pression partielle du contaminant. La comparaison entre les deux méthodes nous permettra d'évaluer l'effet de la température sur la décontamination.

En production chez STMicroelectronics à Crolles, les FOUPs sont nettoyés généralement environ 1 h après le retrait des plaques. Cependant, dans des cas défavorables, cette attente peut durer 24 h. Pour simuler ces deux cas de figure, le nettoyage intervient soit 1 h ou 24 h après le retrait des plaques. Afin d'évaluer l'efficacité de nettoyage, l'évolution du HF dans les matériaux et l'atmosphère du FOUP est suivie sur une période de 22 h après nettoyage. Cette durée a été sélectionnée dans le chapitre 4 pour suivre la concentration en HF après la décontamination. Nous pourrions donc comparer les résultats de simulation numérique avec les résultats expérimentaux du chapitre 4.

Dans cette partie, les scénarii suivants ont été réalisés :

- pour les 3 matériaux PEEK, COP et PC :

(Contamination 2 h + Ouverture 5 minutes + Attente 1 h + Décontamination /4 h de purge à 22°C )

(Contamination 2 h + Ouverture 5 minutes + Attente 1 h + Décontamination /4 h de **purge à 70°C** )

(Contamination 2 h + Ouverture 5 minutes + **Attente 24 h** + Décontamination /4 h de purge à 22°C )

(Contamination 2 h + Ouverture 5 minutes + **Attente 24 h** + Décontamination /4 h de **purge à 70°C** )

- pour les 2 matériaux PEEK et COP :

(Contamination 16 h + Ouverture 5 minutes + Attente 1 h + Décontamination /4 h de purge à 22°C )

(Contamination 16 h + Ouverture 5 minutes + Attente 1 h + Décontamination /4 h de **purge à 70°C** )

(Contamination 16 h + Ouverture 5 minutes + **Attente 24 h** + Décontamination /4 h de purge à 22°C )

(Contamination 16 h + Ouverture 5 minutes + **Attente 24 h** + Décontamination /4 h de **purge à 70°C** )

### 5.3.3 Données expérimentales utilisées

Comme nous l'avons vu dans la partie 5.2, les deux paramètres nécessaires pour simuler les événements de contamination moléculaire des FOUPs sont : la solubilité,  $H_0$ , et le coefficient de diffusion des contaminants dans le polymère,  $\underline{D}_s$ .

Nous avons montré dans le chapitre 3 que la solubilité de l'HF dans les polymères dépendait de leur rugosité. Dans le cas du PC par exemple, la solubilité de l'HF peut augmenter d'un facteur 10 quand la rugosité varie de quelques dizaines de nm à quelques  $\mu\text{m}$ . Ce facteur n'est que de 2 dans le cas du PEEK pour un changement de rugosité de quelques dizaines de nm à 1,5  $\mu\text{m}$ . Les coefficients retenus pour la simulation sont donc ceux des polymères possédant une rugosité la plus proche de celle des polymères des FOUPs.

- Pour le PC et le PEEK, les coefficients retenus sont ceux du PC modèle d'épaisseur 0,125 mm et du PEEK 0,05 mm.
- Pour le PEI, un seul polymère a été investigué. Sa rugosité est faible, une vingtaine de nm, et n'a pu être comparée à celle des PEI des FOUPs n'ayant pas eu à disposition de FOUP en PEI.
- Pour le COP, la rugosité du COP modèle est plus grande que celle du FOUP (quelques centaines de nm vs quelques dizaines de nm). La solubilité de l'HF dans le COP modèle pourrait donc être un peu plus élevée que celle du FOUP.

L'ensemble des données utilisées dans la simulation est présenté dans le tableau 5.1.

Tableau 5.1 : Les coefficients de Henry et de diffusion de l'HF dans les polymères des FOUPs

Polymère	$H_0 = \frac{C_s}{C_g} \left( \frac{\text{mol.m}^{-3}(\text{polymère})}{\text{mol.m}^{-3}(\text{gaz})} \right)$ à 22°C	$\underline{\underline{D}}_s$ ( $10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) à 22°C
PEI	1,11 E+5	7,68
PEEK	1,0 E+5	3,85
COP	4,24 E+4	0,66
PC	2,53 E+4	2,20

## 5.4 Résultats et validation des modèles

### 5.4.1 Contamination/retrait des plaques/attente

#### 5.4.1.1 Contamination courte

Pour rappel, la contamination courte d'une durée de 2 h, enchaine une contamination de 1h par une source continue en  $\Gamma_D$  (plaque) suivie d'une période d'attente de 1 heure.

#### a) Concentration en HF dans la phase gazeuse

##### i) Durant la phase de stockage des plaques

La Fig. 5.4 présente le profil de la concentration en HF dans la phase gazeuse au cours des 2 h de stockage des plaques pour une membrane en COP.

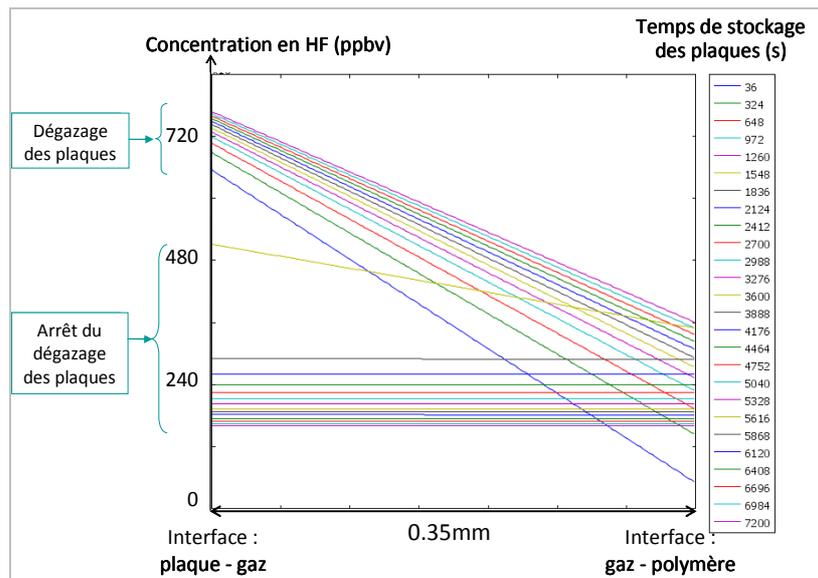


Figure 5.4 : Gradient de concentration en HF dans la phase gazeuse de la membrane en COP pour différents temps de stockage des plaques

Durant la première heure de dégazage des plaques, un gradient de concentrations linéaire et négatif s'établit entre l'interface plaque-gaz et gaz-polymère. La concentration à l'interface plaque – gaz augmente sans pour autant atteindre la concentration  $C_0 = 1000$  ppbv dégazée par les plaques. Ce comportement peut s'expliquer par la forte affinité d'HF pour le polymère, exprimée ici par la valeur élevée de  $H_0$ , de l'ordre de  $10^4 - 10^5 \text{ mol.m}^{-3}(\text{polymère})$  par  $\text{mol.m}^{-3}(\text{gaz})$ . Lorsque les plaques ne dégazent plus, la concentration en HF à l'interface plaque-gaz diminue en fonction du temps et la concentration tend à s'homogénéiser dans l'atmosphère du FOUP après quelques minutes.

Ce comportement dans la phase gazeuse est confirmé dans le cas des autres membranes de PEI, PEEK et PC étudiées. Les résultats sont reportés dans l'annexe 5.3. Par conséquent, ces résultats indiquent qu'au cours d'un événement de contamination, de forts gradients doivent exister dans l'air entre la source et le polymère.

La Fig. 5.5 montre l'évolution de la concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps de stockage des plaques pour les 4 membranes PEI, PEEK, COP et PC. Dans ces courbes, si la concentration n'est pas homogène, elle est présentée sous forme de traits verticaux qui lient la valeur maximale (interface plaque – gaz) à la valeur minimale (interface polymère – gaz).

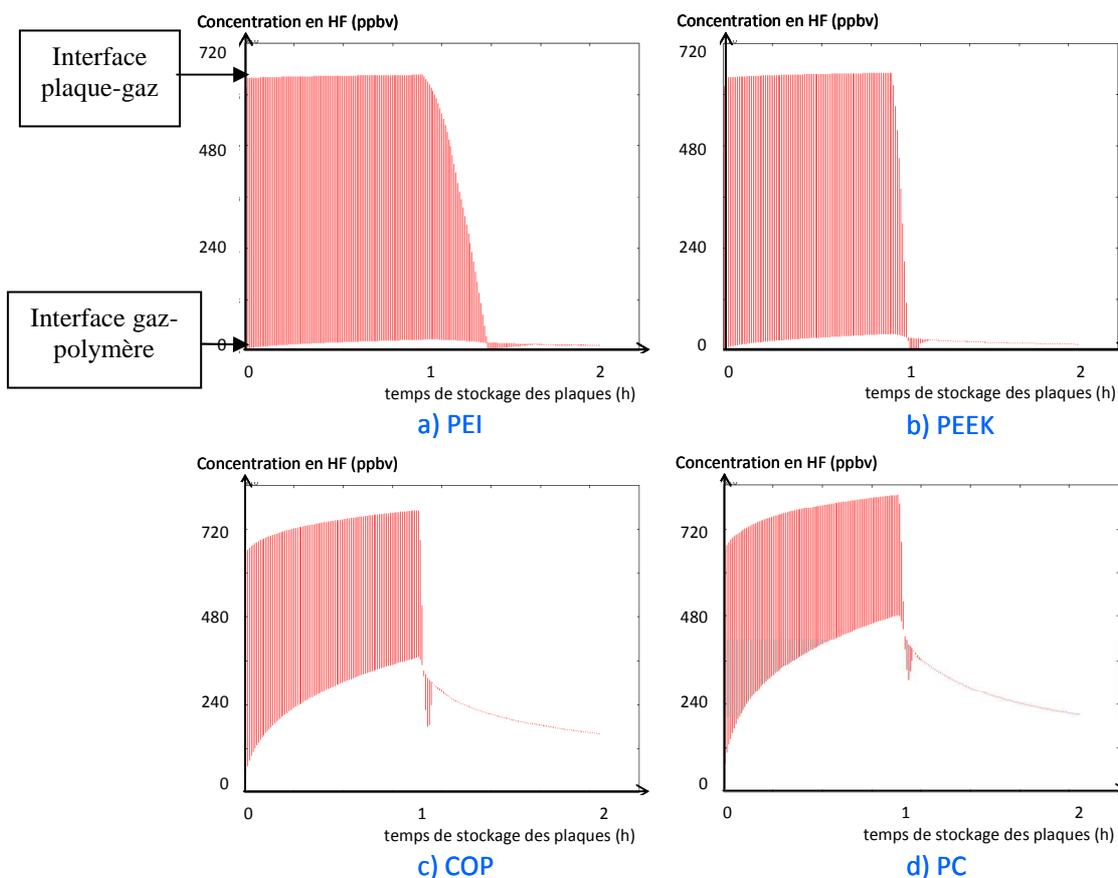


Figure 5.5 : Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps de stockage des plaques pour différentes membranes durant une phase de contamination de 2 h (1 h de dégazage de plaques + 1 h d'attente) : a) en PEI ; b) en PEEK ; c) en COP ; d) en PC

Deux types de comportements sont observés pour les 4 membranes :

- Le premier comportement est suivi par le PEI et le PEEK (Fig.5.5.a et 5.5.b). Quand les plaques dégazent, le gradient de concentration en HF dans la phase gazeuse est très fort et la concentration à l'interface gaz-polymère est quant à elle très faible, de l'ordre de quelques dizaines de ppbv.
- Le deuxième comportement suivi par le COP et le PC, est caractérisé par une concentration à l'interface air-polymère plus élevée, variant de 150 à 500 ppbv.

La différence entre les deux comportements s'explique par la capacité de sorption de l'HF par le polymère. Elle est exprimée par le couplage du coefficient de Henry et du coefficient de diffusion. Le PEI et le PEEK adsorbent l'HF de 2 à 4 fois plus fortement que le COP et le PC et présentent également des coefficients de diffusion plus élevés (facteur 1,8 à 12) (cf. tableau 5.1).

### ii) Après le retrait des plaques

La Fig. 5.6 montre un exemple d'évolution de la concentration en HF dans la phase gazeuse après le retrait des plaques pour la membrane en COP.

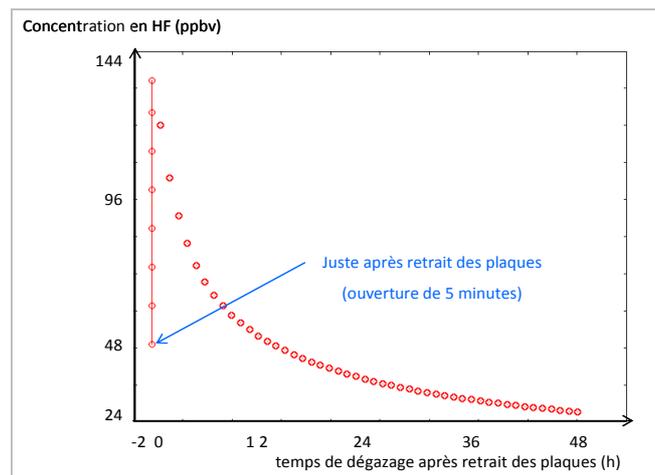


Figure 5.6 : Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques pour la membrane en COP – événement de contamination courte

Avant le retrait des plaques, la concentration en HF est de 180 ppbv. Juste après le retrait des plaques, qui correspond à un temps d'ouverture du FOUP de 5 minutes, elle chute à 48 ppbv. Au cours de cette phase, l'atmosphère du FOUP est donc partiellement renouvelée. Cependant, elle ne devient pas nulle, car dès que la concentration dans l'air baisse, le polymère dégaze pour conserver l'équilibre des concentrations entre la phase gazeuse et le matériau polymère.

La concentration en HF augmente ensuite, mettant en évidence le dégazage de la membrane polymère. Elle atteint en moins d'1h un maximum d'environ 140 ppbv, puis diminue régulièrement en fonction du temps pour atteindre 30 ppbv au bout de 48 h.

Un comportement similaire a été observé pour les trois autres membranes : PEI, PEEK, PC (cf. annexe 5.4) mais également pour les FOUPs en production (résultats expérimentaux présentés dans le chapitre 2, § 2.4.1).

Les concentrations en HF dans la phase gazeuse selon les membranes et dans différentes étapes du scénario contamination/retrait des plaques/attente sont regroupées dans le tableau 5.2.

*Tableau 5.2* : Concentration moyenne en HF dans la phase gazeuse de différentes membranes en polymère pour le scénario : contamination courte/retrait des plaques/attente

Temps écoulé (h)	Événement	Concentration en HF (ppbv)			
		PEI	PEEK	COP	PC
1	1 h de contamination	336	348	576	648
2	+ 1 h d'attente de plaques	12	24	180	216
2,1	+ 5 min d'ouverture du FOUP (retrait des plaques)	4,3	5,5	48	65
3,1	+ 1 h d'attente	9,2	12	120	156
26,1	+ 24 h d'attente	2,8	4,1	38	50
50,1	+ 48 h d'attente	1,92	3	29	37

48 h après le retrait des plaques, la concentration en HF dans la phase gazeuse est encore significative, de quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv. Nous constatons que parmi les 4 membranes, la concentration en HF dans la phase gazeuse est la plus faible dans le cas du PEI et elle est la plus grande dans le cas du PC. Ces résultats concordent parfaitement avec ceux obtenus expérimentalement par P. Gonzalez et al. [12,13] à partir de contaminations volontaires en HF du FOUP de l'ordre du ppmv. En effet, les auteurs ont montré que :

- lors d'une contamination par HF, un FOUP en PEI et PEEK conduisait à des concentrations dans l'atmosphère du FOUP beaucoup plus faibles que celles obtenues pour un FOUP en PC ou en PEEK du fait de la capacité de sorption plus élevée du PEI par rapport au PC.
- Suite à une ouverture/fermeture du FOUP, les niveaux dégazés dans le FOUP en PEI/PEEK sont bien inférieurs à ceux dégazés par un FOUP en PC/PEEK du fait de la capacité de dégazage plus faible du PEI par rapport au PC.

### ***b) Profil de concentration en HF dans le polymère***

Comme les profils de concentrations en HF obtenus lors du scénario contamination/retrait de plaque/attente sont similaires pour les 4 polymères, nous présenterons ici seulement l'exemple de la membrane en COP. Les résultats obtenus pour les trois autres polymères sont reportés en annexe 5.5. La Fig 5.7 montre le profil de concentration en HF dans le COP pour les trois étapes : contamination, ouverture du FOUP et suivi pendant 48 h d'attente.

De ces profils, deux paramètres intéressants sont directement exploités : le niveau de contamination en HF et la profondeur de diffusion du contaminant.

Dans l'étape de contamination (Fig. 5.7.a), nous observons que pendant l'heure de dégazage des plaques, le niveau et la profondeur de diffusion d'HF augmente avec le temps. A la fin du dégazage, le niveau d'HF en proche surface du polymère diminue et la profondeur de diffusion augmente en fonction du temps.

Lorsque le FOUP est ouvert (retrait des plaques), le niveau d'HF en proche surface diminue et conduit à une inversion du gradient de concentration avec une concentration maximale qui ne se situe plus à la surface du polymère (Fig. 5.7.b). Ce phénomène caractérise un dégazage de l'HF du polymère dans l'air.

Après la fermeture du FOUP, un gradient négatif en surface se rétablit rapidement, en moins d'une heure, et la concentration en HF continue à diminuer pendant les 48 h d'attente (Fig. 5.7.c). Parallèlement la profondeur de diffusion augmente.

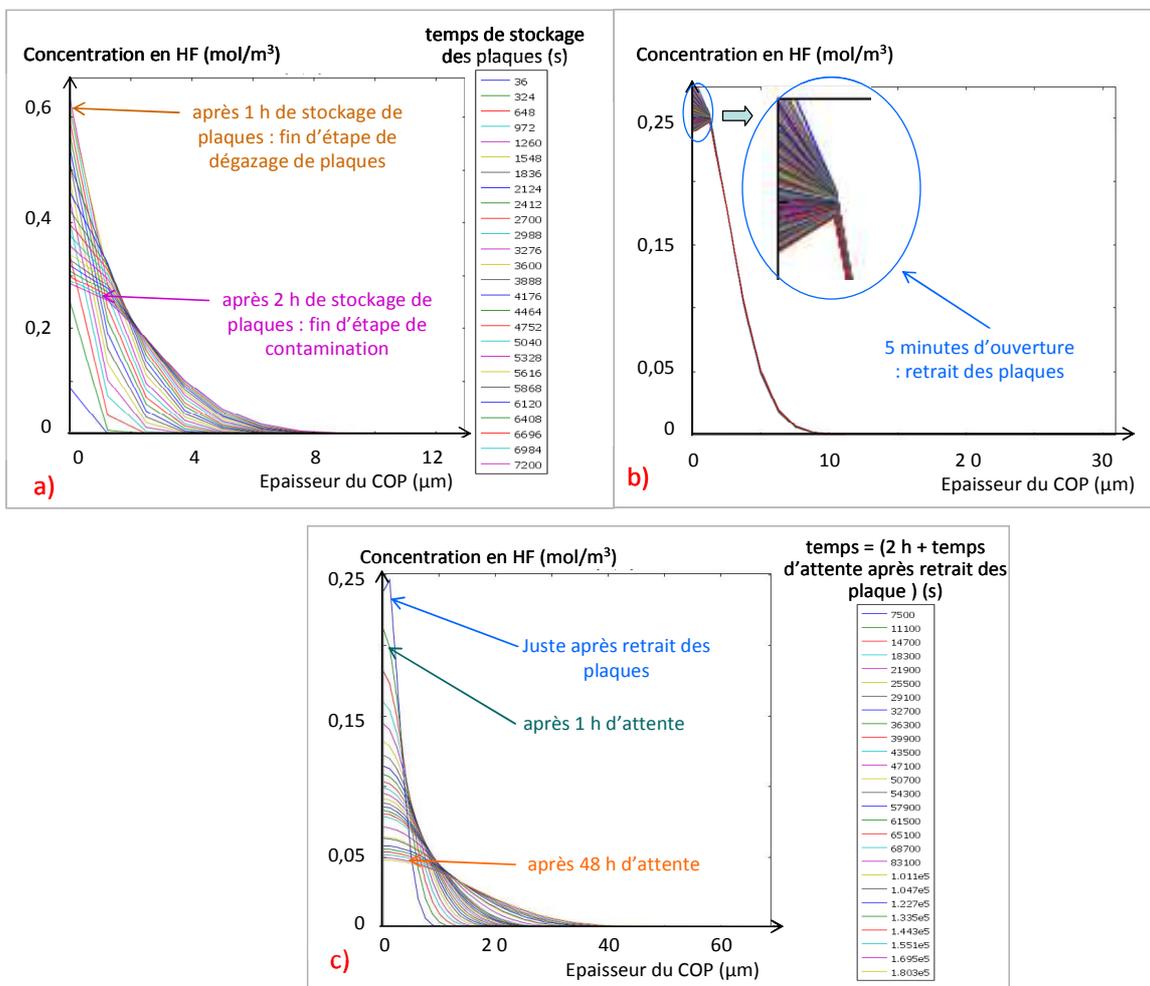


Figure 5.7 : Profil de concentration en HF dans la membrane en COP lors des différentes étapes : a) contamination du FOUP par dégazage des plaques ; b) retrait des plaques – ouverture du FOUP ; c) suivi pendant 48 h d'attente

Les tableaux 5.3 et 5.4 regroupent les profondeurs de diffusion et les concentrations en HF en proche surface du polymère pour les 4 membranes (PEI, PEEK, COP, PC) en considérant les scénarii contamination/retrait de plaque/attente.

**Tableau 5.3 :** Profondeur de diffusion de l'HF dans les différents polymères pour le scénario : contamination courte/retrait des plaques/attente

Temps écoulé (h)	Evénement	Profondeur de contamination (µm)			
		PEI	PEEK	COP	PC
1	1 h de contamination	16	13	6	10
2	+ 1 h d'attente de plaques	30	20	10	18
2,1	+ 5 min d'ouverture du FOUP (retrait des plaques)	~ 30	~ 20	~ 10	~ 18
3,1	+ 1 h d'attente	40	30	15	25
26,1	+ 24 h d'attente	120	90	35	67
50,1	+ 48 h d'attente	160	115	50	85

**Tableau 5.4 :** Concentration en HF en proche surface de différents polymères pour le scénario : contamination courte/retrait des plaques/attente

Temps écoulé (h)	Evénement	Concentration en proche surface de polymère (mol/m <sup>3</sup> )			
		PEI	PEEK	COP	PC
1	1 h de contamination	0,105	0,146	0,616	0,472
2	+ 1 h d'attente de plaques	0,0561	0,066	0,284	0,224
2,1	+ 5 min d'ouverture du FOUP (retrait des plaques)	~ 0,0561	~ 0,066	0,235	0,165
3,1	+ 1 h d'attente	0,0425	0,05	0,209	0,164
26,1	+ 24 h d'attente	0,0135	0,0157	0,0668	0,0628
50,1	+ 48 h d'attente	0,0089	0,0113	0,048	0,039

La tendance générale observée est la suivante : plus la profondeur de diffusion est élevée, plus la concentration en HF en proche surface du polymère est faible. Comme pour la concentration en HF dans la phase gazeuse, nous observons deux comportements dans le polymère.

- Le premier se caractérise par une concentration plus faible mais une profondeur de diffusion plus élevée. Ce comportement est celui des matériaux PEI et PEEK.
- Le second comportement, correspondant aux matériaux COP et PC est inverse (la profondeur dépend du coefficient de diffusion et du gradient de concentration dans le matériau).

Dans ces profils, le coefficient de diffusion semble être le facteur dominant. En effet, nous constatons que la profondeur de diffusion est bien corrélée au coefficient de diffusion : PEI > PEEK > PC > COP (cf. tableau 5.1). Nous avons montré qu'après 48 h d'attente, les polymères sont contaminés sur des profondeurs de 50 à 160  $\mu\text{m}$ . Ces profondeurs sont très petites par rapport à l'épaisseur des parois du FOUP de 1 à 10 mm, et de 3 mm pour l'enveloppe. Avec la contrainte de temps d'utilisation du FOUP en production (maximum quelques jours avant le nettoyage), il semble donc que la désorption de l'HF par le côté aval du FOUP soit très peu probable.

#### 5.4.1.2 Contamination longue

Pour rappel, la contamination longue dans le cadre de cette étude correspond à un stockage des plaques de 16 h, dont 2 h de dégazage et 14 h d'attente.

##### a) Concentration en HF dans la phase gazeuse

Comme nous l'avons montré dans l'étude de la contamination courte (cf. §5.4.1.1), deux comportements ont été observés pour l'évolution des concentrations en HF dans la phase gazeuse et dans le polymère. Nous avons donc choisi deux polymères représentatifs de ces deux comportements pour étudier une contamination longue : le PEEK et le COP.

L'évolution de la concentration de l'HF dans la phase gazeuse des membranes en PEEK et en COP après une contamination longue est présentée dans la Fig. 5.8.

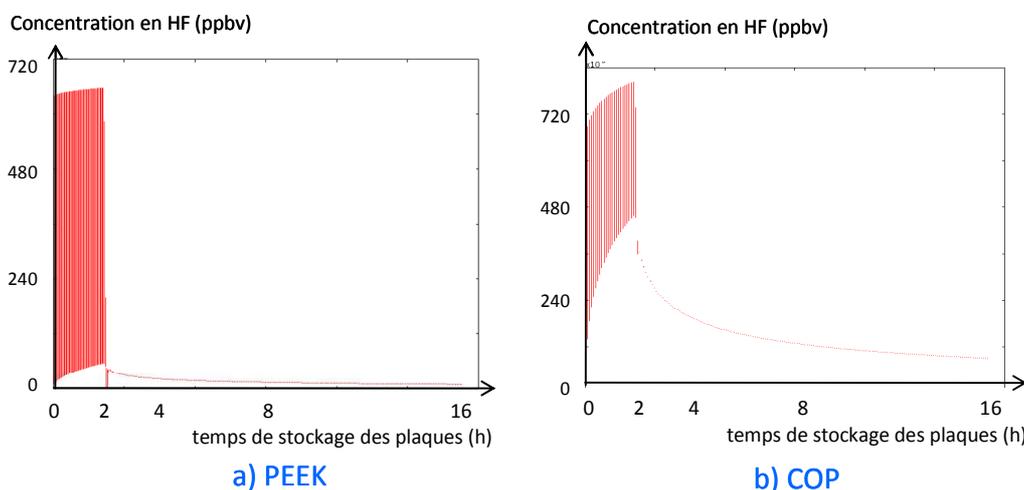
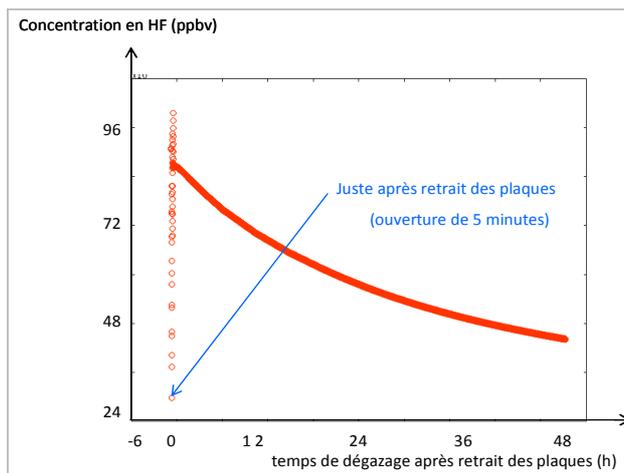


Figure 5.8 : Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps de stockage de plaques pour une contamination longue (2 h de dégazage de plaques + 14 h d'attente) de différentes membranes : a) en PEEK ; b) en COP

Comme pour la simulation courte, les résultats obtenus montrent qu'au cours du dégazage des plaques la concentration en HF n'est pas homogène dans la phase gazeuse. De plus, le gradient de concentration dans l'air est plus fort dans le cas du PEEK que dans le cas du COP. Dès que les plaques ne dégazent plus, nous obtenons une concentration homogène en HF dans

l'air, qui diminue en fonction du temps. Les mêmes arguments que ceux développés pour la simulation courte peuvent être avancés ici pour justifier ces comportements.

Dans les étapes suivantes : retrait des plaques et évolution de la contamination pendant 48 h d'attente, la tendance suivie par la concentration en HF dans la phase gazeuse est également similaire à celle observée lors de la contamination courte. En effet, elle chute de 90 ppbv à 29 ppbv après retrait des plaques pour augmenter ensuite par dégazage du polymère et enfin diminuer en fonction du temps après le retrait des plaques (cf. Fig. 5.9 - cas du COP, cf. annexe 5.6 - cas du PEEK).



**Figure 5.9 :** Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques, pour la membrane en COP – événement de contamination longue

Le tableau 5.5 présente une synthèse des concentrations en HF obtenues dans la phase gazeuse pour les membranes en PEEK et en COP en fonction du scénario de contamination longue/retrait des plaques/attente envisagé.

**Tableau 5.5 :** Concentration en HF dans la phase gazeuse de membranes en PEEK et en COP pour le scénario : contamination longue/retrait des plaques/attente

Temps écoulé (h)	Événement	Concentration en HF (ppbv)	
		PEEK	COP
2	2 h de contamination	354	624
16	+ 14 h d'attente de plaques	12	90
16,1	+ 5 min d'ouverture du FOUP (retrait des plaques)	3,6	28,8
17,1	+ 1 h d'attente	9,6	86,4
40,1	+ 24 h d'attente	6,3	55,2
64,1	+ 48 h d'attente	4,8	44

L'évolution de la concentration en HF dans la phase gazeuse reflète celle obtenue dans le cas de la contamination courte. Après 48 h d'attente, les niveaux en HF dans l'air sont significatifs, de 5 à 44 ppbv, et sont plus grands dans le cas du COP, ce qui s'explique, comme dans le cas de contamination courte, par des coefficients de Henry et de diffusion de l'HF plus élevés dans le PEEK.

**b) Profil de HF dans le polymère**

La Fig. 5.10 montre les profils de l'HF dans le COP au cours des différentes étapes du scénario contamination longue/retrait des plaques/attente.

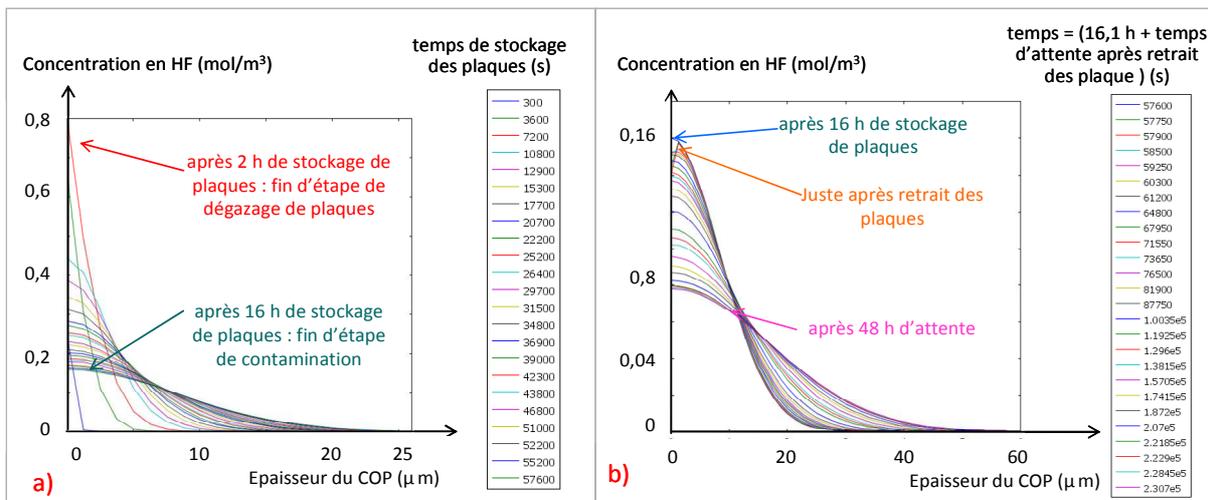


Figure 5.10 : Profil de concentration en HF dans la membrane en COP lors des différentes étapes : a) contamination du FOUP par dégazage des plaques ; b) ouverture du FOUP - retrait des plaques et suivi pendant 48 h d'attente

Ces profils sont analogues à ceux observés pour le scénario contamination courte/retrait des plaques/attente. En effet, pendant l'étape de dégazage des plaques, le niveau et la profondeur de diffusion augmentent en fonction du temps et le gradient de concentration dans le polymère est fort. Quand la source de contamination s'arrête (les plaques ne dégazent plus), le gradient de concentration et la concentration de l'HF en proche surface du polymère diminuent et la profondeur de diffusion augmente.

Les mêmes types de profils ont été obtenus dans le cas de la membrane en PEEK (cf. annexe 5.7).

Le tableau 5.6 compare la profondeur de diffusion et la concentration en proche surface pour les deux membranes en PEEK et en COP.

**Tableau 5.6** : Profondeur et concentration en HF dans les deux membranes en PEEK et en COP pour le scénario : contamination longue/retrait des plaques/attente

Temps écoulé (h)	Evénement	Profondeur de contamination (µm)		Concentration de l'HF en proche surface de polymère (mol/m <sup>3</sup> )	
		PEEK	COP	PEEK	COP
2	2 h de contamination	20	10	0,221	0,8
16	+ 14 h d'attente de plaques	60	26	0,041	0,16
16,1	+ 5 min d'ouverture du FOUP (retrait des plaques)	~ 60	~ 26	0,04	0,14
17,1	+ 1 h d'attente	80	30	0,0399	0,152
40,1	+ 24 h d'attente	120	48	0,025	0,099
64,1	+ 48 h d'attente	150	60	0,0203	0,0781

Comme pour les scénarii de la contamination courte, le profil de concentration en HF dans le COP présente un gradient de concentration plus fort (concentration en proche surface plus grande, profondeur de contamination plus petite) que celui du PEEK. Après une durée totale du scénario de 64 h, l'ordre de grandeur de profondeurs de contamination en HF dans les polymères du FOUP est de 60 à 150 µm.

#### 5.4.1.3 Comparaison entre une contamination courte et une contamination longue

Le tableau 5.7 compare la concentration en HF dans la phase gazeuse entre le scénario de contamination courte/retrait des plaques/attente et le scénario de contamination longue/retrait des plaques/attente.

**Tableau 5.7** : Comparaison de la concentration en HF dans la phase gazeuse des deux membranes en PEEK et en COP pour le scénario : contamination/retrait des plaques/attente

Evénement	Concentration en HF dans la phase gazeuse (ppbv)			
	PEEK		COP	
	Contamination courte	Contamination longue	Contamination courte	Contamination longue
Fin de dégazage des plaques (1 h vs 2 h)	348	354	576	624
Fin de contamination (2 h vs 16 h)	24	12	180	90
Juste après retrait des	5,5	3,6	48	29
Après 1 h d'attente	12	9,6	120	86,4
Après 24 h d'attente	4,1	6,3	38	55,2
Après 48 h d'attente	3	4,8	29	44

Nous observons qu'à la fin du dégazage des plaques, la concentration en HF pour une contamination longue est plus élevée que celle pour une contamination courte. Cette différence est liée au temps de dégazage des plaques (2 h contre 1 h). A la fin de l'étape de contamination, le niveau en HF plus grand dans le cas d'une contamination courte s'explique par le temps d'attente des plaques dans le FOUP. En effet, il est de 14 h dans la contamination longue et de 1 h dans la contamination courte. Plus le temps d'attente est long, plus HF diffuse en volume et plus sa concentration en proche surface du polymère diminue (cf. Fig. 5.11). Cette concentration en proche surface reste en équilibre avec la concentration dans l'air.

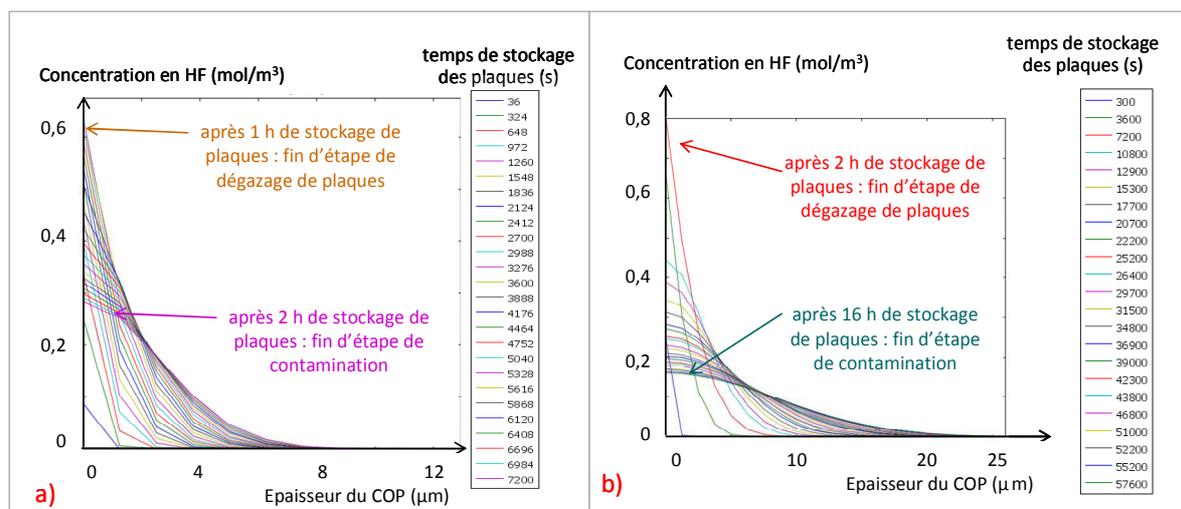


Figure 5.11 : Profils de concentration en HF dans la membrane en COP pour les deux scénarios : a) contamination courte ; b) contamination longue

Pour un temps d'attente après retrait des plaques faible (1 h), la concentration en HF obtenue dans le cas d'une contamination courte est plus élevée que celle obtenue dans le cas d'une contamination longue. Ce résultat est lié à la concentration en proche surface du polymère qui diminue en fonction du temps d'attente. Cependant, pour un temps de dégazage plus élevé (24 h, 48 h), la concentration dans l'air dans le cas d'une contamination longue est plus élevée. Cela peut être expliqué par les différents temps de contamination des deux scénarii. En effet, les temps de dégazage et d'attente des plaques dans le cas d'une contamination longue sont plus importants que pour une contamination courte (2 h + 14 h contre 1 h + 1 h avec une contamination courte). Ceci conduit à insérer plus de contaminant dans le polymère sur une profondeur de contamination également plus importante (25 μm vs 8 μm). Le gradient de concentration en HF dans le polymère obtenu à la fin de l'étape de contamination longue est donc moins fort que celui obtenu à la fin de la contamination courte. Ce gradient entraîne donc une migration moins rapide de l'HF dans le volume du polymère. Par conséquent, la concentration en proche surface du polymère dans le cas d'une contamination longue diminue moins rapidement que celle dans le cas d'une contamination courte et entraîne donc une concentration dans l'air plus élevée.

#### 5.4.1.4 Application des résultats de simulation au cas du FOUP

Cette partie présente une évaluation à partir des résultats de simulation présentés ci-avant, de la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP lors du scénario contamination/ouverture du FOUP/attente. Cette évaluation est basée sur les relations (5.1.a et 5.1.b). Les résultats de simulation obtenus sont ensuite comparés aux données expérimentales obtenues lors de contaminations intentionnelles (cf. §4.1.1.1).

La Fig. 5.12 montre un exemple d'exploitation des résultats de la contamination courte pour le FOUP Dainichi et le FOUP Entegris. Pour rappel, le FOUP Dainichi est composé de matériaux en COP et PEEK, alors que le FOUP Entegris est constitué de PEEK et de PC.

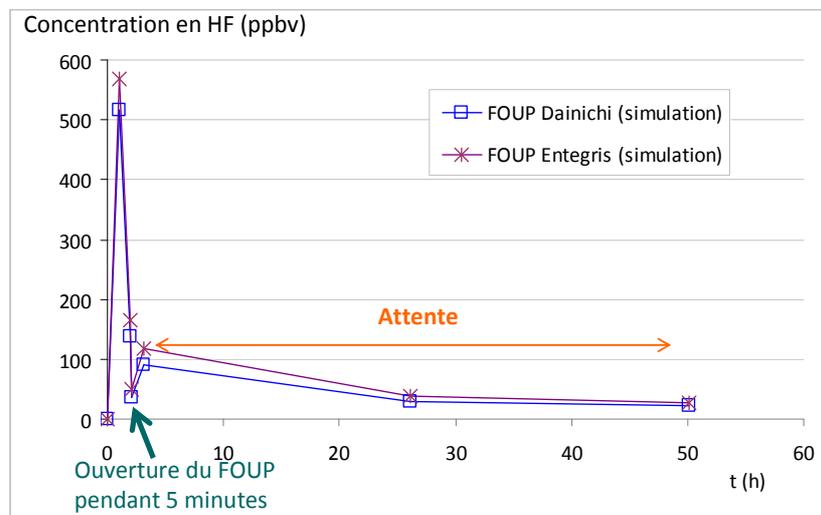


Figure 5.12 : Estimation de l'évolution de la concentration en HF dans l'atmosphère des FOUPs. Scénario : Contamination courte (1 h de dégazage de plaques+ 1 h d'attente) - ouverture du FOUP - suivi pendant 48 h d'attente

La même évolution de la concentration en HF a été obtenue pour les deux FOUPs. La concentration augmente très rapidement pendant l'étape de contamination du FOUP avec le dégazage des plaques, puis diminue quand la source s'arrête. L'ouverture du FOUP conduit ensuite à une chute de la concentration dans l'air, ce qui entraîne un dégazage des polymères vers l'atmosphère. Par conséquent, la concentration augmente suite à la fermeture jusqu'à atteindre son maximum au moment où l'équilibre entre le niveau de HF dans l'air et dans les matériaux est rétabli. La concentration diminue alors en fonction du temps par diffusion de l'HF au cœur des polymères. Les concentrations en HF dans les deux FOUPs sont très proches l'une de l'autre. Elles sont légèrement plus faibles dans le FOUP Dainichi car le COP possède une plus grande capacité de sorption ( $H_0$ ) de l'HF par rapport au PC.

Les résultats de la simulation obtenus pour un FOUP Dainichi sont comparés avec ceux obtenus expérimentalement.

La Fig. 5.13 compare les concentrations en HF entre :

- un FOUP contaminé pendant 2 h par un dégazage de plaques de 1000 ppbv pendant 1 h (simulation)
- un FOUP contaminé pendant 2 h par évaporation d'une goutte de 10  $\mu$ L d'une solution d'HF à 1 % (contamination intentionnelle des FOUPs en « proche surface »)

La Fig. 5.14 compare quant à elle les concentrations en HF entre :

- un FOUP contaminé pendant 16 h par le dégazage de plaques de 1000 ppbv pendant 2 h (simulation)
- un FOUP contaminé pendant 15 h par l'évaporation d'une goutte de 10  $\mu$ L d'une solution de HF à 1 % (contamination intentionnelle des FOUPs en « volume »)

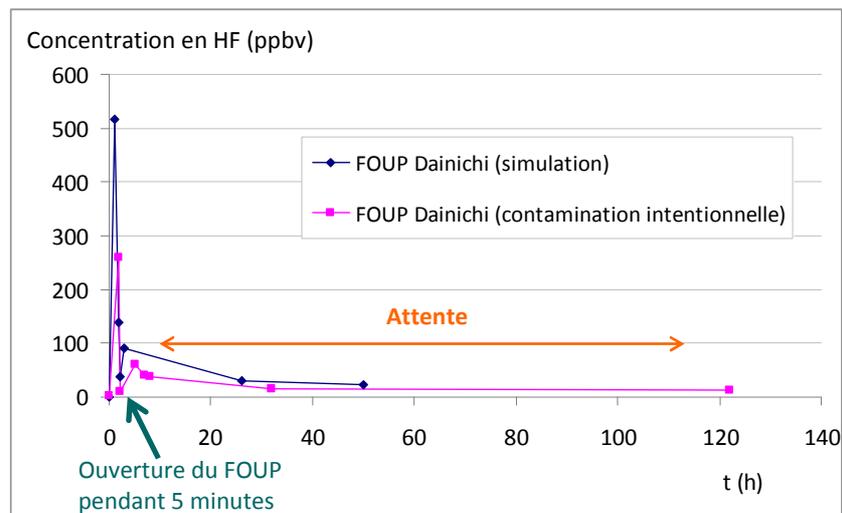


Figure 5.13 : Comparaison des évolutions de la concentration en HF dans un FOUP Dainichi, pour différentes étapes : contamination courte (2 h), ouverture du FOUP, attente, obtenues par la simulation et par la contamination intentionnelle

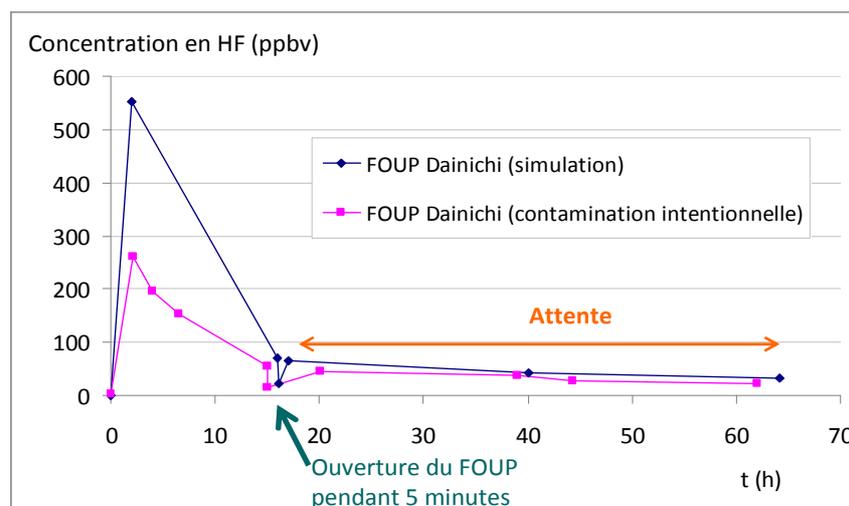


Figure 5.14 : Comparaison des évolutions de la concentration en HF dans un FOUP Dainichi, pour différentes étapes : contamination longue (15-16 h), ouverture du FOUP, attente, obtenues par la simulation et par la contamination intentionnelle

Nous constatons que l'évolution de la concentration en HF dans le FOUP « simulé » et dans le FOUP contaminé intentionnellement est similaire. Les ordres de grandeurs des concentrations sont équivalents, mais les niveaux en HF des FOUPs « simulés » sont toutefois plus grands que ceux des FOUPs contaminés intentionnellement. Ceci s'explique par la différence de source de contamination, qui est plus importante dans le cas de la simulation. Ce comportement a également été observé dans les FOUPs en production. En effet, dans les FOUPs stockant des plaques au cours de la fabrication, la concentration en HF augmente avec le temps de stockage des plaques pendant les deux premières heures. Elle diminue ensuite, même si les plaques restent encore dans le FOUP. Elle chute encore après retrait des plaques et augmente quand le FOUP est refermé. Enfin, elle diminue à nouveau en fonction du temps jusqu'à l'équilibre.

En se basant sur ces résultats, nous pouvons conclure que les modèles mathématiques utilisés et leur mise en œuvre sur le logiciel Comsol Multyphysics sont valides pour simuler les phénomènes de contamination/retrait des plaques/suivi d'attente des FOUP.

#### **5.4.2 Contamination/retrait des plaques/attente/nettoyage**

Dans cette partie, le scénario de contamination courte/retrait des plaques/attente/nettoyage est étudié sur trois matériaux : PEEK, COP et PC. Le comportement général obtenu pour les trois matériaux étant le même, tous les scénarii de contamination longue/retrait des plaques/attente/nettoyage sont réalisés uniquement pour le COP. Deux scénarii de contamination longue/retrait des plaques/attente/nettoyage à chaud ont été également effectués pour le PEEK afin d'obtenir la concentration estimée dans le FOUP Dainichi et la comparer avec les résultats du chapitre 4.

L'efficacité de nettoyage est évaluée en se basant sur la concentration en HF dans la phase gazeuse et sur le profil de concentration dans le polymère après le nettoyage. Ces deux paramètres sont suivis heure après heure.

##### **5.4.2.1 Impact du temps d'attente après le retrait des plaques sur l'efficacité du nettoyage**

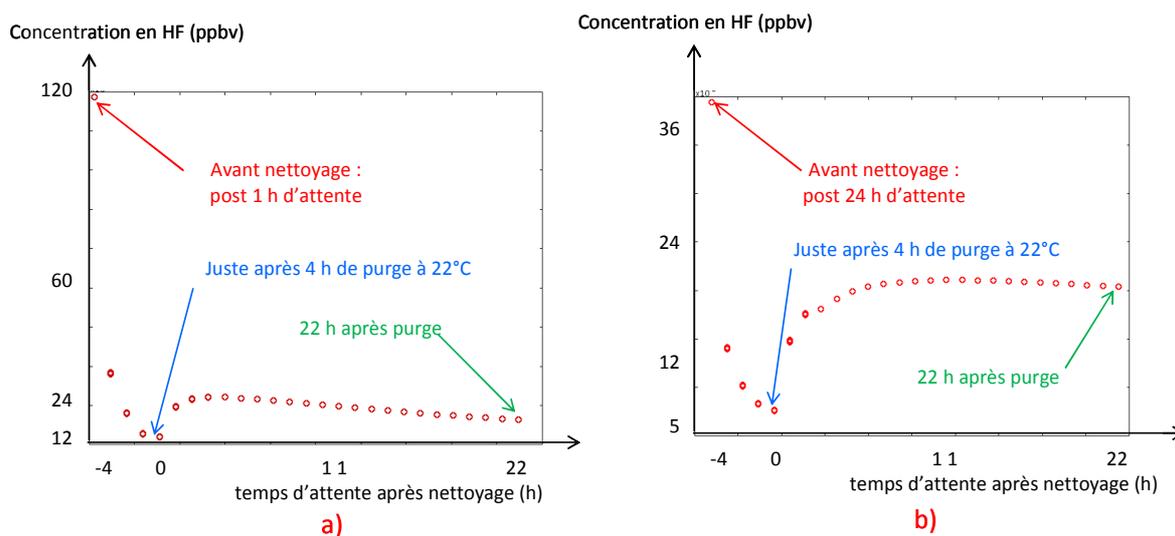
Le nettoyage intervient soit 1 h soit 24 h après le retrait des plaques. Nous étudions l'impact de ce temps d'attente sur l'efficacité du nettoyage, dans différents scénarii.

##### **a) Scénarios : contamination courte (2 h)/ retrait des plaques/attente/nettoyage par une purge à température ambiante**

Comme l'évolution des concentrations en HF dans la phase gazeuse et dans le polymère présente la même tendance générale, nous présentons ci-après uniquement l'exemple de la membrane en COP. Les autres cas sont détaillés en annexe 5.8.

i) Evolution de la concentration dans l'air

La Fig. 5.15.a montre l'évolution de la concentration de l'HF dans l'air à partir de l'étape de nettoyage, pour le scénario 2 h de contamination/retrait des plaques/1 h d'attente /4 h de purge à 22°C/suivi pendant 22 h. Ce scénario est comparé avec le scénario 2 h de contamination/retrait des plaques/24 h de d'attente/4 h de purge à 22°C/suivi pendant 22 h (Fig. 5.15.b)



**Figure 5.15 :** Impact du temps d'attente après retrait des plaques sur la concentration en HF dans l'air pour le cas du scénario de contamination courte et nettoyage par une purge à température ambiante pour la membrane en COP : a) 1h d'attente ; b) 24h d'attente

Nous constatons que pendant les 4 h de purge, la concentration en HF dans l'air chute rapidement. Après la purge, la membrane polymère dégage dans l'air du FOUP expliquant l'augmentation de la concentration. Elle atteint son maximum quelques heures après le nettoyage, puis elle se stabilise et diminue légèrement en fonction du temps pour respecter l'équilibre des concentrations entre le matériau et l'air.

Avant et juste après le nettoyage, la concentration en HF dans l'air est plus élevée dans le cas d'un nettoyage réalisé après 1 h d'attente. Cependant, après le nettoyage, le taux de dégazage d'HF est plus important dans le cas d'une attente de 24 h (Fig. 5.15). Cela conduit à une concentration en HF 22 h après le nettoyage quasi similaire dans les deux cas figures (cf. tableau 5.8). Par conséquent, le temps d'attente après le retrait des plaques n'a pas d'impact très significatif sur la concentration dans l'air quelques heures après le nettoyage.

Cependant, nous n'avons pas évalué à plus long terme (> 22 h) où la diminution de la concentration dans l'air semble plus remarquable dans les cas d'un nettoyage après 1 h d'attente (cf. Fig. 5.15).

De plus, en termes d'efficacité sur les concentrations en HF dégazé, la purge conduit à une diminution plus importante du niveau d'HF dans le cas d'une attente courte (1 h). Ce résultat est confirmé dans les deux autres matériaux PEEK et PC (tableau 5.8). L'efficacité de

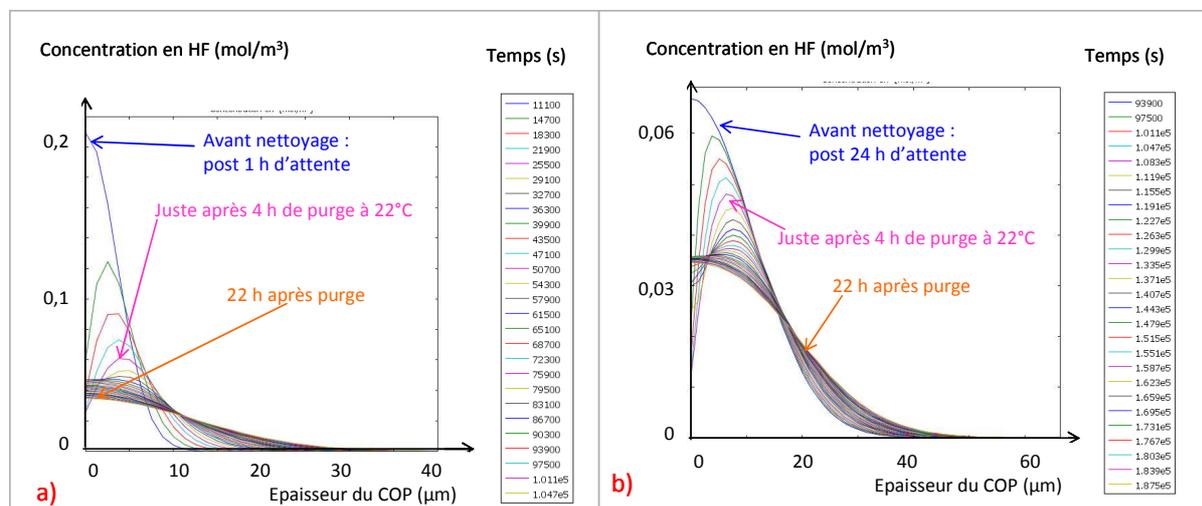
nettoyage augmente de 13% à 18% et de 34% à 49% respectivement pour le PEEK et le COP si le temps d'attente baisse de 24 h à 1 h.

**Tableau 5.8 :** Impact du temps d'attente après retrait des plaques (1 h ou 24 h) dans le scénario de contamination courte et nettoyage par une purge à température ambiante

Point comparé	Concentration en HF dans la phase gazeuse (ppbv)					
	PEEK		COP		PC	
	1 h d'attente	24 h d'attente	1 h d'attente	24 h d'attente	1 h d'attente	24 h d'attente
Avant nettoyage	12	4,1	120	38	156	50
Fin de nettoyage (4h de purge à 22°C)	6	3	14,4	7,2	12	7,2
22 h après nettoyage	3,36	2,6	19,2	19,2	24	27,2
Sans nettoyage (27 ou 50 h d'attente)	4,1	3	38	29	50	37
<b>Efficacité de nettoyage (%)</b>	<b>18</b>	<b>13</b>	<b>49</b>	<b>34</b>	<b>52</b>	<b>26</b>

ii) Evolution de la concentration dans le polymère

La Fig. 5.16 présente les profils de concentrations d'HF dans le polymère avant, pendant et après la purge dans la membrane en COP, pour une contamination courte et des attentes de 1 h (Fig. 5.16.a) ou 24 h (Fig.5.16.b).



**Figure 5.16 :** Impact du temps d'attente du FOUP après retrait des plaques sur le profil de concentration en HF dans le COP pour le cas du scénarios de contamination courte et nettoyage par une purge à température ambiante réalisée après : a) 1 h d'attente ; b) 24 h d'attente

Nous observons qu'avant le nettoyage, les concentrations en HF en proche surface dans la membrane pour 1 h d'attente sont plus élevées que celles obtenues dans la membrane pour 24 h d'attente. Nous constatons que pendant les 4 h de purge, la concentration en proche surface du polymère diminue significativement. Elle diminue plus rapidement dans le cas d'une attente

d'une heure (Fig. 5.16.a). De plus, le profil de concentration en HF change radicalement pendant la purge. En effet la concentration en HF devient très faible à la surface et la concentration maximale se situe à environ 5  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Ce résultat montre que la purge peut retirer significativement l'HF en proche surface du polymère. La quantité d'HF en proche surface du polymère est plus élevée dans le scénario du nettoyage après 1 h d'attente et par conséquent la purge peut retirer plus d'HF dans ce scénario. Cela explique l'observation dans la phase gazeuse : l'efficacité de nettoyage est plus élevée dans le cas où le nettoyage intervient 1 h après de retrait des plaques (avec 1 h de dégazage).

Après la purge, l'HF migre dans deux directions :

- du matériau à la surface et ensuite de la surface dans l'air, ce qui se caractérise par l'augmentation de la concentration en proche surface.
- dans le volume du matériau, ce qui se caractérise par l'augmentation de la profondeur de diffusion de la contamination.

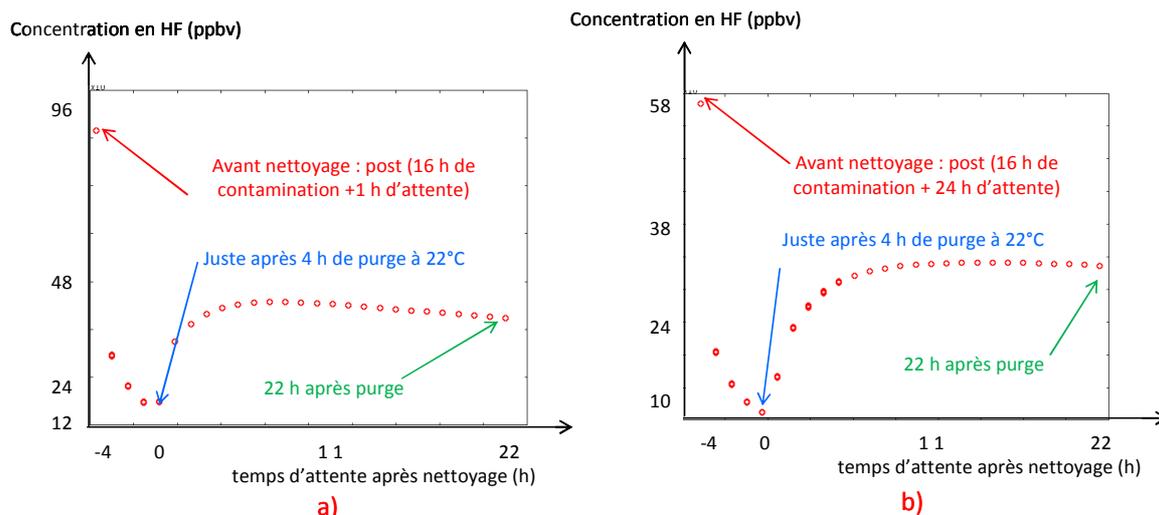
22 h après le nettoyage, nous obtenons une concentration similaire en surface du polymère dans ces deux cas. Cependant, l'HF diffuse plus profondément dans le polymère pour une attente de 24 h (50 $\mu\text{m}$  contre 30 $\mu\text{m}$ ). Par conséquent la quantité totale d'HF dans le polymère, étant déterminée par l'intégration du profile de concentration, est plus grande pour 24 h d'attente (~ plus de 30%). Le nettoyage est donc plus efficace lorsque le délai d'attente est plus réduit.

Ce comportement général a aussi été observé dans les 2 autres membranes (en PEEK et en PC, cf. annexe 9). La quantité totale d'HF dans le PEEK et dans le PC est aussi plus grande pour 24 h d'attente (respectivement 33 et 38 %)

### **b) Scénarios : contamination longue (16 h)/ retrait des plaques/dégazage/nettoyage par une purge à température ambiante**

La Fig. 5.17 montre l'évolution de la concentration en HF dans la phase gazeuse de la membrane en COP en fonction du temps juste avant, pendant et après le nettoyage des deux scénarii suivants :

- i) *16 h de contamination/retrait des plaques/1 h d'attente/4 h de purge à 22°C/suivi pendant 22 h (Fig. 5.17.a) ;*
- ii) *16 h de contamination/retrait des plaques/24 h d'attente /4 h de purge à 22°C/suivi pendant 22 h (Fig. 5.17.b).*



**Figure 5.17 :** Impact du temps d'attente après retrait des plaques sur la concentration dans l'air pour le cas du scénario de contamination longue et nettoyage par une purge à température ambiante pour la membrane en COP : a) 1 h d'attente ; b) 24 h d'attente

Les évolutions de la concentration en HF dans l'air, dans ces deux scénarii, sont similaires à celles obtenues lors des scénarii de contamination courte (voir 5.4.2.1.a). L'interprétation de ces tendances est alors identique.

L'ensemble des concentrations en HF, dans l'air avant, après la purge ainsi que l'efficacité de nettoyage pour la membrane en COP sont regroupées dans le tableau 5.9. Les résultats montrent clairement que la purge peut réduire significativement le niveau d'HF dans l'air. Elle est légèrement plus efficace dans le cas où le nettoyage est effectué après 1 h d'attente. L'impact du temps d'attente sur l'efficacité de décontamination du contaminant dans l'air pour une contamination longue est moins net que celui d'une contamination courte.

**Tableau 5.9 :** Impact du temps d'attente après retrait des plaques (1 h ou 24 h) dans le scénario de contamination longue et nettoyage par une purge à température ambiante pour la membrane en COP

Point comparé	Concentration en HF dans la phase gazeuse (ppbv)	
	1 h d'attente	24 h d'attente
Avant nettoyage	86,4	55,2
Fin de nettoyage (4 h de purge à 22°C)	16,8	9,6
22 h après nettoyage	40	32,4
Sans nettoyage (27 ou 50 h d'attente)	55,2	44
<b>Efficacité de nettoyage (%)</b>	<b>28</b>	<b>26</b>

Les profils de concentrations en HF dans le COP de ces deux scénarii sont présentés dans la Fig. 5.18. Nous constatons que la concentration en HF en proche surface diminue rapidement pendant les 4 h de purge. Elle augmente ensuite en fonction du temps d'attente

après le nettoyage. Ces résultats confirment que la purge peut décontaminer l'HF en proche surface du polymère. La concentration en proche surface du polymère 22 h après nettoyage est légèrement plus élevée dans la membrane pour 1 h d'attente.

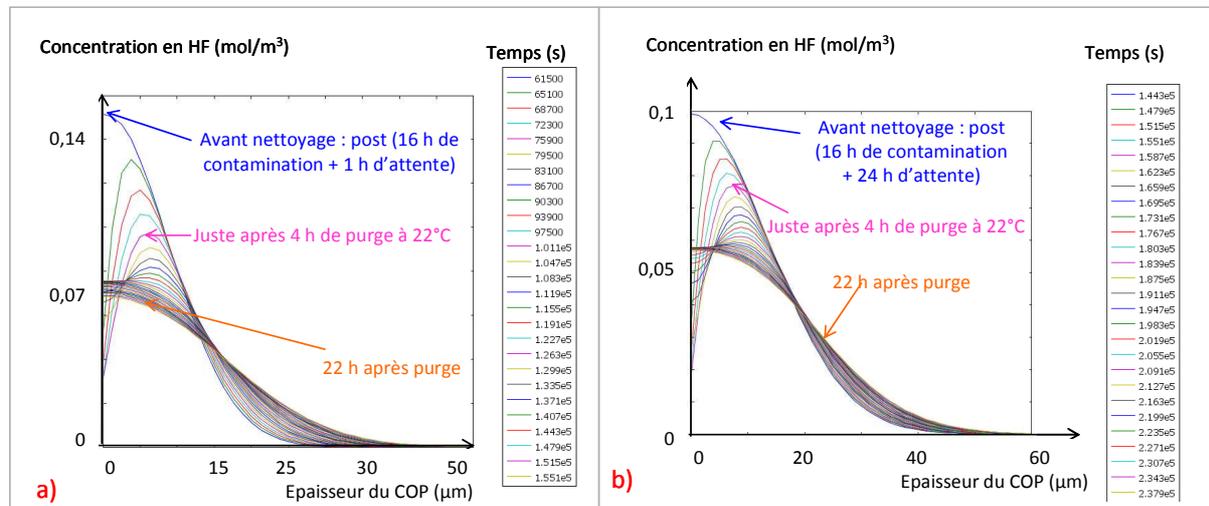


Figure 5.18 : Impact du temps d'attente après retrait des plaques sur le profil de concentration en HF dans le COP dans le scénario de contamination longue et nettoyage par une purge à température ambiante : a) 1h d'attente ; b) 24h d'attente

Pendant et après le nettoyage, l'HF continue à diffuser plus profondément dans la membrane polymère atteignant une profondeur de 60 µm pour 24 h d'attente contre 40 µm pour 1 h d'attente. La quantité totale d'HF dans le polymère après le nettoyage est légèrement plus élevée dans le cas de 24 h d'attente (~ plus de 18 %).

En conclusion, il est recommandé de nettoyer le FOUP le plus rapidement possible après le retrait des plaques afin de limiter la diffusion du contaminant dans le volume et d'éliminer le maximum de quantité d'HF sorbée dans les matériaux des FOUPs.

#### 5.4.2.2 Effet de la température de purge sur l'efficacité de nettoyage

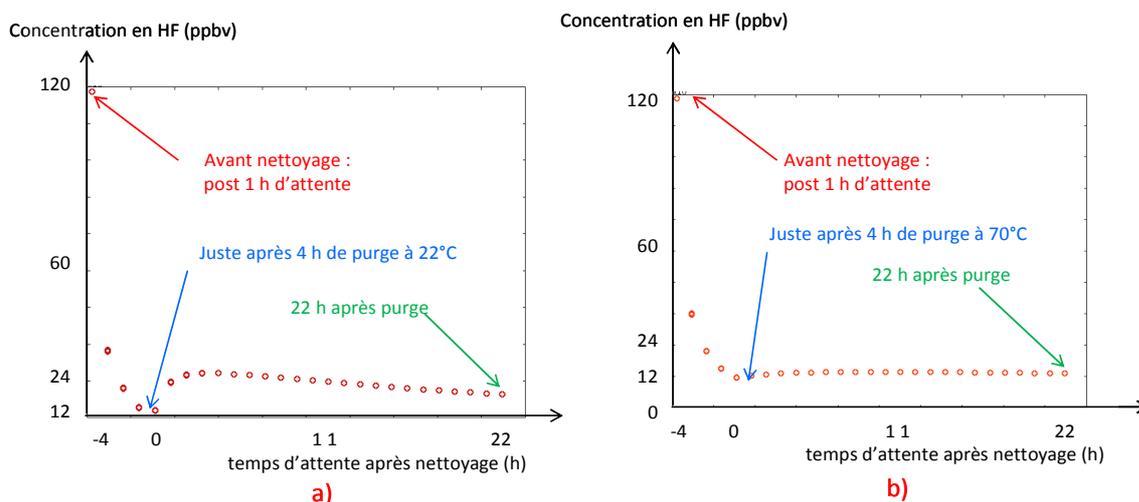
L'effet de la température sur l'efficacité de nettoyage a été étudié pour le COP, PEEK et PC dans le cas de la contamination courte et pour le COP dans le cas de la contamination longue et pour deux temps d'attente (1 h et 24 h). L'évolution de la concentration en phase gazeuse et les profils de contamination dans les polymères sont similaires pour chaque matériau.

L'exemple du COP est présenté ci-après pour illustrer les tendances observées. Les résultats dans les cas du PEEK et PC sont reportés en annexe 5.10. Pour l'aspect quantitatif, l'efficacité de nettoyage du contaminant dans l'air est présentée pour toutes les membranes étudiées.

### a) Scénario : contamination courte (2 h)/ retrait des plaques/ 1 h d'attente/nettoyage

#### i) Profil dans la phase gazeuse

Dans ce scénario, les concentrations en HF dans la phase gazeuse pendant et après le nettoyage par 4 h de purge à 22°C sont illustrées dans la Fig. 5.19.a. Elles sont comparées avec celles de la membrane nettoyée par 4 h de purge à 70°C (Fig. 5.19.b).



**Figure 5.19 :** Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air de la membrane en COP dans le cas du scénario de contamination courte/1 h d'attente et nettoyage par : a) 4 h de purge à 22°C ; b) 4 h de purge à 70°C

Pendant la purge, une grosse majorité de l'HF est évacuée. La concentration en HF chute en effet très rapidement jusqu'à environ 12 ppbv quelque soit la température. Après cette étape, la concentration augmente jusqu'à 24 ppbv puis diminue dans le cas de la purge à 22°C tandis qu'elle reste assez stable, environ 14 ppbv dans le cas de la purge à 70°C. L'HF est donc dégazé plus fortement par les polymères après la purge à 22°C. 22 h après le nettoyage, la concentration en HF dans l'air de la membrane nettoyée par une purge à température ambiante est plus élevée, 19,2 ppbv contre 13,7 ppbv pour une purge à 70°C. La température apporte donc un effet positif sur l'efficacité de nettoyage.

Le tableau 5.10 synthétise l'efficacité des deux méthodes de nettoyage dans les différentes membranes ayant subi une contamination courte suivie d'1 h d'attente. Nous constatons que suivant les matériaux, l'augmentation de la température de 22°C à 70°C améliore de 15 à 24 %, selon les matériaux, l'efficacité de nettoyage de l'HF en termes de dégazage 22 h après la purge.

Tableau 5.10 : Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration dans l'air dans le scénario de contamination courte/1 h de dégazage

Point comparé	Concentration de l'HF dans la phase gazeuse (ppbv)					
	PEEK		COP		PC	
	Purge à 22°C	Purge à 70°C	Purge à 22°C	Purge à 70°C	Purge à 22°C	Purge à 70°C
Avant nettoyage	12	12	120	120	156	156
Fin de nettoyage	6	3,5	14,4	12	12	9,6
22 h après nettoyage	3,4	2,7	19,2	13,7	24	12
Sans nettoyage (27 h d'attente)	4,1		38		50	
<b>Efficacité de nettoyage (%)</b>	<b>18</b>	<b>34</b>	<b>49</b>	<b>64</b>	<b>52</b>	<b>76</b>

ii) Profils dans les matériaux

Les profils de concentrations en HF dans les matériaux, dans ces deux scénarii sont illustrés dans la Fig. 5.20.

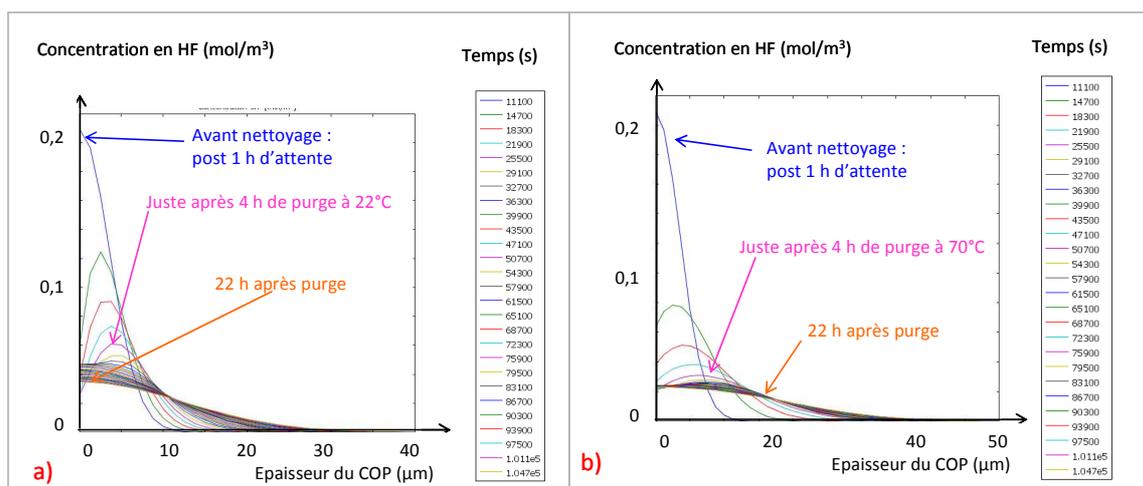


Figure 5.20 : Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le COP dans le cas du scénario de contamination courte/1 h d'attente et nettoyage par : a) 4 h de purge à 22°C ; b) 4 h de purge à 70°C

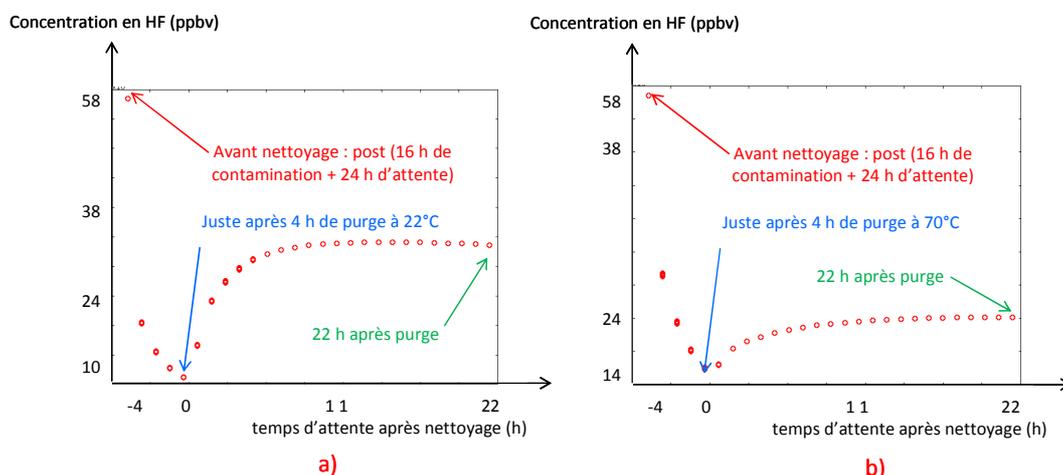
Pendant les 4 h de purge, le niveau d'HF en proche surface diminue plus rapidement à 70°C qu'à 20°C et la profondeur de diffusion de l'HF est plus grande. L'augmentation du coefficient de diffusion ( $\underline{\underline{D}}_s$ ) d'un facteur environ 5 lorsque le matériau est porté de 22°C à 70°C explique ces résultats. La croissance de  $\underline{\underline{D}}_s$  favorise la désorption (diffusion réversible) de l'HF mais elle favorise également la diffusion dans le volume du polymère. C'est pour cette raison que 4 h de purge à 70°C ne peuvent pas décontaminer totalement l'HF qui a diffusé dans l'épaisseur de la membrane pendant 3 h (2 h de contamination suivi d'1 h d'attente).

Après le nettoyage, le gradient de concentration en HF dans le polymère est plus fort dans le cas de la purge à 22°C. La quantité totale de l'HF dans le polymère est relativement plus faible après la purge à 70°C (moins de ~ 30 %). Ce comportement est également observé pour le PC et le PEEK avec un gain de décontamination à 70°C par rapport à 22°C respectivement de ~ 25 % et ~ 15 %.

Le nettoyage est donc plus efficace à 70°C.

### b) Scénarios : contamination longue (16 h)/ retrait des plaques/ 24 h d'attente/ nettoyage

Dans le scénario de contamination longue suivi de 24 h d'attente avant le nettoyage, nous observons également que la concentration dans la phase gazeuse augmente plus fortement après une purge à 22°C qu'après une purge à 70°C (Fig. 5.21). Dans les deux cas, la concentration est stable quelques heures (6 h et 15 h) après le nettoyage. Elle est d'environ 35 ppbv à 22°C et 24 ppbv à 70°C.



**Figure 5.21 :** Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air de la membrane en COP dans le cas du scénario de contamination courte/1 h d'attente et nettoyage par : a) 4 h de purge à 22°C ; b) 4 h de purge à 70°C

L'efficacité de nettoyage des deux méthodes de décontamination est résumée dans le tableau 5.11.

**Tableau 5.11 :** Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration dans l'air pour la membrane en COP dans le cas du scénario de contamination longue/24 h de dégazage

Point comparé	Concentration de l'HF dans la phase gazeuse (ppbv)	
	Purge à 22°C	Purge à 70°C
Avant nettoyage	55,2	55,2
Fin de nettoyage	9,6	16
22 h après nettoyage	32,4	24
Sans nettoyage (50 h d'attente)	44	44
<b>Efficacité de nettoyage (%)</b>	<b>26</b>	<b>45</b>

L'augmentation de la température de 22°C à 70°C peut améliorer de 19 % l'efficacité du nettoyage dans l'air, mais elle conduit à une contamination du matériau un peu plus en profondeur 22 h après le nettoyage (60 µm vs 55 µm, cf. Fig. 5.22). La quantité totale de l'HF dans le COP après le nettoyage est légèrement plus faible dans le cas du nettoyage par une purge à chaud (moins de ~ 20 %).

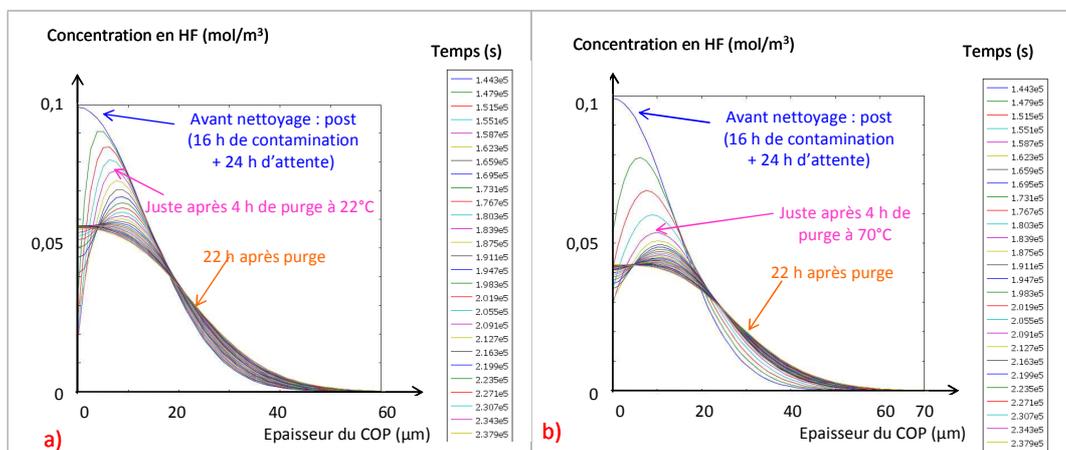


Figure 5.22 : Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le COP dans le cas du scénario de contamination longue/24 h d'attente et nettoyage par : a) 4 h de purge à 22°C ; b) 4 h de purge à 70°C

En conclusion, l'augmentation de la température dans l'étape de purge favorise l'efficacité de nettoyage dans l'air et dans le polymère. Ces observations confirment les résultats expérimentaux présentés au chapitre 4. Un nettoyage par AUD à 70°C décontamine plus l'HF dans le FOUP qu'un nettoyage par AUD à 22°C.

### 5.4.2.3 Effet de la durée de la phase de contamination sur l'efficacité du nettoyage

La Fig. 5.23 montre un exemple de comparaison d'efficacité de nettoyage de la purge à 22°C sur la quantité en HF dans le polymère de la membrane en COP pour deux scénarii de contamination : *contamination courte* (Fig. 5.23.a), *contamination longue* (Fig. 5.23.b).

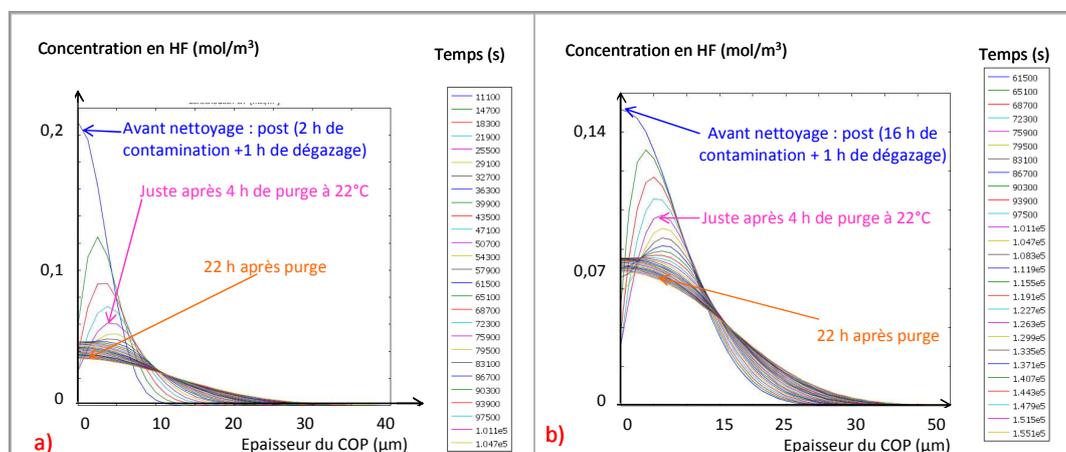


Figure 5.23 : Comparaison des profils de concentration en HF, suite à une purge à 22°C, dans la membrane en COP après : a) une contamination courte ; b) une contamination longue

Avant le nettoyage, la quantité totale en HF dans le polymère est plus grande dans le cas de la contamination longue (concentration en surface légèrement plus faible et la profondeur de diffusion 2,5 fois plus grande) que dans le cas de la contamination courte. Cela est lié à la source du contaminant (2 h de dégazage de plaques contre 1 h avec une contamination courte).

La profondeur de diffusion augmente avec le temps. C'est pourquoi, avant l'étape de purge, la profondeur de diffusion est plus importante dans le cas d'une contamination longue. Plus le contaminant migre en profondeur, plus sa concentration en proche surface diminue. La concentration en HF en proche surface est donc plus élevée dans le cas d'une contamination courte.

Nous avons vu précédemment que la purge enlève une partie des contaminants en proche surface. Par conséquent, pendant la purge, le niveau d'HF en surface diminue plus fortement dans le cas de contaminations courtes. A la fin de l'étape de nettoyage ainsi que 22 h plus tard, la concentration en HF et sa profondeur de diffusion sont plus grandes dans le cas de la contamination longue. Par conséquent, 22 h après le nettoyage, la quantité d'HF dans le polymère est plus importante dans la membrane contaminée pendant une longue période. Le nettoyage est donc plus efficace dans le cas d'une membrane contaminée pendant un temps court.

La même tendance est obtenue pour les concentrations en HF dans la phase gazeuse car elles sont en équilibre avec les concentrations en surface du polymère (Fig. 5.24).

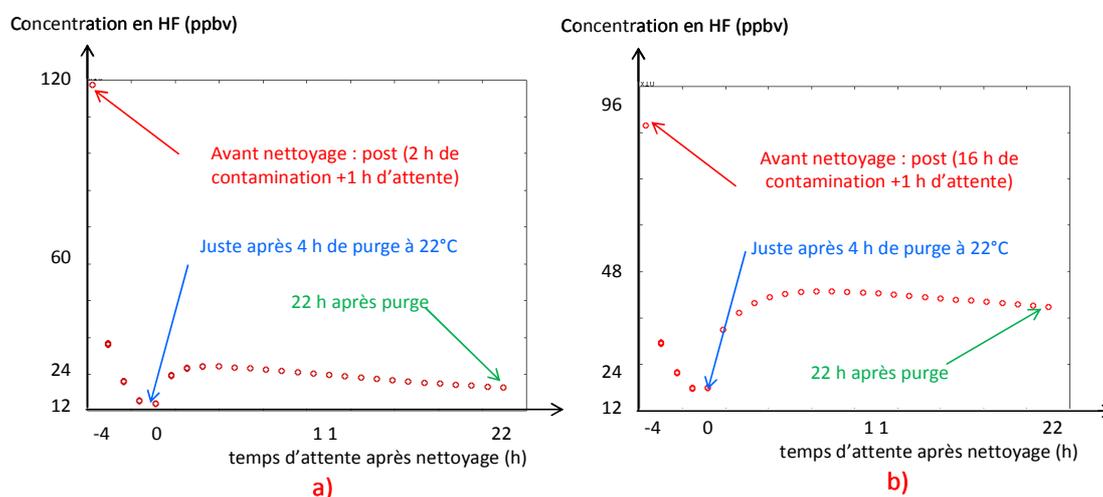


Figure 5.24 : Comparaison de l'évolution de la concentration dans l'air, suite à une purge à 22°C, pour la membrane en COP après : a) une contamination courte ; b) une contamination longue

En effet, avant le nettoyage, le niveau atteint lors de la contamination courte est plus grand que celui lors de la contamination longue. Pendant la purge, la concentration diminue plus fortement et atteint un niveau plus faible pour une contamination courte. Après le nettoyage, le dégazage de l'HF des matériaux dans l'air est plus élevé dans le cas de la contamination longue. Ceci est expliqué par la quantité totale d'HF insérée dans le polymère

qui est plus grande après une contamination longue par rapport à la contamination courte. 22h après le nettoyage, le niveau de l'HF dans l'air est donc plus grand dans le cas de la membrane qui a subi une contamination longue.

Le tableau 5.12 synthétise les comparaisons effectuées sur les efficacités de décontamination de la concentration en HF dans l'air pour la membrane en COP des scénarii : contamination / retrait des plaques/ 1 h d'attente/nettoyage par une purge à température ambiante ou à 70°C.

*Tableau 5.12 : Comparaison de l'efficacité de nettoyage par 4 h de purge à 22°C ou à 70°C après 1 h d'attente pour la membrane en COP contaminée selon un temps de contamination court ou long*

Point comparé	Concentration de l'HF dans la phase gazeuse (ppbv)			
	Purge à 22°C		Purge à 70°C	
	Contamination courte	Contamination longue	Contamination courte	Contamination longue
Avant nettoyage	120	86	120	86
Fin de nettoyage	14,4	16,8	12	19,2
22 h après nettoyage	19,2	40	13,7	28,8
Sans nettoyage (27 h d'attente)	38	55,2	38	55,2
<b>Efficacité de nettoyage (%)</b>	<b>49</b>	<b>28</b>	<b>64</b>	<b>48</b>

L'ensemble des résultats montre que quelque soit la méthode de purge et le temps d'attente avant le nettoyage, l'efficacité de décontamination est toujours meilleure dans le cas d'une contamination courte. Ce comportement a été observé expérimentalement dans le chapitre 4. Quelque soit la méthode de nettoyage (AUD, APR, DMS), l'efficacité de nettoyage est plus élevée dans le cas des FOUPs contaminés en proche surface.

En conclusion, il est recommandé de réduire le temps de stockage des plaques, source de contamination, afin d'optimiser l'efficacité du nettoyage des FOUPs.

#### 5.4.2.4 Application des résultats de la simulation au cas du FOUP

En se basant sur les résultats de la simulation, la concentration en HF dans un FOUP Dainichi est évaluée grâce à l'équation 5.1.a. La Fig. 5.25 présente une comparaison des concentrations en HF estimées dans 3 FOUPs :

- Le FOUP non décontaminé est le FOUP qui a été contaminé pendant 2 h et n'a pas subi de nettoyage par purge.
- Deux FOUPs qui ont été contaminés pendant 2 h et ont été nettoyés, 1 h après l'ouverture du FOUP, par 4 h de purge à 22°C ou à 70°C.

Les résultats montrent clairement qu'une durée de 4 h de purge réduit significativement la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP (~ 50 %). Dans ce cas d'étude une purge à 70°C est légèrement plus efficace qu'une purge à 22°C.

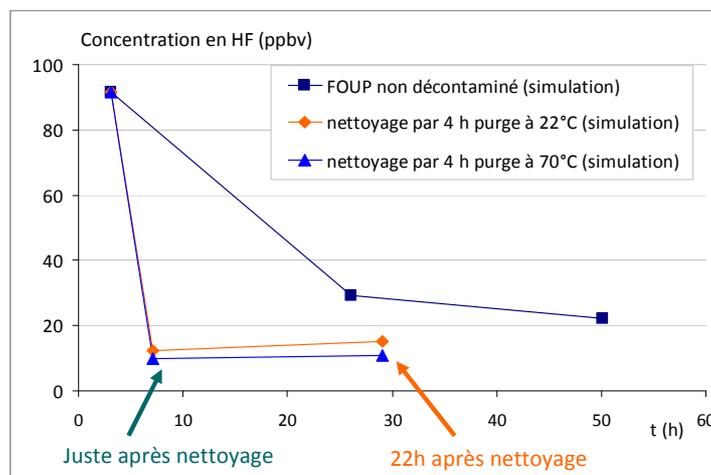


Figure 5.25 : Estimation de l'évolution de la concentration en HF dans l'atmosphère d'un FOUP Dainichi qui a été contaminé pendant 2 h, puis nettoyé par deux méthodes de nettoyage (purge à 22°C et à 70°C) après une heure d'attente

Afin de valider les résultats de simulation d'un événement de nettoyage, nous faisons une comparaison entre les résultats simulés et expérimentaux. Lors de la simulation, une purge à 70°C se rapproche d'un nettoyage par AUD à 70°C (cf. chapitre 4). Deux cas de figure sont comparés ci-après : le nettoyage d'un FOUP contaminé pendant un temps court (2 h) et pendant un temps long (15 -16 h).

La fig. 5.26 compare, pour les FOUPs contaminés pendant 2 h :

- FOUPs « simulés » (courbes bleues). Un FOUP a été nettoyé 1 h après le retrait des plaques (2 h de contamination + 1 h d'attente).
- FOUPs « expérimentaux » (courbes roses) qui ont été contaminés par 10 µL d'une solution d'HF à 1 % pendant 2 h. Le nettoyage a été effectué 3 h après l'ouverture du FOUP (2 h de contamination + 3 h d'attente).

L'évolution des concentrations en HF avant et après le nettoyage dans les FOUPs « simulés » et « expérimentaux » est identique. La contamination simulée est toujours plus intense. La concentration en HF dans l'air chute fortement après le nettoyage puis augmente légèrement au cours des 22 h d'attente après la décontamination.

De la même manière des résultats ont été obtenus afin de comparer des FOUPs contaminés pendant un temps long (Fig. 5.27) :

- deux FOUPs « simulés » qui ont été contaminés pendant 16 h (dont 2 h de dégazage des plaques). Un FOUP a été nettoyé par 4 h de purge à 70°C, 24 h après le retrait des plaques.
- deux FOUPs « expérimentaux » qui ont eu 15 h de contamination par 10 µL de HF 1%. 4 h avec l'AUD à 70°C a été effectué sur un FOUP 24 h après l'ouverture de celui-ci.

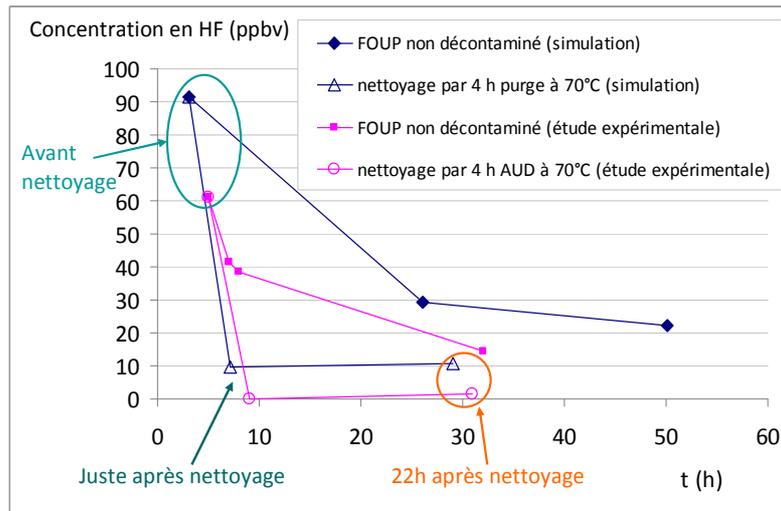


Figure 5.26 : Comparaison des résultats de simulation (nettoyage d'un FOUP contaminé pendant 2 h par 4 h de purge à 70°C après 1 h d'attente) et des résultats expérimentaux (nettoyage d'un FOUP contaminé pendant 2 h par 4 h AUD à 70°C après 3 h d'attente)

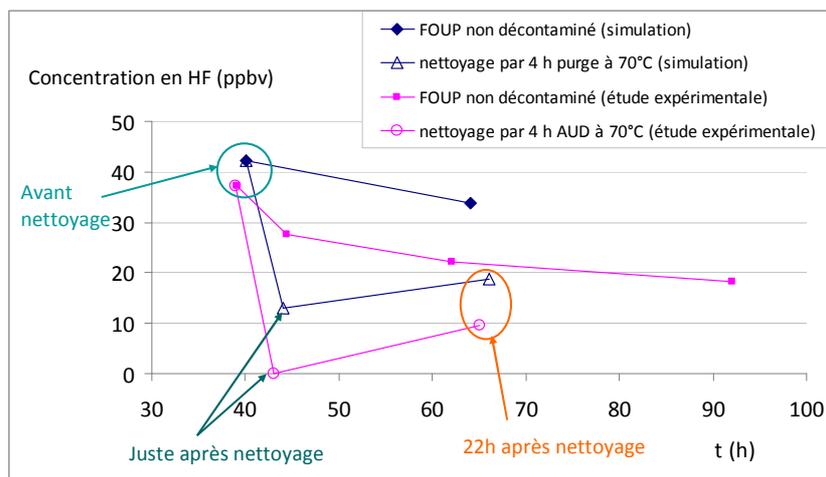


Figure 5.27 : Comparaison des résultats de simulation (nettoyage d'un FOUP contaminé pendant 16 h par 4 h de purge à 70°C après 24 h d'attente) et des résultats expérimentaux (nettoyage d'un FOUP contaminé pendant 15 h par 4 h AUD à 70°C après 24 h d'attente)

Les résultats ci-dessus nous permettent de conclure que les modèles mathématiques mis en oeuvre sur Comsol Multiphysics sont valides pour simuler le nettoyage des FOUPs par une purge.

## **5.5 Conclusions et perspectives**

Dans le cadre de ce travail, la simulation numérique de la contamination moléculaire dans le FOUP a été réalisée avec un modèle en 2 dimensions d'une membrane polymère. Le modèle comprend 3 parties représentatives respectivement d'une plaque, source de contaminant, de l'atmosphère du FOUP et de la paroi du FOUP.

Au travers de différentes applications, nous avons mis en évidence la pertinence du logiciel Comsol Multiphysics ainsi que celle des modèles mathématiques basés sur les lois de Fick et de Henry pour simuler le comportement et les tendances de l'HF gazeux dans l'atmosphère et les matériaux des FOUPs.

La première application de la simulation a consisté à reproduire les phénomènes de contamination du FOUP par des plaques qui dégazent, puis d'évaluer l'évolution des concentrations du contaminant pendant une ouverture et une fermeture du FOUP correspondant au retrait des plaques. En s'appuyant sur les niveaux obtenus après les étapes « critiques » en production chez STMicroelectronics, nous avons fixé le flux de dégazage d'HF des plaques à une concentration équivalente à 1 ppmv.

En se basant sur les conditions industrielles, deux grands scénarii extrêmes de contamination ont été réalisés : une contamination courte (2 h) et une contamination longue (16 h). Le comportement général de l'HF dans la membrane peut être résumé de la manière suivante :

- la concentration dans l'air et le niveau en proche surface du polymère augmentent et un gradient de concentration négatif s'établit sur une profondeur qui croit pendant l'étape de contamination ;
- la concentration dans l'air et le niveau en proche surface du polymère diminuent et le gradient de concentration s'inverse très fortement en proche surface du polymère après l'ouverture du FOUP;
- quand le FOUP est refermé, la concentration dans l'air augmente, synonyme d'un dégazage d'HF par les matériaux polymères expliqué par l'augmentation de la concentration en surface et le rétablissement du gradient de concentration en proche surface. Puis, en fonction du temps, la concentration dans l'air diminue progressivement pour s'équilibrer avec celle en surface du polymère sous l'effet de la diffusion dans le volume du matériau.

Ainsi, pour la première fois, nous avons pu caractériser la dynamique de ces phénomènes de contamination dans l'air et dans les polymères du FOUP. Ces résultats ont permis de mettre en évidence différents points.

Tout d'abord, nous constatons que les polymères constitutifs des FOUPs ont une forte affinité avec l'HF entraînant un fort gradient de concentration en HF dans la phase gazeuse. Ce gradient est lié au coefficient de Henry,  $H_0$ , qui représente la solubilité de l'HF dans le

polymère. Plus  $H_0$  est élevé, plus le gradient est fort. Parmi les 4 polymères constitutifs des FOUPs, le PEI et le PEEK possèdent une valeur  $H_0$  nettement plus grande que celle du COP et du PC. La concentration en HF dans la phase gazeuse de la membrane en PEI ou en PEEK est donc beaucoup plus faible que celle de la membrane en COP et en PC. Ces résultats justifient le fait qu'au cours d'un événement de contamination en HF (au moins dans sa phase initiale) lorsque la source dégaze, elle conduit à de très forts gradients de concentrations dans l'atmosphère du FOUP. Ceci n'a pas pu être expérimentalement caractérisé compte tenu des difficultés de mesures dans un FOUP.

La profondeur de diffusion de la contamination ( $d$ ) dans le polymère dépend du coefficient de diffusion et du gradient de concentration en HF dans le polymère. Dans les cas de figures étudiés (flux de dégazage des plaques de 1 ppmv pendant 1 ou 2 h), il semble que le coefficient de diffusion soit le facteur prédominant sur la profondeur de diffusion de l'HF dans les polymères. En effet cette profondeur,  $d$ , est corrélée au coefficient de diffusion de telle sorte que:  $d_{PEI} > d_{PEEK} > d_{PC} > d_{COP}$ . Ainsi, après 48 h d'évolution suite à un événement de contamination courte (2 h), les polymères sont contaminés sur des profondeurs de 50 à 160  $\mu\text{m}$  (respectivement pour le COP et pour le PEI).

Nous remarquons que la concentration en HF dans la phase gazeuse, avant et 1 h après l'ouverture/fermeture du FOUP, est plus élevée dans le cas d'une contamination courte. Cependant, pour des temps d'attente plus longs après ouverture/fermeture du FOUP (24 h, 48 h), la concentration en HF dans la phase gazeuse est plus élevée dans le cas d'une contamination longue. Ces comportements sont en accord avec ceux observés dans les FOUPs en production (chapitre 2) et dans les FOUPs intentionnellement contaminés (chapitre 4).

La deuxième application de la simulation a porté sur l'étude de deux méthodes de nettoyage : la purge de 4h à température ambiante et la purge de 4h à 70°C. La deuxième méthode peut être rapprochée de la technique AUD qui est utilisée en standard chez STMicroelectronics à Crolles.

Les résultats obtenus montrent clairement qu'une purge peut diminuer très significativement l'HF en proche surface du polymère et réduire la contamination dans le FOUP. Etant donné les conditions industrielles, les paramètres suivants ont été étudiés pour évaluer et optimiser l'efficacité du nettoyage :

- le temps d'attente du FOUP avant nettoyage (après retrait des plaques) : 1 h ou 24 h ;
- la température de l'étape de nettoyage (purge à 22°C ou à 70°C) ;
- le temps de stockage des plaques, source de contaminant (contamination courte ou longue).

Nous avons mis en évidence que le temps d'attente entre le retrait des plaques et le nettoyage n'influence pas significativement à court terme (22 h) la concentration en HF dans l'atmosphère du FOUP. Par contre, la quantité résiduelle d'HF dans le polymère est plus importante après 24 h d'attente car l'HF diffuse plus profondément (et par conséquent, cela

conduit à un impact du dégazage résiduel à long terme probablement négatif). Il est donc recommandé de nettoyer le FOUP le plus rapidement possible après le retrait des plaques. Le temps d'attente d'1 h appliqué actuellement en production standard chez STMicroelectronics à Crolles paraît donc très pertinent.

Nous avons également montré que l'augmentation de la température a un effet positif sur le nettoyage quel que soit le scénario de contamination. Une purge à 70°C réduit plus significativement la quantité d'HF présent dans l'air et dans le polymère des FOUPs par rapport à une purge à 22°C. Cependant, après 4 h de purge il reste encore de l'HF dans les matériaux du FOUP. Ces résultats sont expliqués par le fait que le coefficient de diffusion augmente avec la température selon la loi d'Arrhenius. Cela favorise donc la désorption d'HF pendant l'étape de nettoyage et favorise aussi la diffusion en volume du polymère. Une purge à 22°C agit essentiellement en proche surface du polymère tandis qu'une purge à 70°C agit plus efficacement sur une profondeur plus importante du matériau polymère. Ces résultats « simulés » sont en parfait accord qualitativement et quantitativement avec les résultats obtenus dans l'étude expérimentale des différentes techniques de nettoyage des FOUP (voir chapitre 4).

L'efficacité de la décontamination des FOUPs par la purge (à froid ou à chaud) est plus élevée sur les FOUPs contaminés pendant un temps court par rapport à ceux contaminés pendant un temps long. En effet, la décontamination agit principalement sur la proche surface et est d'autant plus efficace que le contaminant a eu peu de temps pour diffuser profondément dans le matériau. Ce comportement est en accord avec les résultats du chapitre 4.

Cette étude nous a permis de mieux comprendre le comportement de l'HF dans l'atmosphère ainsi que dans la paroi en polymère des FOUPs lors des différents événements qui sont une contamination, un retrait des plaques, une phase d'attente et une décontamination.

Afin de réduire la contamination moléculaire des FOUPs en production, nous proposons donc de minimiser le temps de stockage des plaques après les étapes « critiques », source d'HF, et le temps d'attente du FOUP avant le nettoyage.

Le temps d'attente du FOUP avant le nettoyage dépend de la disponibilité des équipements de décontamination. Les résultats ont montré qu'une simple ouverture du FOUP peut évacuer l'HF contenu dans son atmosphère conduisant à une légère désorption de l'HF des matériaux des FOUPs et une inversion de gradient. Un stockage avec la porte ouverte dans une zone spécifique lors de cette phase d'attente pourrait être très bénéfique.

A partir de l'outil de simulation, de nombreuses applications pertinentes peuvent être envisagées :

- Des scénarii identiques à ceux de notre étude mais appliqués pour le HCl, un autre contaminant critique en microélectronique. Tous ces paramètres de transport ( $D$ ,  $H_0$ ) ont été déterminés dans le chapitre 3.

- Des scénarii avec d'autres conditions de contamination : différentes concentrations de dégazage des plaques (100 ppbv, 10 000 ppbv), différents temps de stockage des plaques : 30 minutes...
- Des scénarii de contamination multiple ou cumulative : la contamination est effectuée sur un FOUP qui est déjà contaminé ou sur le FOUP nettoyé. Ces scénarios reproduisent la réalité industrielle et permettraient d'évoluer vers une évolution à long terme de la contamination du FOUP.
- Des scénarii avec un temps de dégazage plus long : 1 semaine, 1 mois. Ceci nécessite un temps de calcul très long.

En utilisant les cinétiques de dépôt de l'HF sur les plaques Al et Si obtenues par notre étude expérimentale (voir chapitre 4), il nous serait possible de simuler le transfert de l'HF et de l'HCl des FOUPs contaminés sur les plaques. Pour cela, la mise en place d'un modèle de dépôt sur plaques doit être implémentée sur Comsol.

## Bibliographie du chapitre 5

- [1] J.P. Wauquier, « Le raffinage du pétrole : Procédés de séparation », *Edition Technip*, 1988.
- [2] T.D.N Tran, « Transport de solutés dans un milieu à double porosité non saturé. Modélisation par homogénéisation et applications », *thèse*, UJF Grenoble, 2008.
- [3] A. Guyade, Régression linéaire, université de Rennes 2, Master statistique, 2010.
- [4] J. Fish and T. Belytschko, “A first course in Finite elements”, *John Wiley sons*, 2007.
- [5] F. Faure, « Etude par simulation moléculaire de la solubilité et de la diffusion de gaz dans des matrices polymères », *thèse*, Université Paris Sud 11, 2007.
- [6] S. Bielski and R. Szmytkowski, Dirichlet to Neumann and Neumann to Dirichlet embedding methods for bound states of the Dirac equation, *Journal of physics: mathematical and general*, 2006.
- [7] J. Frickinger, J. Bugler, G. Zielonka, L. Pfitzner, H. Ryssel, S. Hollemann, and H. Schneider, “Reducing airborne molecular contamination by efficient purging of FOUPs for 300-mm wafers-the influence of materials properties,” *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, vol. 13, no. 4, pp. 427–433, Nov. 2000.
- [8] S.-C. Hu, T.-M. Wu, H.-C. Lin, and K. Hsu, “Design and evaluation of a nitrogen purge system for the front opening unified pod (FOUP),” *Applied Thermal Engineering*, vol. 27, no. 8–9, pp. 1386–1393, juin 2007.
- [9] K. Tokunaga, A. Koiwa, N. Suzuki, K. Takeda, K. Makabe, S. Nishihara, and A. Koike, “FOUP mini-environment contamination control optimizing nitrogen purging,” in *2003 IEEE International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, 2003, pp. 463–466.
- [10] S. C. Hu and J.-M. Tsao, “Purging of Front-Opening Unified Pod with Nitrogen for 300 mm Wafer Manufacturing,” *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 45, no. 6A, pp. 5269–5271, 2006.
- [11] S. Hollemann, H. Schneider, P. Fabian, A. Honold, S. Silverman, “Nitrogen purge simulation and testing of a 300 mm FOUP”, *Semiconductor Fabtech Journal*, vol.13, pp. 155–160, 2001.
- [12] P. Gonzalez-Aguirre, H. Fontaine, J. Ohlsen, J. Lundgren, C. Beitia, P. Lee, “A comparative study of the HF sorption and outgassing ability of different Entegris FOUP platforms and materials”, *SEMATECH Surface Preparation and Cleaning Conference*, Austin, USA, 2012.
- [13] P. González-Aguirre, H. Fontaine, C. Beitia, J. Ohlsen, J. Lundgren, “FOUPs Polymers Against AMCs: The HF Case”, *Future Fab Intl.*, Issue 42, pp.80-84, 2012.
- [14] N. Santatriniaina, « Simulation numérique des phénomènes de sorption et de dégazage de molécules gazeuses par les matériaux polymères constituant les FOUPs », *mémoire de Master Pro : « Modélisation et Calcul Scientifique »*, Université de Rennes 1, Septembre 2012

- [15] D. M. Diallo, « Modélisation mathématique et simulation numérique de l'hydrodynamique : cas des inondations en aval du barrage de Diama », *Thèse*, Université de Franche-Comté – Besançon, Décembre 2010.
- [16] F. Dubois, « Introduction aux différences finies et aux éléments finis, 1995-96, édition juin 2009.
- [17] A. Mohamed Elarif, « Évaluation et contrôle non destructifs des barreaux et plaques par génération acoustique induite par absorption de micro-ondes », *Thèse*, Université de Borbeaux 1, 2011



# Conclusion générale

---

Synthèse .....	218
Perspectives.....	223

## Synthèse

L'objectif de cette thèse était d'apporter une meilleure compréhension de la contamination moléculaire des FOUPs. Dans cette optique, les travaux réalisés ont porté sur :

- la caractérisation de la nature, des niveaux, des sources et des mécanismes de ce type de contamination,
- l'évaluation des techniques de nettoyage du FOUP : DMS, AUD et APR,
- la simulation de la contamination moléculaire des FOUPs par l'acide fluorhydrique et du nettoyage du FOUP par une purge.

Pour la première fois, la nature et les sources des contaminants moléculaires des FOUPs, tout au long de deux enchainements d'étapes de fabrication qui entraînent des défauts sur les plaques, ont clairement été identifiés et leurs niveaux quantifiés. Nous avons en effet mis en évidence que les acides volatils étaient des contaminants critiques.

De manière générale, l'atmosphère du FOUP vide après retrait des plaques est contaminée par des composés organiques (hydrocarbures, éthers...) et trois contaminants ioniques (HF, CH<sub>3</sub>COOH, HCOOH) ayant des niveaux significatifs, de quelques ppbv à quelques dizaines de ppbv. Les contaminants organiques peuvent être dégazés par les polymères du FOUP ou par les plaques lors de certaines étapes du procédé de fabrication (implantation, gravure sèche, retrait de la résine sous plasma). Les acides quant à eux ont pour origine le dégazage des plaques après certaines étapes de fabrication lors de leur stockage dans le FOUP. Les étapes sources ont été identifiées : la gravure sèche pour le procédé de fabrication des interconnexions Via et Ligne Cu ; l'implantation, le retrait de la résine sous plasma générant du CH<sub>3</sub>COOH, du HCOOH et le retrait de la résine sous plasma avec CF<sub>4</sub> générant de l'HF pour le procédé d'implantation des dopants avant le dépôt espaceurs. Ces résultats ont été confirmés par des mesures dans les FOUPs en présence de plaques. Les niveaux de contaminants dégazés par les plaques après les étapes « sources » sont alors très élevés : quelque dizaines de ppbv au ppmv en HF, quelque dizaines de ppbv à quelques centaines de ppbv en CH<sub>3</sub>COOH et en HCOOH. L'HF apparaît comme étant le contaminant principal, responsable de la formation des cristaux TiF<sub>x</sub>, de la corrosion du poly-Si et du Si sur les plaques.

De plus, nous avons montré que l'atmosphère du FOUP pouvait être fortement contaminée par HCl (quelque centaines de ppbv) suite au dégazage des plaques après une gravure par un plasma chloré (Cl<sub>2</sub>/HBr). L'HCl pourrait être responsable de différents défauts rapportés dans la littérature et attribués à une contamination chlorée telle que la corrosion des interconnexions métalliques en Al et en Cu.

En s'appuyant sur ces résultats, l'HF et l'HCl ont été choisis pour étudier des mécanismes de transport des acides gazeux dans les polymères constitutifs des FOUPs (PC, PEEK, COP,

PEI). Les mécanismes de transport et d'échange étant très lents, l'étude a été conduite sur des matériaux modèles de très faible épaisseur. Leur représentativité a été validée par comparaison de leurs caractéristiques physico-chimiques, déterminées expérimentalement, à celles des matériaux des FOUPs.

Nous avons dans un premier temps validé le modèle « *de Fick* » pour calculer les coefficients de diffusion de l'HF et de l'HCl dans les polymères. La mise en application de la méthode de « *la cinétique de sorption* » associée à la technique d'analyse CI nous a permis de déterminer les coefficients de diffusion ( $D$ ), de solubilité ( $S$ ) et de perméabilité ( $P_e$ ) de ces acides dans les polymères des FOUPs, pour une concentration en acide d'environ 160 ppbv et dans les conditions d'une salle blanche (22°C, 1 atm et 40% RH). Ce sont, à notre connaissance, les premiers coefficients établis pour ces molécules et qui plus est dans des conditions expérimentales correspondantes à celles de la contamination des FOUPs de l'industrie microélectronique.

Les coefficients de diffusion et de solubilité obtenus pour une concentration en HF et en HCl de 160 ppbv sont respectivement de l'ordre de  $10^{-15}$  m<sup>2</sup>/s et  $10^{-1}$  m<sup>3</sup>(STP).m<sup>-3</sup>. Pa<sup>-1</sup>. Par comparaison aux coefficients de transport référencés dans la littérature pour l'eau ( $10^{-13}$  m<sup>2</sup>/s,  $10^{-3}$  m<sup>3</sup>(STP).m<sup>-3</sup>. Pa<sup>-1</sup>), molécule de taille et de polarité proche de l'HF et de l'HCl,  $D$  et  $S$  de ces acides à 160 ppbv sont respectivement plus faibles et plus grands ce qui conduit à une perméabilité de ces molécules du même ordre de grandeur. Ces différences pourraient être en partie expliquées par des conditions expérimentales très différentes entre notre méthode de « *la cinétique de sorption* », mise en place pour des conditions expérimentales identiques à celles de l'industrie microélectronique (très faible pression partielle en acide, pression atmosphérique, 40% RH) et celle du temps - retard utilisée généralement pour des conditions expérimentales très éloignées de notre cas d'étude (pression partielle élevée, haute pression, gaz sec).

Nous avons mis en évidence, au cours de cette étude, que certaines caractéristiques de surface des polymères pouvaient être des facteurs prédominants dans les mécanismes d'incorporation des molécules dans les matériaux polymères. Nous avons en effet montré que la rugosité, qui a varié dans ce travail de quelques dizaines de nanomètres à quelques micromètres, était à prendre en considération. Dans le cas du PC et du PEEK, il apparaît que la rugosité n'a pas d'influence sur les coefficients établis pour HCl. Par contre, dans le cas de l'HF, l'adsorption de l'acide en surface de polymère augmente avec la rugosité, ce qui conduit à une solubilité plus forte dans les polymères les plus rugueux. Nous avons également montré que les conditions d'exposition étaient un paramètre important dans la détermination des coefficients. Dans notre étude la concentration des contaminants a variée d'une dizaine de ppbv à plusieurs ppmv. Pour les deux acides, nous avons montré que  $S$  diminuait et  $D$  augmentait (ou n'a pas d'effet pour le HF dans le PEEK) en fonction de la concentration, ce qui confirme l'intérêt de la méthode de « *la cinétique de sorption* » par rapport à la méthode du temps-retard dans le cas des très faibles pressions de pénétrant. A ce titre, nos coefficients

de transport caractérisent les phénomènes de contamination moléculaire des FOUPs et sont bien représentatifs des conditions réelles rencontrées dans les FOUPs.

L'HF étant un des acides les plus critiques dans la chaîne des procédés de gravure, les coefficients de transport obtenus pour cette molécule ont été utilisés pour simuler numériquement les phénomènes de contamination du FOUP. Un modèle à 2 dimensions comprenant 3 parties représentatives respectivement d'une plaque (source de contaminant), de l'atmosphère et de la paroi du FOUP a été mis en place. Nous avons mis en évidence la pertinence du logiciel Comsol Multiphysics et des modèles mathématiques basés sur les lois de Fick et de Henry pour simuler le comportement de l'HF gazeux dans le FOUP.

Nous avons ainsi pu, pour la première fois, évaluer la dynamique des processus de contamination dans l'air et dans les polymères du FOUP au cours des différents événements de contamination du FOUP par dégazage des plaques et lors du retrait des plaques. Durant la phase de contamination un fort gradient de concentration en HF s'établit dans la phase gazeuse, gradient principalement dû à la solubilité très élevée de l'HF dans les polymères des FOUPs. Dans le matériau polymère, un gradient de concentration négatif s'établit entre la surface interne et externe du FOUP. Lors de l'ouverture du FOUP ou lors d'un nettoyage par purge, le gradient de concentration en HF s'inverse, conduisant à la diffusion de l'HF vers la surface intérieure du FOUP puis à sa désorption. Par la suite, le gradient de concentration négatif est rétabli et le profil de concentration s'étale sur une profondeur de diffusion qui augmente en fonction du temps. Nous avons pu également déterminer la profondeur de diffusion de la contamination dans les matériaux polymères. A titre d'exemple, elle oscille entre 50 à 160  $\mu\text{m}$  après 2 h de contamination et 48 h d'attente, selon le polymère (dépend de  $D$  et  $S$  dans le polymère plus précisément).

Les FOUPs contaminés lors du process doivent subir une décontamination pour éviter les problèmes de défektivité. Actuellement, trois méthodes de décontamination sont employées chez STMicroelectronics à Crolles : l'AUD (4 h de mise sous vide secondaire,  $10^{-4}$  mbar, et à  $70^\circ\text{C}$ ), l'APR (4 h de mise sous vide primaire poussé,  $10^{-3}$  mbar, et à température ambiante) et la DMS (nettoyage humide avec des sprays d'EDI et séchage par un flux d'air à  $50^\circ\text{C}$  pendant 54 minutes). L'efficacité de nettoyage de ces méthodes a été expérimentalement évaluée à partir de FOUPs intentionnellement contaminés par l'évaporation d'une goutte de 10  $\mu\text{L}$  d'HF à 1%. Cette méthode de contamination s'est avérée fiable et répétable. Deux scénarii extrêmes de contamination, représentatifs de cas industriels ont été étudiés : une contamination en proche surface (2 h) et une contamination en volume (15 h). Plusieurs paramètres ont été pris en compte dans le nettoyage :

- le temps de contamination ou de stockage de plaques : quelque soit la méthode de décontamination, l'efficacité du nettoyage des FOUPs est plus élevée sur les FOUPs contaminés en « proche surface » ou pendant un temps court ;

- la température de l'étape de nettoyage (22°C ou 70°C) : l'augmentation de la température a un effet positif sur l'efficacité du nettoyage ;
- le temps d'attente du FOUP avant nettoyage (1 h ou 24 h) : les matériaux du FOUP sont nettoyés plus efficacement après 1 h d'attente.

Parmi les trois techniques de nettoyage étudiées, l'AUD semble être la plus performante. Elle permet de décontaminer l'HF piégé dans le volume du FOUP. Les techniques APR et DMS ne peuvent quant à elles décontaminer que l'HF en proche surface.

Ces scénarii de contamination ont été également reproduits par la simulation : le polymère est contaminé par le dégazage de plaques à une concentration initiale à 1 ppmv en HF pour une contamination courte (2 h) et pour une contamination longue (16 h). L'évolution de la concentration en HF dans l'air du FOUP mesurée expérimentalement et simulée numériquement présente la même tendance.

La simulation du nettoyage du FOUP par une purge de 4 h à 22°C et une purge de 4 h à 70°C a été réalisée. La purge à 70°C se rapproche de la technique AUD. Les résultats de simulation sont qualitativement et quantitativement en accord avec les résultats expérimentaux.

Nous pouvons donc conclure que les modèles mathématiques utilisés et leur mise en œuvre sur le logiciel Comsol Multiphysics sont valides pour simuler la contamination et la décontamination moléculaire des FOUPs.

Parmi les techniques AUD, DMS, et APR, seule l'APR permet de réaliser des étapes sur les FOUPs contenant des plaques. L'impact de l'étape APR sur la contamination de plaques Al et Si a donc été étudié. L'APR n'a pas permis d'empêcher la contamination des plaques. Il permet simplement de diminuer très légèrement le transfert du Fluor sur Al uniquement pendant l'étape APR. Il n'a pas permis non plus de décontaminer l'HF présent dans le volume des matériaux du FOUP. Cependant, un des intérêts majeur de l'APR est de changer les conditions d'expositions des plaques (concentration de contamination et humidité plus faible dans le FOUP) et donc de modifier la création et la croissance des défauts sur les plaques (empêche ou retarde la corrosion de couches métalliques par des acides volatils, ralentit la croissance de cristaux...).

Lors de cette étude, les cinétiques de contamination des plaques par les FOUPs contaminés en volume ont été établies. Le FOUP dégaze fortement en présence de deux plaques Al ou Si, et plus rapidement dans le cas des plaques Al (0,5 µg/h vs 0,23 µg/h), ce qui est expliqué par l'affinité plus forte du Fluor avec l'Al qu'avec le Si. Ceci confirme que le nettoyage du FOUP avant de mettre les nouvelles plaques est nécessaire pour éviter la contamination des FOUPs vers les plaques.

Les travaux menés durant cette thèse ont répondu aux objectifs définis. Ces résultats permettent de déterminer les contaminants à contrôler et de recommander des solutions préventives et curatives pour éviter la formation de défauts sur les plaques.

La nature des contaminants identifiés comme étant critiques a mis en évidence le challenge que représente le suivi en ligne de ces composés moléculaires volatils dans les FOUPs. Effectivement, il n'existe pas actuellement de technique industrielle (analyse « in-line » ou en continue) permettant de mesurer spécifiquement le HF dans les FOUPs au niveau du ppbv.

A travers notre étude, il est recommandé de minimiser le temps de stockage des plaques après les étapes « source » et le temps d'attente du FOUP avant le nettoyage. Cependant, cette solution est difficile à implémenter dans un contexte de production (disponibilité, arrêt et maintenance des équipements...).

Aux vues des sources des contaminants, nous suggérons de :

- Modifier l'étape de retrait de la résine en supprimant l'utilisation de  $\text{CF}_4$ . Cette solution a été adoptée en 2011 chez STMicroelectronics pour certaines étapes de fabrication mais ne peut pas être appliquée dans le cas de résine difficile à enlever. Cette solution a permis d'éradiquer les problèmes de corrosion du silicium et du poly silicium avant le dépôt espaceur, un cas traité dans cette thèse.
- Ajouter une étape de mise sous vide (APR) de l'atmosphère des FOUPs contenant des plaques en production pour changer des conditions d'expositions de celles-ci. Cette solution a été implémentée après certaines étapes de fabrication contaminantes, notamment après l'étape de gravure ligne.

## Perspectives

Les travaux de cette thèse ont apporté une meilleure connaissance sur la nature, les niveaux et les sources de la contamination moléculaire des FOUPs. Ils ont également amené une meilleure compréhension des phénomènes impliqués : des mécanismes de contamination des polymères FOUPs (PC, PEEK, COP, PEI) par l'HF et l'HCl, l'efficacité du nettoyage du FOUP des différentes techniques, le comportement dynamique du contaminant dans le FOUP lors de différents événements de contamination et de décontamination. Il sera intéressant pour la suite de cette étude d'approfondir les points suivants :

i) Les cinétiques de sorption de l'HF et de l'HCl dans les polymères ont été établies. Il serait intéressant de compléter cette étude par la détermination des cinétiques de désorption de ces molécules pour bien caractériser le phénomène de dégazage de ces molécules par les matériaux du FOUP.

Concernant les mécanismes de contamination des polymères des FOUPs par des acides, ces travaux peuvent être étendus à d'autres matériaux : le PEEK chargé en carbone, les matériaux de nouvelles générations des FOUPs (matériaux barrières, PC chargé, PEI chargé en carbone).

ii) Dans l'étude d'évaluation de l'efficacité de nettoyage, nous avons montré que les trois méthodes de décontamination standards AUD, APR et DMS ne permettent pas de nettoyer totalement la quantité d'HF dans le FOUP contaminé « en volume » (15 h). Le nettoyage de ce type de FOUP par plusieurs cycles d'AUD et par couplage de deux techniques AUD et DMS peut être considéré.

iii) Lors de cette thèse, l'impact de l'APR sur les plaques pleines en Al et en Si a été évalué. Pour la suite, il serait intéressant de travailler sur des plaques « patternées » en se rapprochant davantage des conditions de production. Sur les plaques patternées, le Fluor est sorbé généralement par les couches poreuses (SiOC,...), par les résidus de résine ou par les polymères de gravure. Il serait possible que l'étape APR permette d'améliorer le rendement de désorption de l'HF dans ces matériaux.

iv) A partir des modèles et des coefficients de transport établis pour HF et HCl, la simulation numérique mise en place sur Comsol Multiphysics peut être envisagée pour de nombreux cas pertinents :

- Des scénarii identiques à ceux de notre étude mais appliqués au cas de l'HCl, un autre contaminant critique en microélectronique.
- Des scénarii avec d'autres conditions de contamination réelles rencontrées dans le FOUP. En effet, lors de certaines étapes de fabrication, les plaques peuvent dégazer des contaminants à une concentration de l'ordre de 100 ppbv ou 10 000 ppbv et elles peuvent restées dans le FOUP pendant 30 minutes, 4 h, 8h, ...

- Des scénarii de re-contamination : la contamination est effectuée sur le FOUP qui est déjà contaminé ou sur le FOUP nettoyé. Ces scénarii reproduisent des cas industriels.
- Des scénarii avec un temps d'attente du FOUP après retrait des plaques plus long : 1 semaine, 1 mois.

Les modèles établis dans le cadre de cette thèse se sont basés sur les lois de diffusion et solubilité moléculaire. Il serait intéressant d'ajouter une partie convective dans les modèles pour améliorer la simulation de nettoyage par une purge ou par la mise sous vide.

Les cinétiques de dépôt de l'HF sur les plaques Al et Si sont connues. Il nous serait possible de simuler le transfert de l'HF et de l'HCl des FOUPs contaminés sur les plaques. Pour cela, la mise en place d'un modèle de dépôt sur plaques doit être implémentée sur Comsol Multiphysics.

v) Notre étude pourrait être complétée par des travaux visant à déterminer les seuils des contaminants « critiques », tels que l'HF, l'HCl, sur les plaques présentant des parties sensibles à ces molécules (plaques contenant des motifs en Cu, en Al, en TiN, ...) afin de mieux gérer la contamination moléculaire dans l'industrie microélectronique.

# ANNEXES

Annexe du chapitre 3.....	227
3.1 Principe de la RMN et de l'ATR-IRTF.....	227
3.2 Spectres <sup>13</sup> C-RMN associés à la structure des COPs déterminés par J. Y Shin et al....	229
3.3 Spectre ATR des films polymères étudiés.....	230
3.4 Superposition des spectres ATR du COP du FOUP et du COP extrudé.....	232
3.5 Principe du Pycnomètre.....	232
3.6 Principe des techniques d'analyses thermiques.....	233
3.7 Exemple des spectres ATG, DSC des polymères.....	234
3.8 Principe de la MEB.....	235
3.9 Principe de la profilométrie optique.....	235
3.10 Détermination des coefficients de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs.....	237
3.11 Calcul d'incertitude sur la détermination des coefficients de transport.....	239
3.12 Sorption de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans les PC et PEEK.....	24541
3.13 Etude de la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air.....	251
Annexes du chapitre 4.....	256
4.1 Energie d'activation de la diffusion d'une molécule HF dans un polymère vitreux en fonction du diamètre moléculaire des gaz (cas du HF, d = 0,29 nm) [8, 21-24, cf. bibliographie du chapitre 4].....	256
4.2 Cinétique de dépôt de l'HF sur les plaques Al et Si à une concentration constante en HF .....	256
Annexe du chapitre 5.....	258
5.1 Présentation du logiciel Comsol Multiphysics.....	258
5.2 Formulation variationnelle et conditions du switch Dirichlet - Neumann.....	258
5.3 Gradient de la concentration en HF dans la phase gazeuse pour différents temps de stockage des plaques durant un événement de contamination courte (2 h).....	260
5.4 Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques pour un événement de contamination courte.....	261
5.5 Profil de concentration en HF dans le polymère lors des différentes étapes : contamination courte, ouverture du FOUP, suivi pendant 48 h d'attente.....	262

5.6	Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques, pour la membrane en PEEK – événement de contamination longue ....	263
5.7	Profil de concentration en HF dans le polymère de la membrane en PEEK lors des différentes étapes : contamination longue, ouverture du FOUP, attente.....	263
5.8	Impact du temps d'attente après retrait des plaques sur la concentration dans l'air - Scénario de contamination courte et nettoyage par une purge à 22°C.....	264
5.9	Impact du temps d'attente du FOUP après retrait des plaques sur le profil de concentration en HF pour le cas du scénarios de contamination courte et nettoyage par une purge à 22°C.....	265
5.10	Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 1 h d'attente.....	266
5.11	Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le polymère dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 1 h d'attente.....	267
5.12	Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 24 h d'attente...	268
5.13	Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le polymère dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 24 h d'attente.....	269

## Annexe du chapitre 3

### 3.1 Principe de la RMN et de l'ATR-IRTF

#### *a) RMN (Résonance Magnétique Nucléaire)*

Le principe de la RMN repose sur l'utilisation d'ondes radiofréquences pour l'excitation et la détection du magnétisme nucléaire. Les atomes de base C et H possèdent des isotopes de spin 1/2, les plus faciles à observer en RMN :  $^1\text{H}$  (99,98 %) noyau le plus sensible et  $^{13}\text{C}$  (1,08 %). En RMN  $^1\text{H}$ , la mesure de la surface des signaux par intégration permet de déterminer, en valeurs relatives, le nombre de noyaux correspondants. Si la composition en atomes est connue, les valeurs absolues en sont déduites.

En RMN  $^{13}\text{C}$ , l'intensité du signal peut différer d'un carbone à l'autre (inégalité des  $T_1$  et des effets Overhauser nucléaires NOE) et la quantification est assez peu utilisée.

Le paramètre le plus important dans cette méthode est le déplacement chimique  $\delta$  : La position dans le spectre de chaque signal dépend de l'environnement chimique du noyau. Elle est caractérisée par le déplacement chimique  $\delta$  en ppm. Ce paramètre permet de déterminer les caractéristiques du squelette hydrocarboné, de détecter des groupes fonctionnels, d'examiner les espèces tautomères. Les effets d'anisotropie ou les effets stériques ont une influence plus faible sur  $\delta$  mais des applications importantes en stéréochimie. Des réactifs (par exemple, des chélates de lanthanides) qui modifient de manière différenciée les  $\delta$  ont des applications en stéréochimie.

#### *b) Analyse par Spectroscopie Infrarouge*

##### ▪ Analyse par Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier et quantifier des molécules. Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration d'une molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise sera enregistrée. Le domaine infra rouge entre  $4000\text{ cm}^{-1}$  et  $400\text{ cm}^{-1}$  ( $2.5 - 25\text{ }\mu\text{m}$ ) correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Toutes les vibrations ne donnent pas lieu à une absorption, cela va dépendre aussi de la géométrie de la molécule et en particulier de sa symétrie. Pour une géométrie donnée on peut déterminer les modes de vibration actifs en infrarouge grâce à la Théorie des Groupes. La position de ces bandes d'absorption va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infra rouge et mesure les longueurs d'onde auxquelles le matériau absorbe et les intensités de l'absorption. Le faisceau provenant de la source est dirigé

vers l'interféromètre de Michelson qui va moduler chaque longueur d'onde du faisceau à une fréquence donnée. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.

- ATR (Attenuated Total Reflectance)

Dans un certain nombre de cas, il n'est pas possible de réaliser une analyse par transmission, pour des raisons liées à l'opacité du polymère ou à des difficultés de mise en forme d'un échantillon. Nous devons alors avoir recours à d'autres techniques d'analyse, qui sont essentiellement basées sur des mesures de réflexion.

Le principe de l'ATR est détaillé sur la figure suivante :

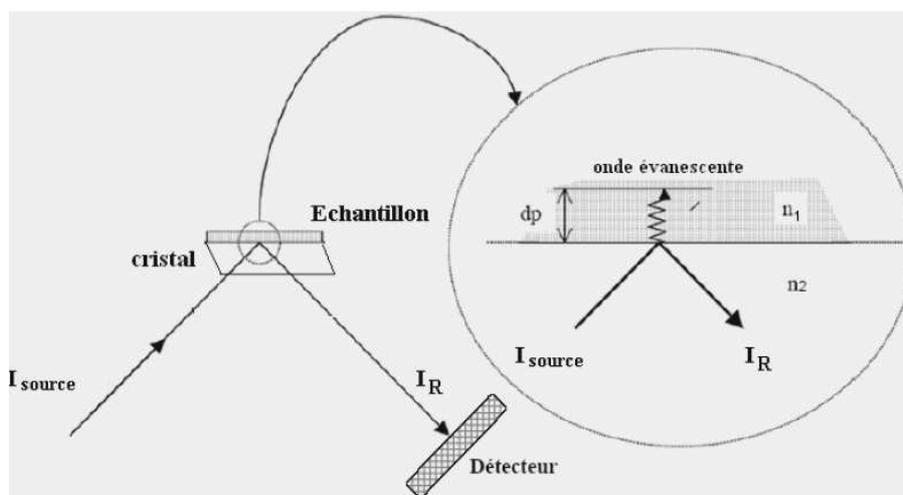


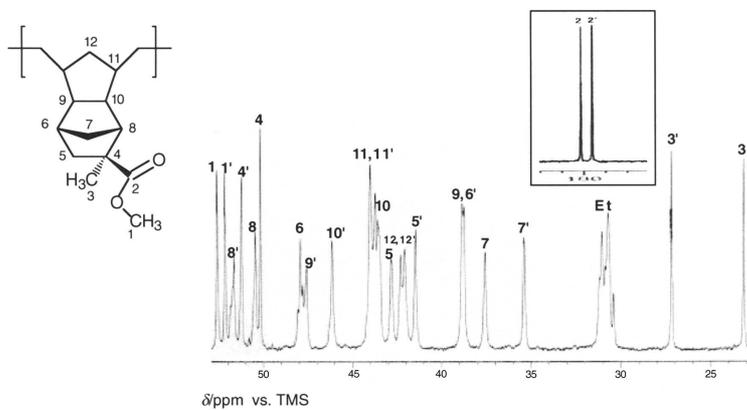
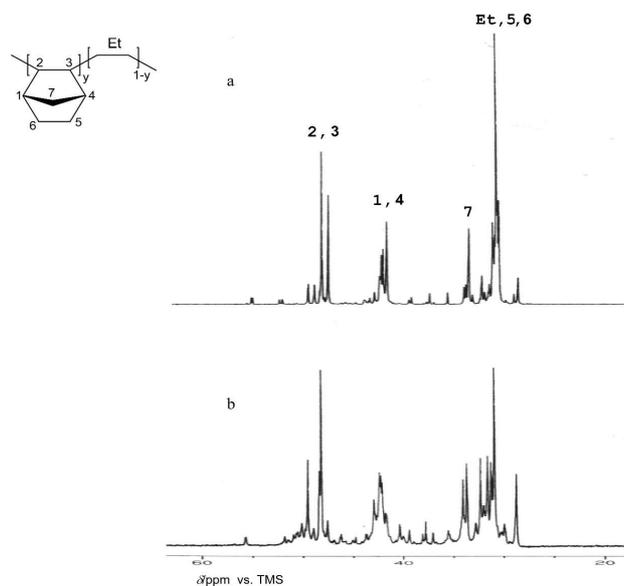
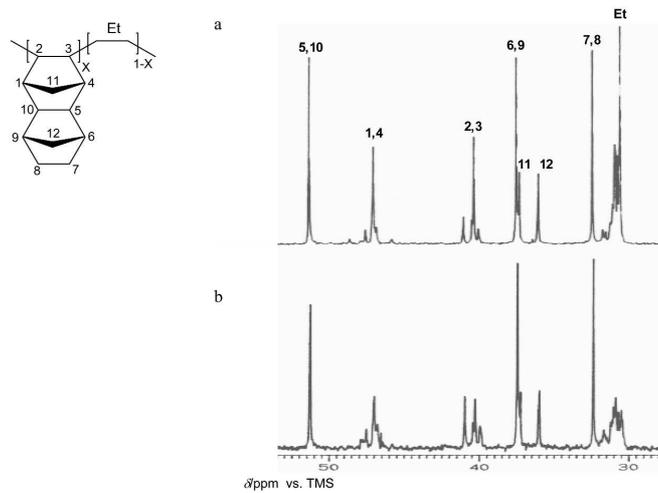
Schéma de principe de la réflexion totale atténuée

Le principe des dispositifs ATR est de faire subir au faisceau optique plusieurs réflexions à l'interface entre l'échantillon et un cristal parallélépipédique, transparent en IR mais d'indice de réfraction  $n_2$  élevé (ZnSe, TlBr, AgCl, diamant...) et dans la plupart des cas, supérieur à celui de l'échantillon ( $n_1$ ). En première approximation, d'après la loi de Descartes, le faisceau IR initial d'intensité  $I$  (source) traverse le cristal et subit une réflexion totale à l'interface cristal échantillon puis est dirigé vers le détecteur. En réalité, le phénomène est perturbé par l'existence d'une onde progressive appelée évanescente. Celle-ci pénètre de quelques micromètres dans l'échantillon se trouvant en contact direct avec le cristal et peut être absorbée : une partie de l'énergie est retenue et la réflexion totale est atténuée.

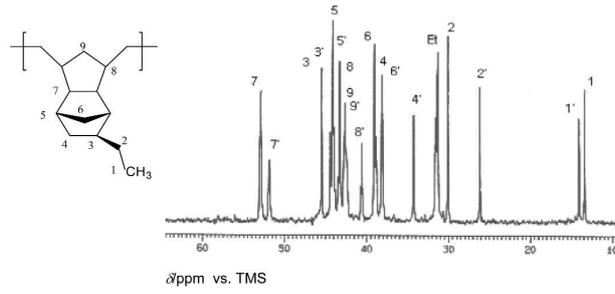
L'intensité de la lumière réfléchie  $I_R$  est mesurée par un détecteur de réflexion. Nous appelons  $I_0$  l'intensité réfléchie par un matériau non absorbant pris comme référence.

La réflectance (pourcentage de réflexion)  $R$  est  $R=I_R/I_0$ . %

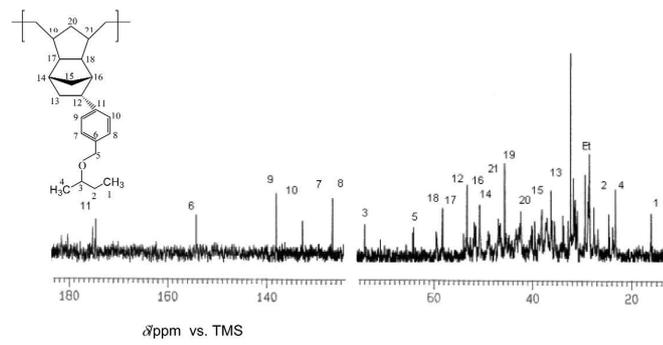
3.2 Spectres  $^{13}\text{C}$ -RMN associés à la structure des COPs déterminés par J. Y Shin et al.



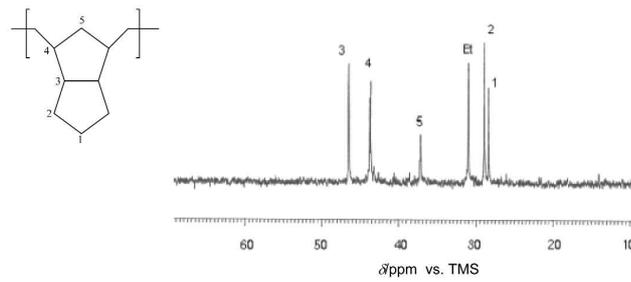
a. B1



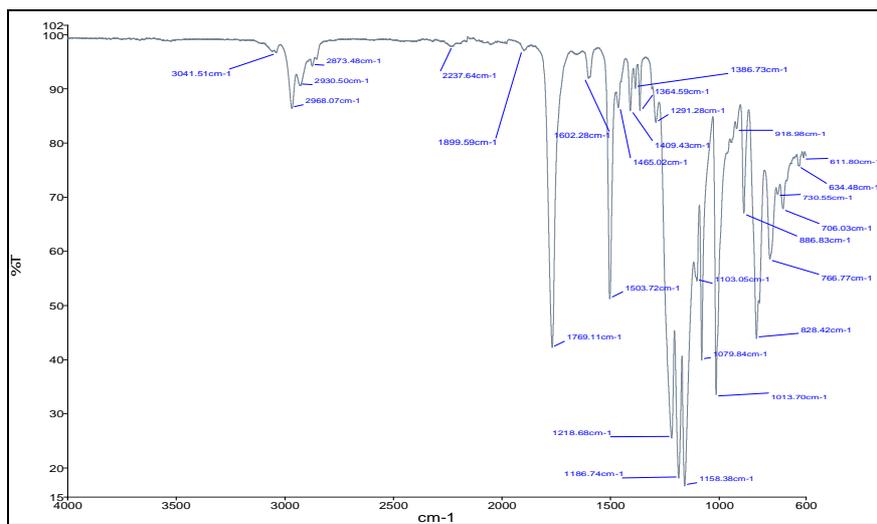
b. B2



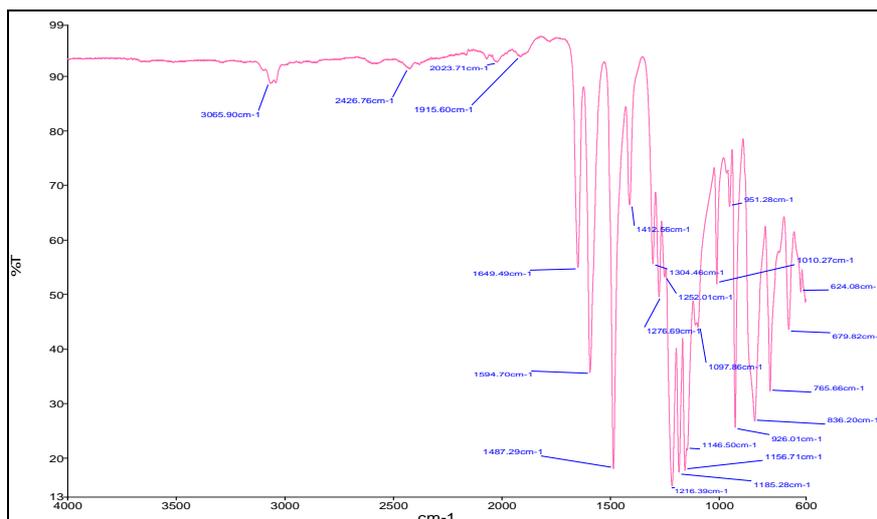
c. B3



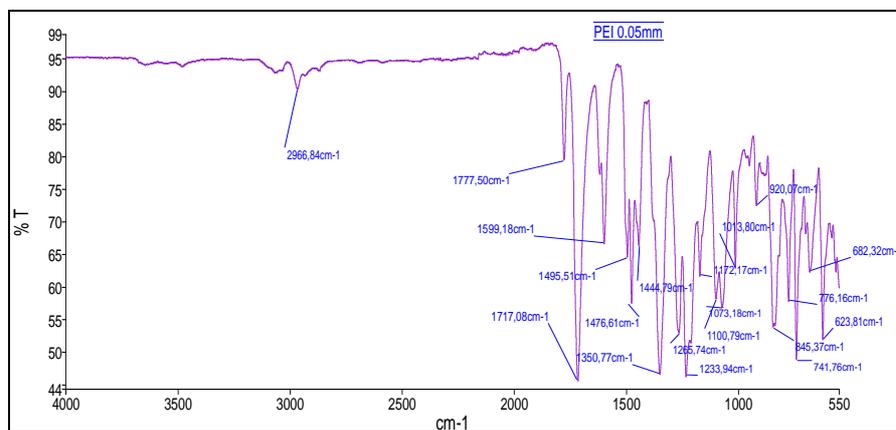
### 3.3 Spectre ATR des films polymères étudiés



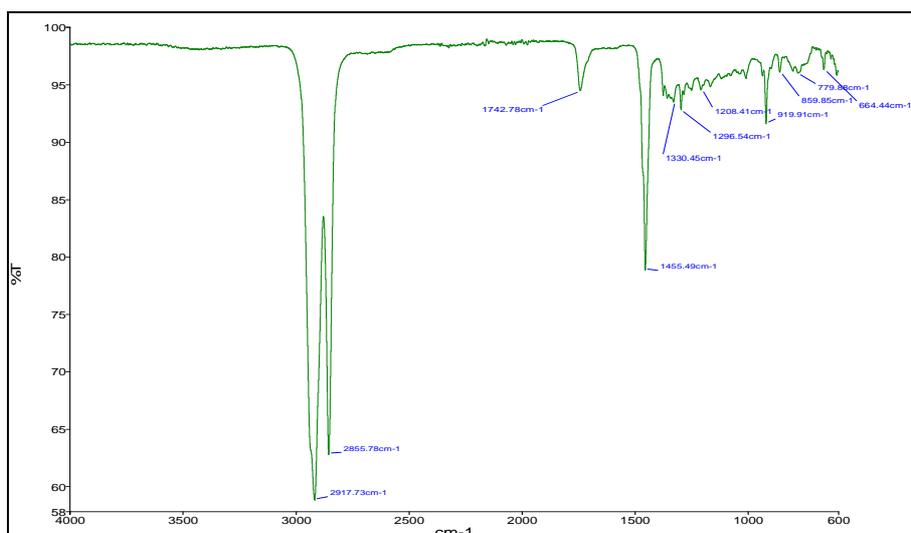
Spectre ATR du film PC d'épaisseur 0,25 cm



*Spectre ATR du film PEEK d'épaisseur 0,25mm*

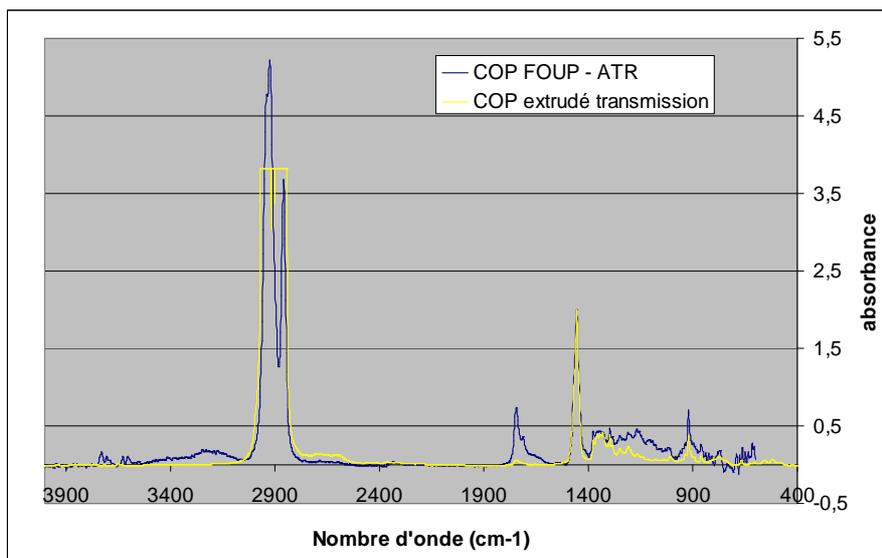


*Spectre ATR du film PEI d'épaisseur 0,05mm*



*Spectre ATR de l'enveloppe des FOUPEs en COP*

### 3.4 Superposition des spectres ATR du COP du FOUP et du COP extrudé



Superposition du spectre ATR du COP des FOUPs et du spectre transmission du COP extrudé.

### 3.5 Principe du Pycnomètre

Un pycnomètre désigne un instrument de laboratoire utilisé pour mesurer, à une température déterminée, la [masse volumique](#) d'un produit liquide, pâteux ou solide. Son principe est basé sur la poussée d'Archimède. La masse volumique d'un solide est déterminée à l'aide d'un liquide de masse volumique,  $d_0$ , connue (eau et éthanol sont souvent utilisés). Le solide est d'abord pesé dans l'air ( $A$ ) puis dans le liquide auxiliaire ( $B$ ). La masse volumique,  $d$ , est calculée à partir des résultats de ces deux pesées de la manière suivante :

$$d = \frac{A}{A - B} d_0$$



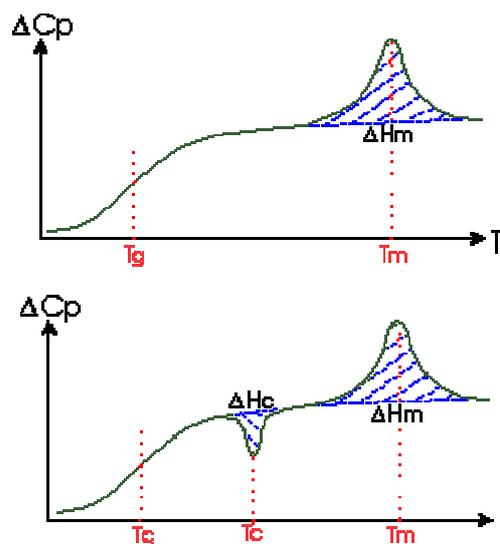
Balance pour déterminer la masse volumique

### 3.6 Principe des techniques d'analyses thermiques

#### a) La Calorimétrie Différentielle à Balayage (DSC)

La calorimétrie à balayage différentiel est une technique qui permet de mesurer à pression constante la capacité calorifique massique  $C_p$  (en  $J.g^{-1}.K^{-1}$ ) en fonction de la température. Ces mesures consistent à mesurer la différence de flux de chaleur correspondant à la variation de température de deux creusets, l'un vide servant de référence, et l'autre contenant l'échantillon analysé. La dérivée de cette énergie par rapport à la température permet de calculer la capacité calorifique de l'échantillon. Le passage de la transition vitreuse des matériaux nécessite un apport d'énergie supplémentaire par rapport à la capsule de référence. Ce passage s'accompagne donc d'une variation  $\Delta C_p$  de la capacité calorifique.

Pour les polymères semi-cristallins, ils ont toujours un certain pourcentage de phases amorphes, et donc montrent un pic de  $T_g$  en D.S.C. La phase cristalline elle montre un pic de cristallisation (à  $T_c$ ) ou/et un pic de fusion (à  $T_f$ ). Couramment :  $T_g(K)=T_f(K)/1,5$ . On observera donc une de ces deux courbes :



Courbes DSC de polymères semi-cristallins

La fusion est une transition de premier ordre qui a lieu à une température relativement bien définie. Par contre, la cristallisation dépend de la cinétique d'arrangement des chaînes moléculaires.

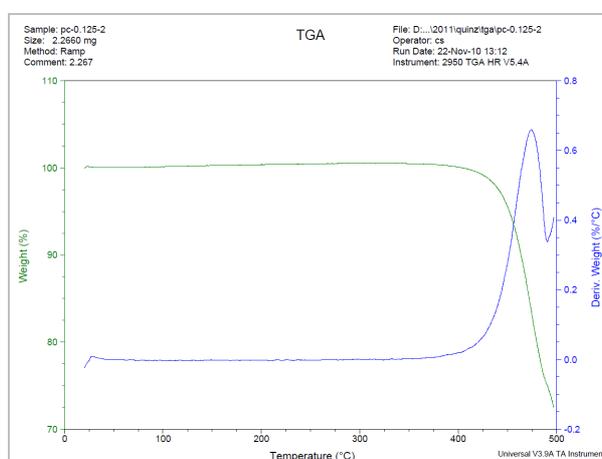
Au-dessus de la transition vitreuse, les polymères ont beaucoup de mobilité. Les macromolécules s'agitent et se tordent et ne restent jamais dans une même position longtemps. Lorsque le polymère atteindra une certaine température, les macromolécules auront suffisamment d'énergie pour s'agencer dans des dispositions très ordonnées, qu'on appelle " lamelles, qui donneront naissance aux sphérolites". Lorsque les polymères s'organiseront dans ces configurations de " lamelles ", ils dégageront de la chaleur. On obtient donc une chute de

chaleur, la température au point le plus bas de la courbe est d'habitude considérée pour être la température de cristallisation du polymère, ou  $T_c$ .

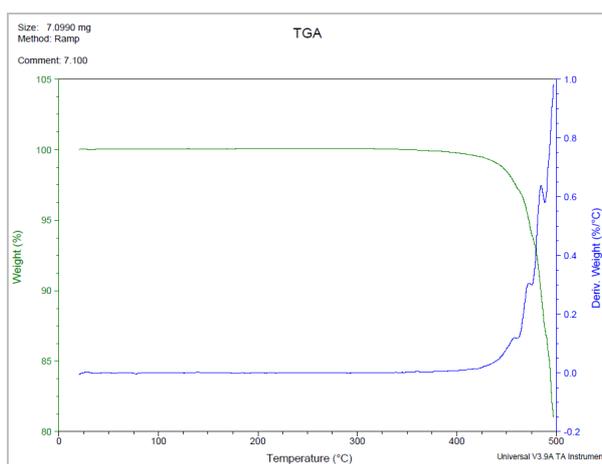
### b) Les Analyses Thermo-Gravimétrique (TGA)

L'analyse thermo gravimétrique consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. La perte de masse de l'échantillon correspond à la température de dégradation ( $T_d$ ). L'appareil est composé d'une enceinte étanche permettant de mettre sous atmosphère inerte l'échantillon, d'un [four](#) permettant de gérer la température, d'une microbalance, d'un [thermocouple](#) pour mesurer la température.

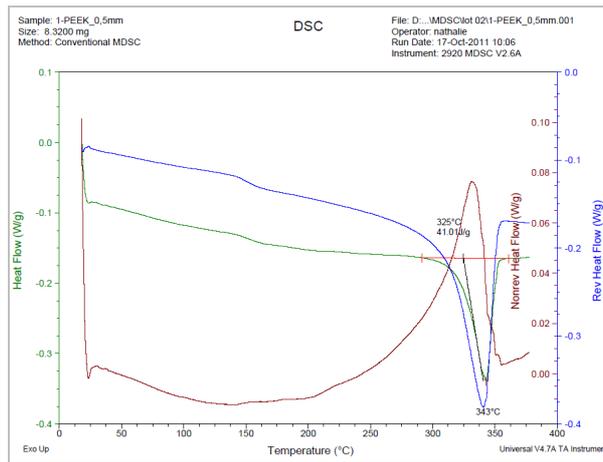
### 3.7 Exemple des spectres ATG, DSC des polymères



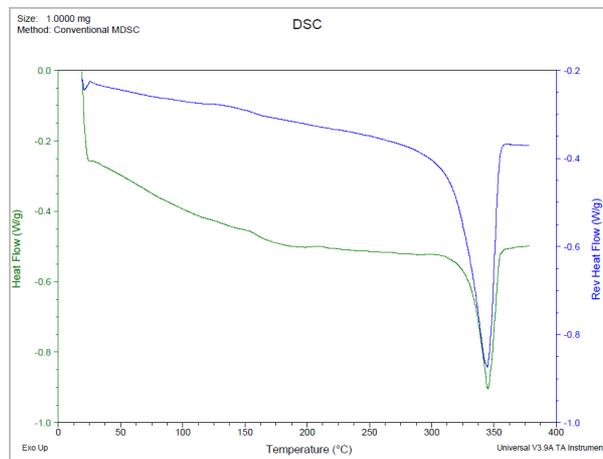
Analyse du film de PC d'épaisseur 0,125 mm par ATG. La vitesse de balayage est égale à 10°C/min



Analyse du PC du FOUP Entegris par ATG. La vitesse de balayage est égale à 10°C/min



Analyse du film de PEEK d'épaisseur 0,05 mm par DSC. La vitesse de balayage est égale à 5°C/min



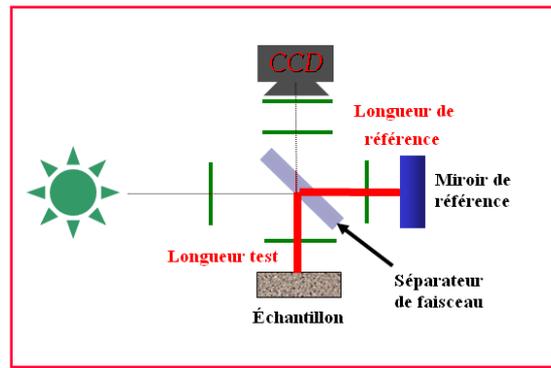
Analyse du PEEK du FOUP Entegris par DSC. La vitesse de balayage est égale à 5°C/min

### 3.8 Principe de la MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d'observation de la topographie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin pinceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d'obtenir des images avec un pouvoir séparateur souvent inférieur à 5 nm et une grande profondeur de champ.

### 3.9 Principe de la profilométrie optique

La profilométrie optique Wyko 3 est basée sur l'interférométrie, c'est-à-dire l'étude des franges d'interférences provenant de deux fronts d'onde de faisceaux lumineux issus d'une même source. Elle utilise pour cela un interféromètre, chargé de diviser un faisceau lumineux en deux et de recombiner ces faisceaux afin de créer des interférences. Voici typiquement comment fonctionne un interféromètre.



*Schéma de principe d'un interféromètre*

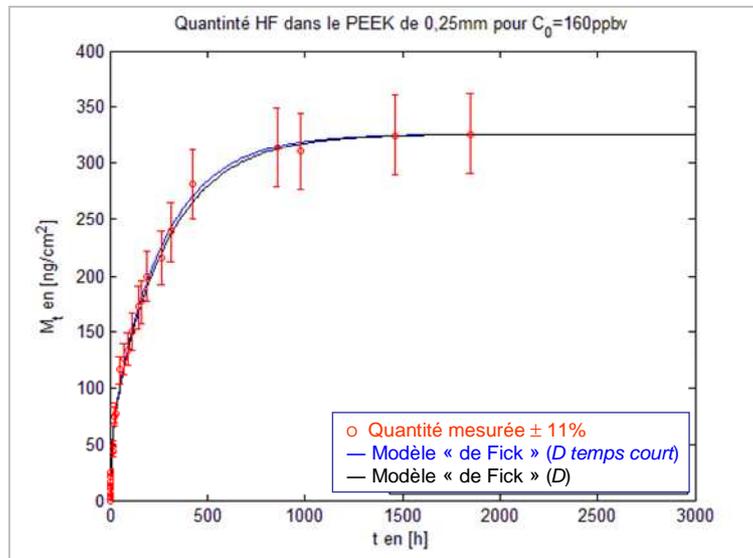
Il existe trois principaux types d'interféromètres, aux fonctionnements et grossissements différents ; l'interféromètre de Michelson, de Mirau et Linnik. Les caractéristiques de chacun des trois interféromètres sont les suivantes :

Interféromètre	Michelson	Mirau	Linnik
Grossissements	Faibles (1.5x, 2.5x, 5x)	Moyens (10x, 20x, 50x)	Forts (100x)
Champ de vision	Large	Moyen	Faible
Inconvénients	Cube séparateur de faisceau limite la distance de travail	Obturation centrale faible et donc limitée aux faisceaux	Cher, besoin d'objectifs couplés

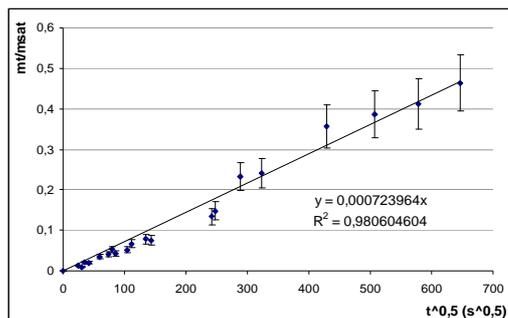
### 3.10 Détermination des coefficients de diffusion et de solubilité de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans les polymères constitutifs des FOUPs

#### a) Dans le cas de l'HF

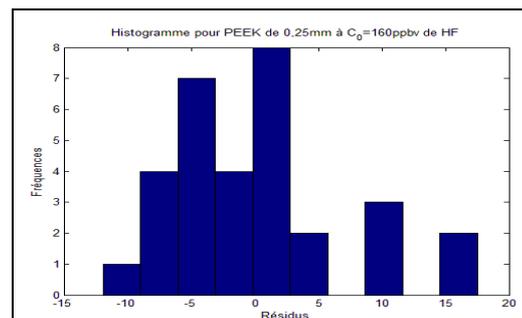
- PEEK 0,25 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{am}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

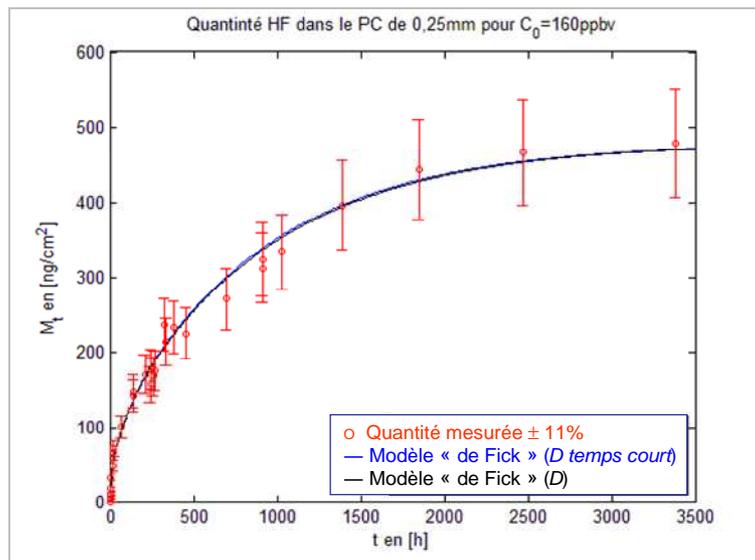


b)

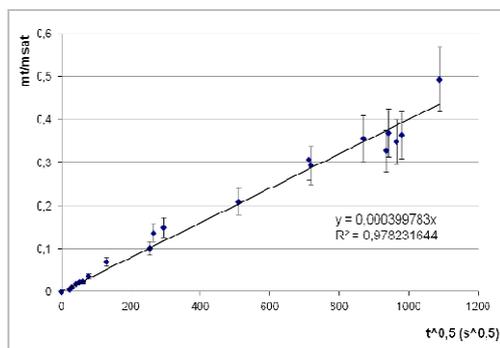
a) Quantité relative de l' HF à  $\sim 160$ ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,25mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,25mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv.

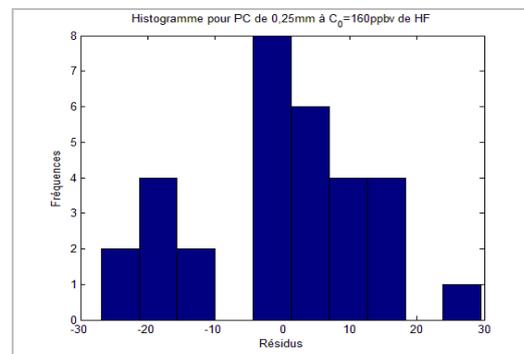
▪ PC 0,25 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

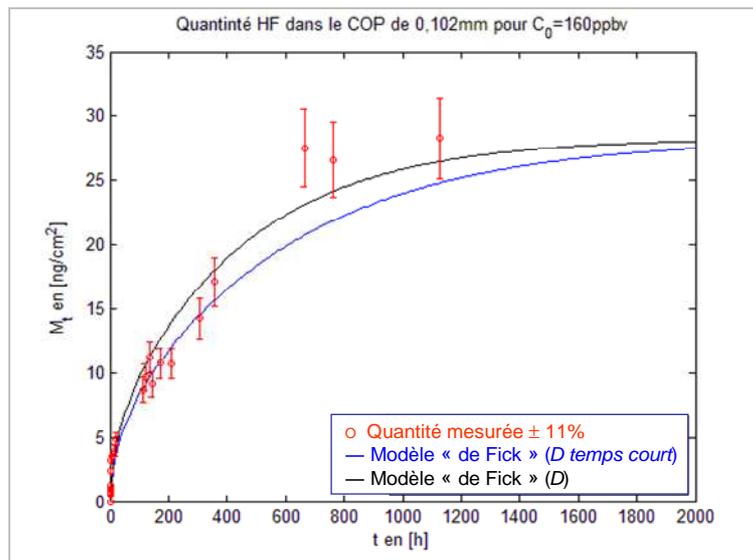


b)

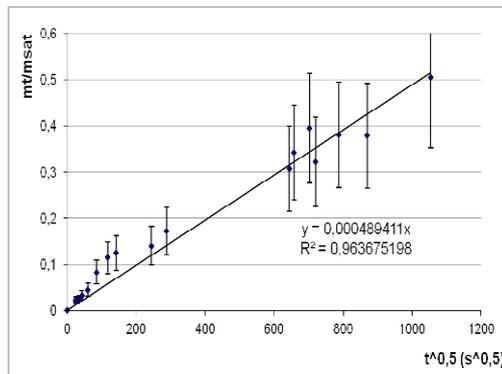
a) Quantité relative de l'HF à  $\sim 160$ ppbv dans le PC d'épaisseur 0,25mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,25mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv.

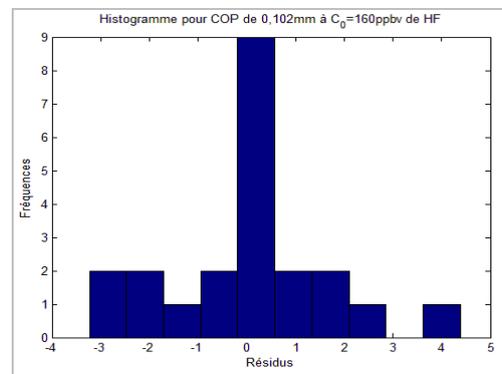
- COP 0,102 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de COP d'épaisseur 0,102 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; - - : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

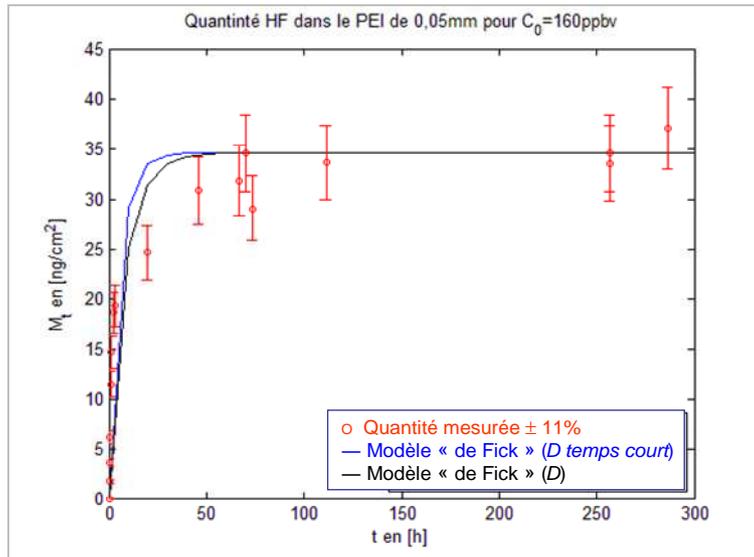


b)

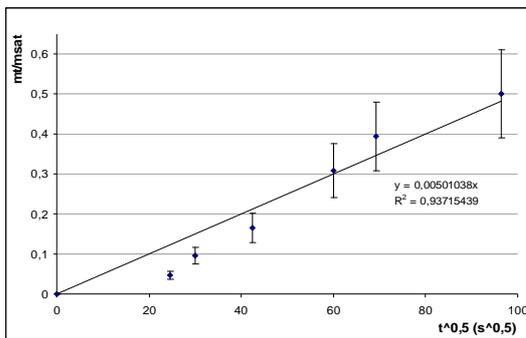
a) Quantité relative du HF à  $\sim 160$  ppbv dans le COP d'épaisseur 0,102mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le COP d'épaisseur 0,102mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv.

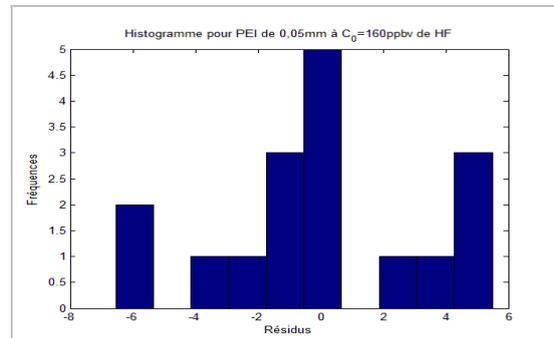
▪ PEI 0,05 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de le PEI d'épaisseur 0,05mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition ~ 160 ppbv à TA et  $P_{atm}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

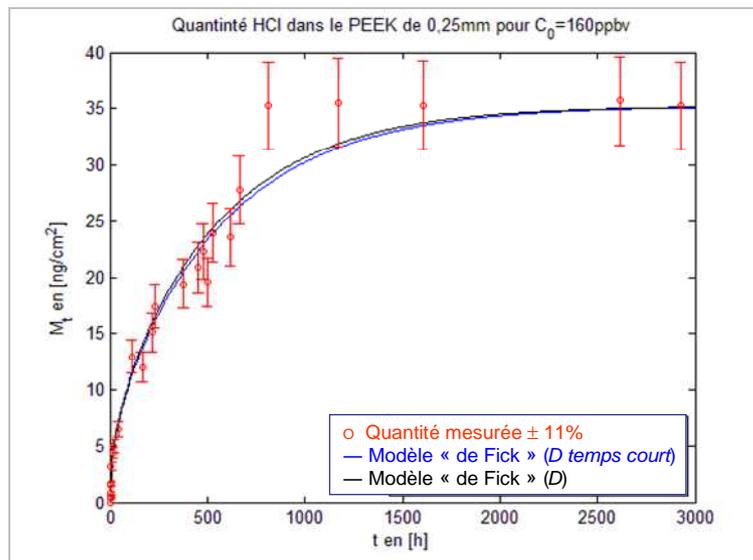


b)

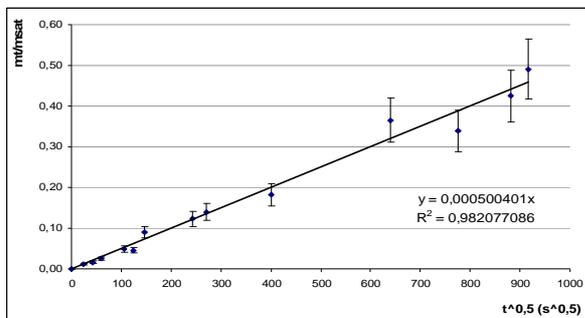
a) Quantité relative de l'HF à ~ 160ppbv dans le PEI d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEI d'épaisseur 0,05mm exposé au HF à ~ 160 ppbv

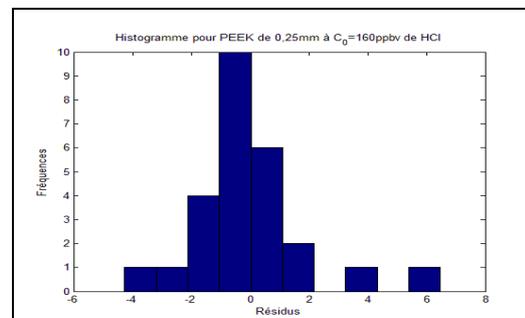
## b) Dans le cas de l'HCl

▪ PEEK 0,25 mm

Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{\text{atm}}$  : ○ : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

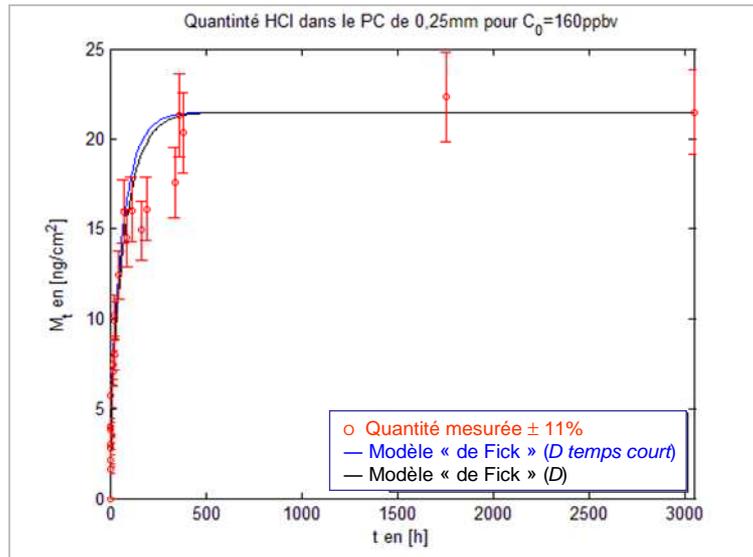


b)

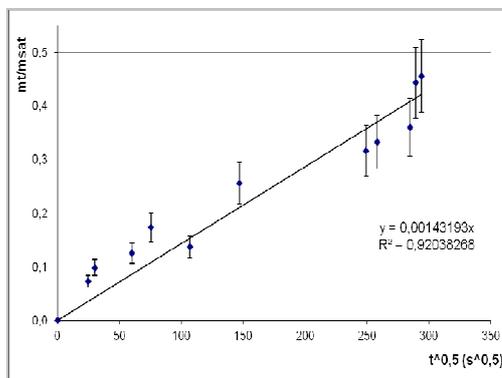
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160\text{ppbv}$  dans le PEEK d'épaisseur 0,25mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,25mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv.

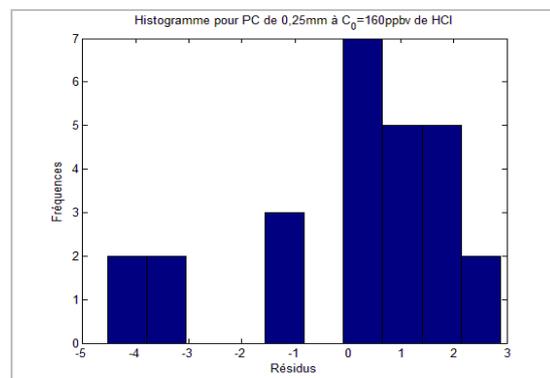
▪ PC 0,25 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,25 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$ :  $\circ$ : points expérimentaux ; —: courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; —: courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

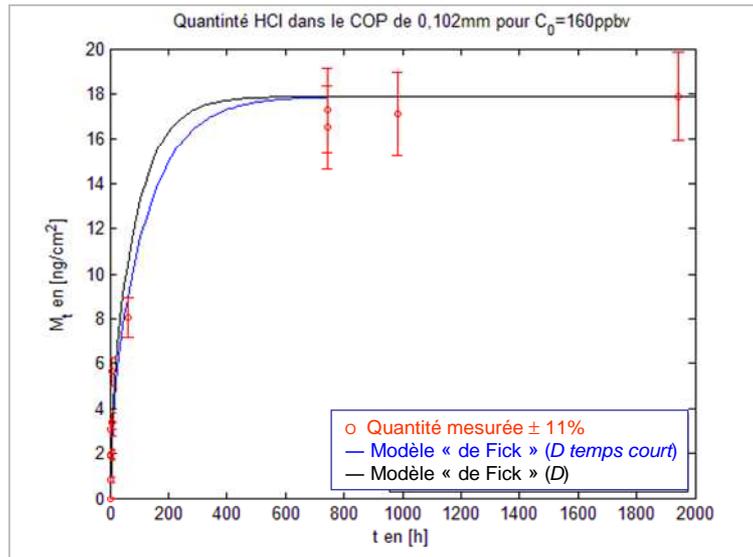


b)

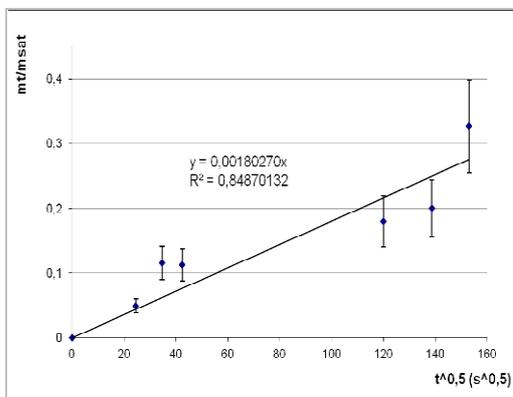
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$ ppbv dans le PC d'épaisseur 0,25mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,25mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv.

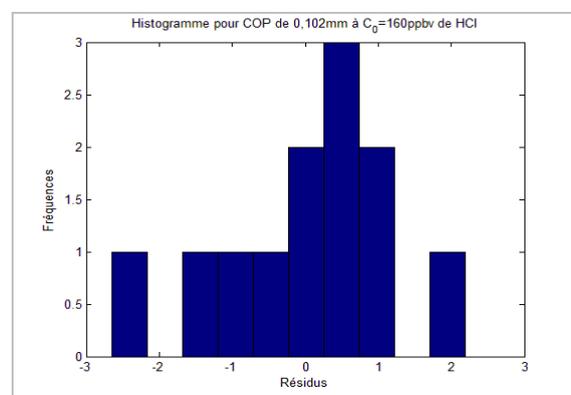
▪ COP 0,102 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de COP d'épaisseur 0,102 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

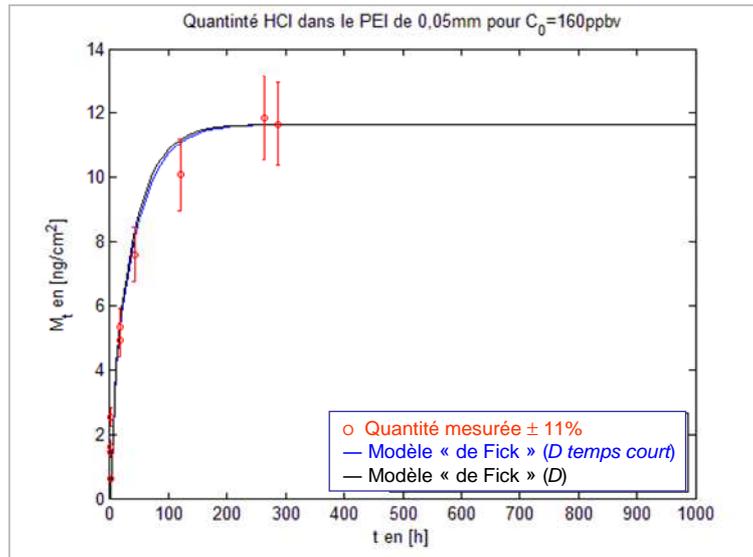


b)

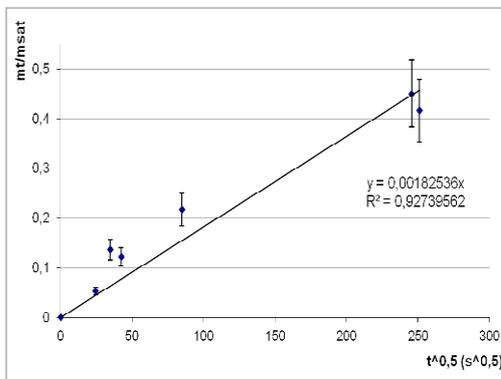
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$  ppbv dans le COP d'épaisseur 0,102 mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le COP d'épaisseur 0,102 mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv.

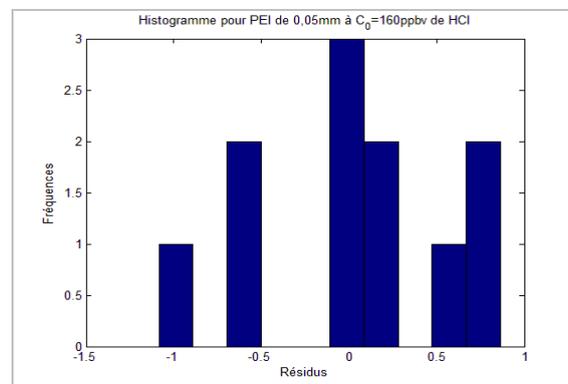
▪ PEI 0,05 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PEI d'épaisseur 0,05mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)



b)

a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$ ppbv dans le PEI d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEI d'épaisseur 0,05mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv

### 3.11 Calcul d'incertitude sur la détermination des coefficients de transport

#### a) Pour les coefficients de diffusion

Le coefficient de diffusion est approximé par la relation 3.43 :

$$Q = \frac{M_t}{M_\infty} = 4\sqrt{\frac{Dt}{\pi l^2}} \text{ pour des valeurs } \frac{M_t}{M_\infty} < 0,5$$

Nous pouvons tirer :

$$D = \left(\frac{M_t}{M_\infty}\right)^2 \frac{\pi l^2}{4t}$$

L'incertitude relative de D est déterminée à partir la relation suivante :

$$\frac{\Delta D}{D} = 2 \times \frac{\Delta M_t}{M_t} + 2 \times \frac{\Delta M_\infty}{M_\infty} + 2 \times \frac{\Delta l}{l} + \frac{\Delta t}{t}$$

L'incertitude sur le temps t est négligée.

Les incertitudes relatives (exprimées en%) du coefficient de diffusion de l'HF et de l'HCl dans les différents polymères sont regroupées dans le tableau suivant :

	$\frac{\Delta M_t}{M_t}$	$\frac{\Delta M_\infty}{M_\infty}$	$\frac{\Delta l}{l}$	$\frac{\Delta D}{D}$
PC 0,125 mm	11	11	4	52
PC 0,25 mm	11	11	3	50
PEEK 0,05 mm	11	11	10	64
PEEK 0,25 mm	11	11	3	50
COP 0,102 mm	11	11	28	100
PEI 0,05 mm	11	11	10	64

#### b) Pour les solubilités

L'incertitude sur la valeur de S est calculée à partir de la relation 3.50 :

$$S = \frac{V_\infty}{pV_{pol}} = \frac{M_\infty}{pV_{pol}M_{gaz}} \cdot 0,0224$$

Nous avons :

$$\frac{\Delta S}{S} = \frac{\Delta M_\infty}{M_\infty} + \frac{\Delta V_{pol}}{V_{pol}} + \frac{\Delta p}{p} + \frac{\Delta M_{gaz}}{M_{gaz}}$$

L'incertitude sur  $M_{gaz}$  est négligée. Les incertitudes de la solubilité de l'HF et de l'HCl dans les différents polymères obtenues sont présentées dans le tableau ci-après :

	$\frac{\Delta V_{pol}}{V_{pol}}$	$\frac{\Delta M_{\infty}}{M_{\infty}}$	$\frac{\Delta p}{p}$	$\frac{\Delta S}{S}$
PC 0,125 mm	4	11	5	20
PC 0,25 mm	3	11	5	19
PEEK 0,05 mm	10	11	5	26
PEEK 0,25 mm	3	11	5	19
COP 0,102 mm	28	11	5	44
PEI 0,05 mm	10	11	5	26

**c) Pour les perméabilités**

La perméabilité est déterminée par relation 3.7 :

$$P = DS$$

Donc :

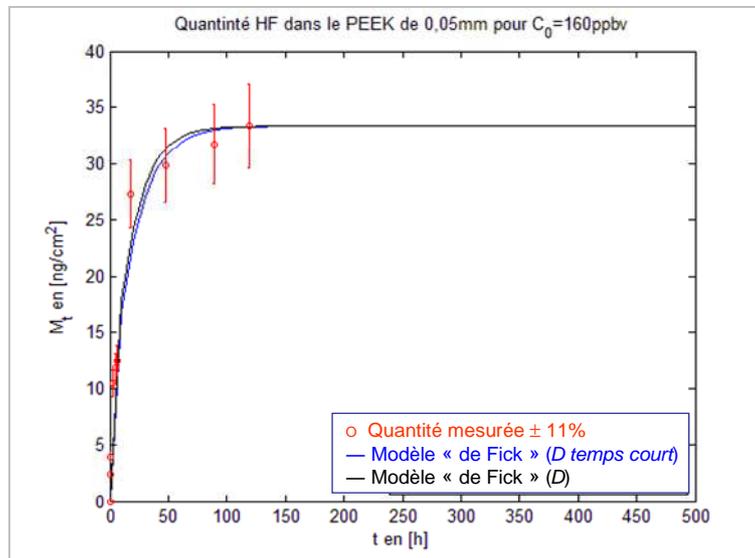
$$\frac{\Delta P}{P} = \frac{\Delta S}{S} + \frac{\Delta D}{D}$$

Le tableau suivant synthétise les incertitudes de la perméabilité de l'HF et de l'HCl dans les différents polymères :

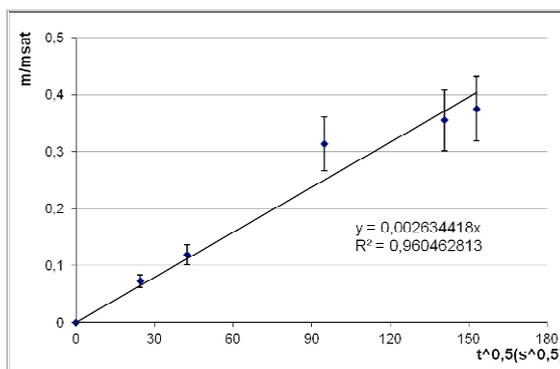
	$\frac{\Delta D}{D}$	$\frac{\Delta S}{S}$	$\frac{\Delta P}{P}$
PC 0,125 mm	52	20	72
PC 0,25 mm	50	19	69
PEEK 0,05 mm	64	26	90
PEEK 0,25 mm	50	19	69
COP 0,102 mm	100	44	144
PEI 0,05 mm	64	26	90

## 3.12 Sorption de l'HF et de l'HCl à 160 ppbv dans les PC et PEEK

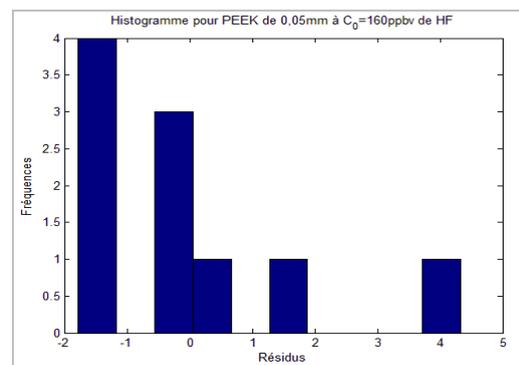
## a) Dans le cas de l'HF

▪ PEEK 0,05 mm

Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,05 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

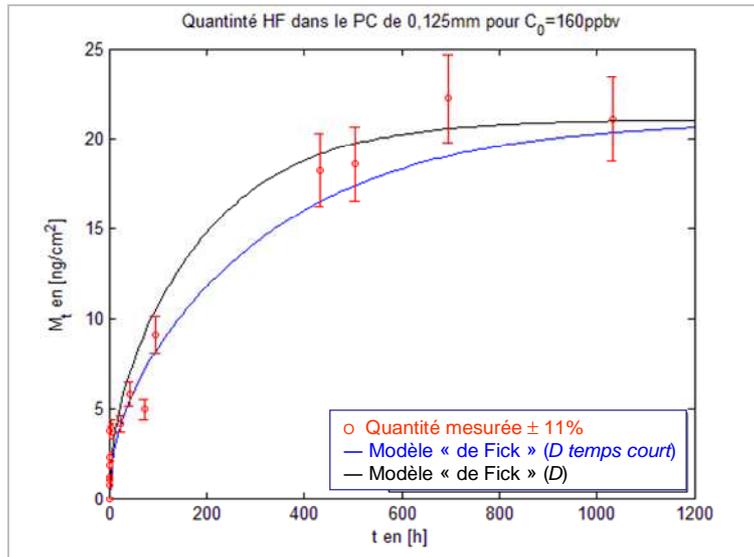


b)

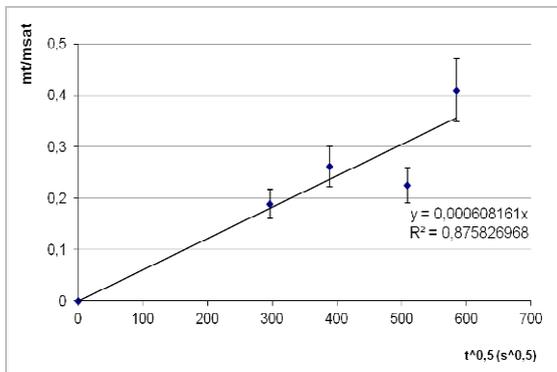
a) Quantité relative de l'HF à  $\sim 160$ ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,05mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv.

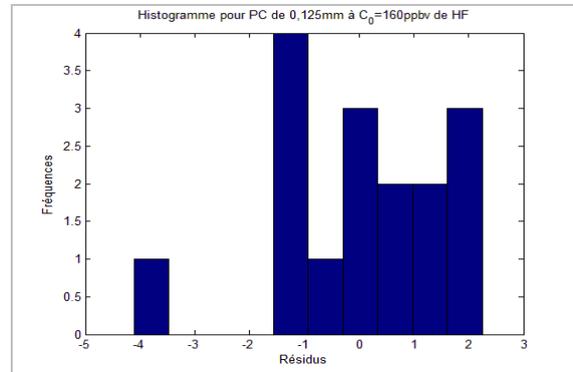
▪ PC 0,125 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$ : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

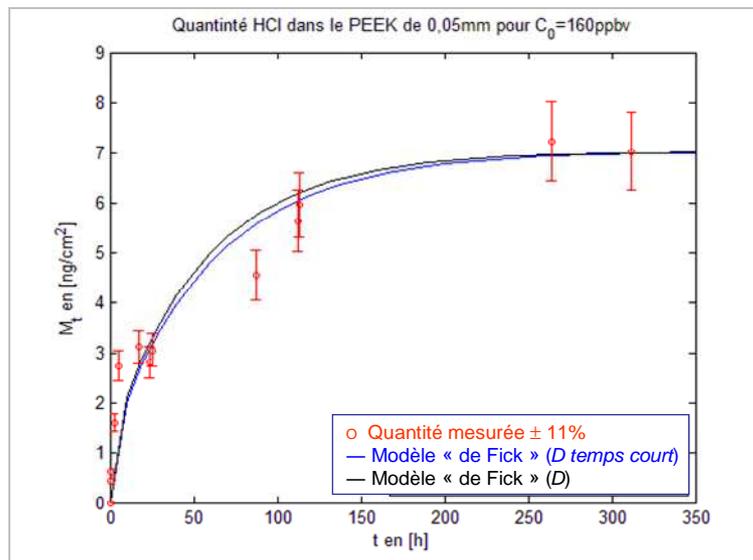


b)

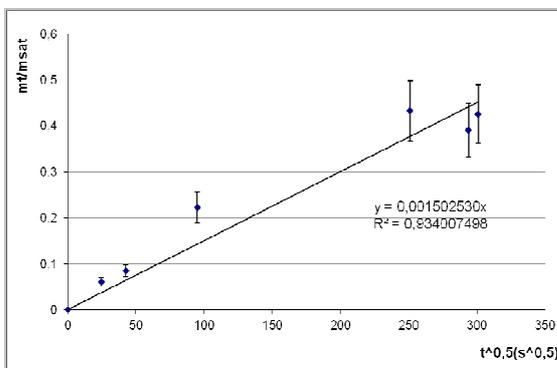
a) Quantité relative de l'HF à  $\sim 160\text{ppbv}$  dans le PC d'épaisseur 0,125mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,125mm exposé au HF à  $\sim 160$  ppbv.

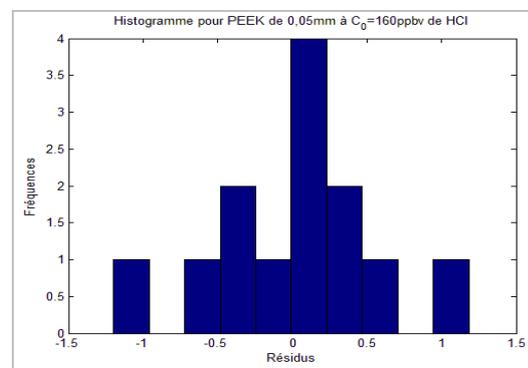
## b) Dans le cas de l'HCl

▪ PEEK 0,05 mm

Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,05 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

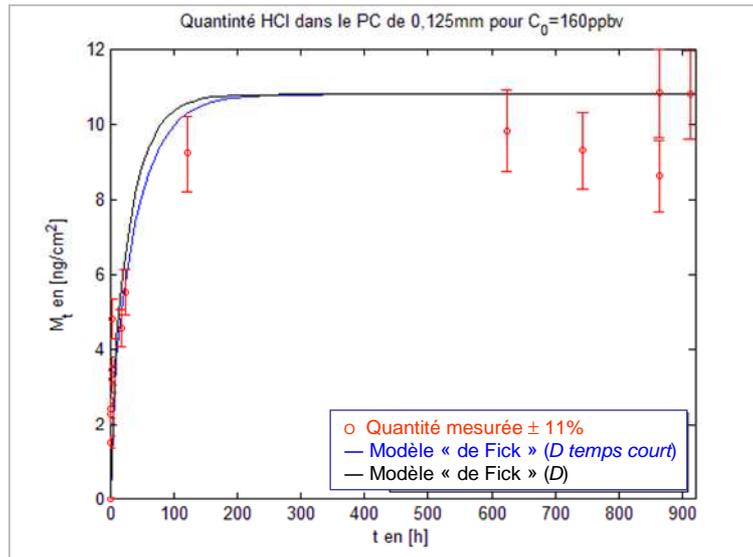


b)

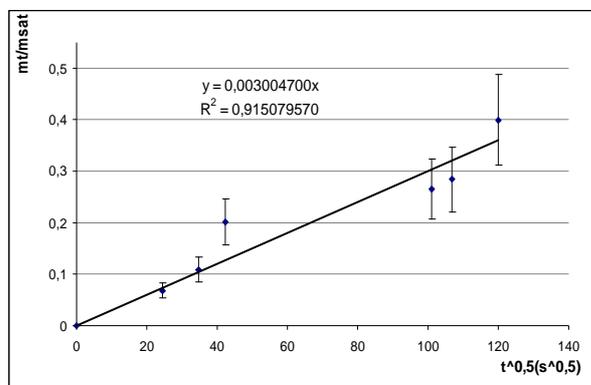
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$  ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,05mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv.

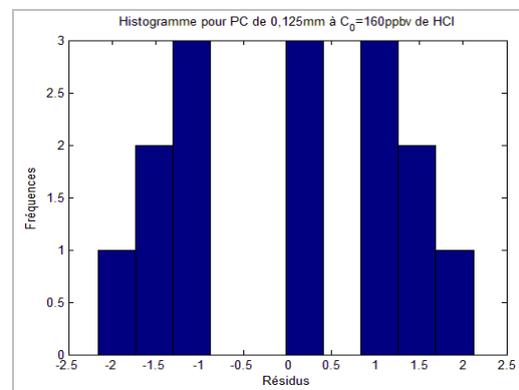
▪ PC 0,125 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 160$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)



b)

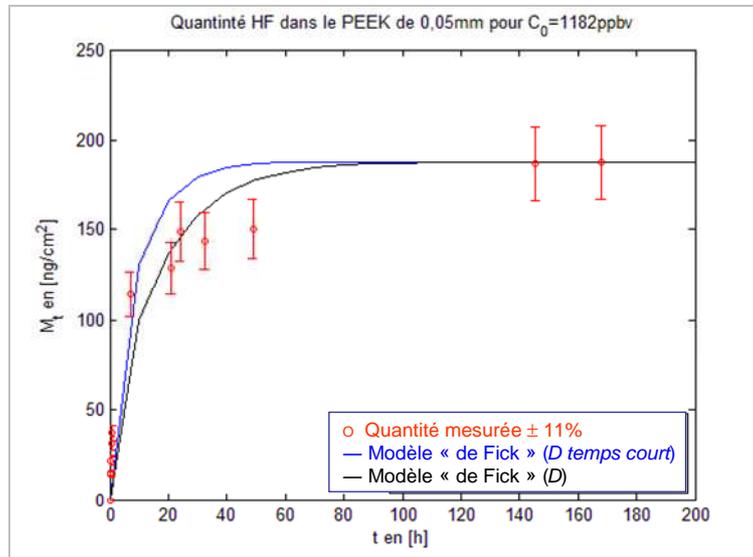
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 160$ ppbv dans le PC d'épaisseur 0,125mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,125mm exposé au HCl à  $\sim 160$  ppbv.

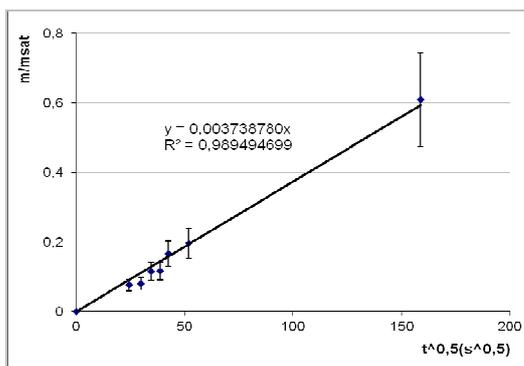
### 3.13 Etude de la sorption des acides dans les polymères en fonction de leur concentration dans l'air

#### a) Dans le cas de l'HF pour une concentration d'exposition à 1182 ppbv

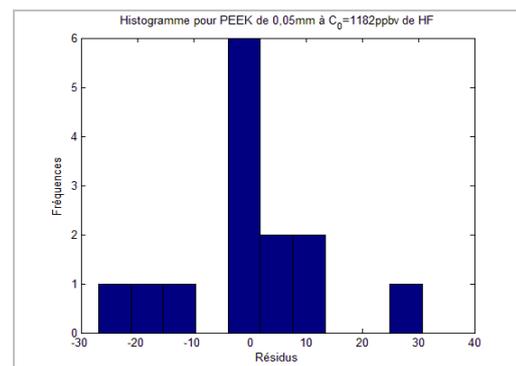
- PEEK 0,05 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,05 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 1182$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  : o : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

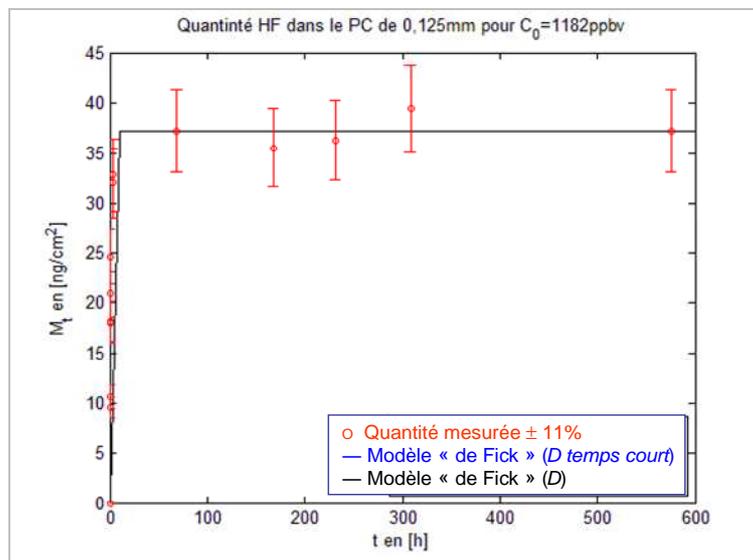


b)

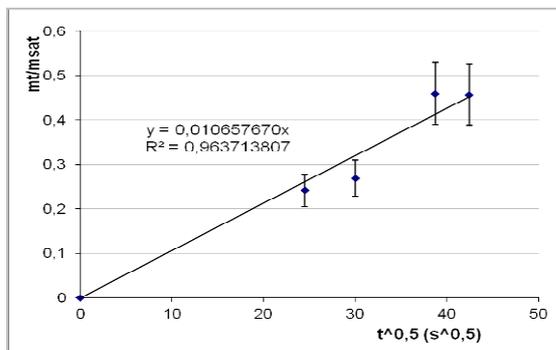
a) Quantité relative de l'HF à  $\sim 1182$  ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,05mm exposé au HF à  $\sim 1182$  ppbv.

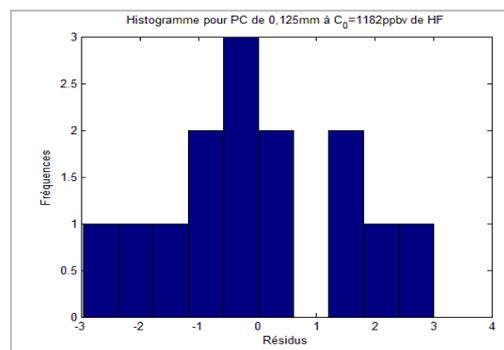
▪ PC 0,125 mm



Evolution de la quantité d'HF sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 1182$  ppbv à TA et  $P_{am}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le  $D$  déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)



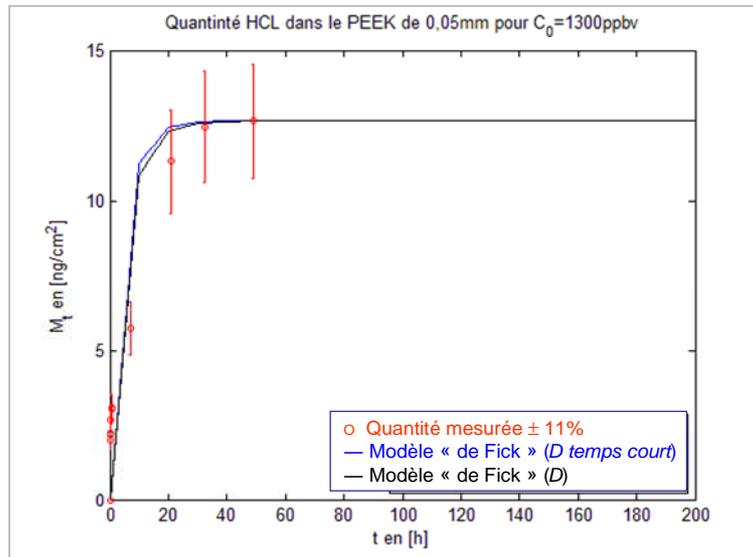
b)

a) Quantité relative de l'HF à  $\sim 1182$  ppbv dans le PC d'épaisseur 0,125mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

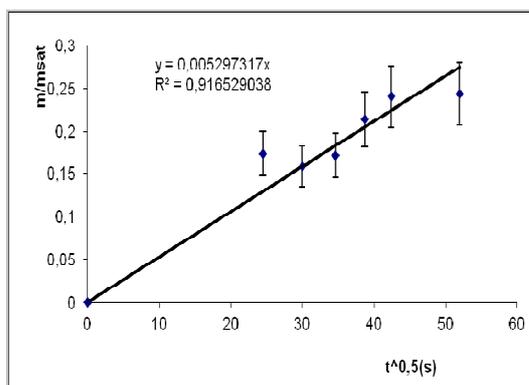
b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,125mm exposé au HF à  $\sim 1182$  ppbv.

**b) Dans le cas de l'HCl pour une concentration d'exposition à 1300 ppbv**

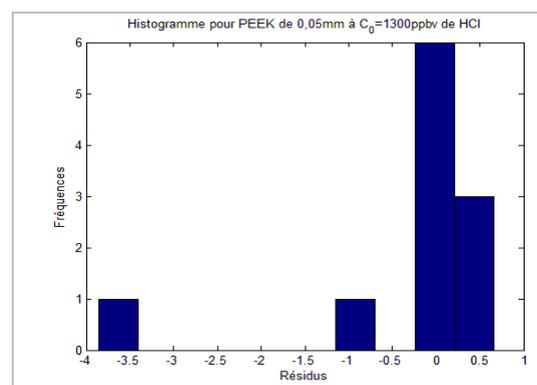
▪ PEEK 0,05 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PEEK d'épaisseur 0,05 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 1300$  ppbv à TA et  $P_{atm}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)

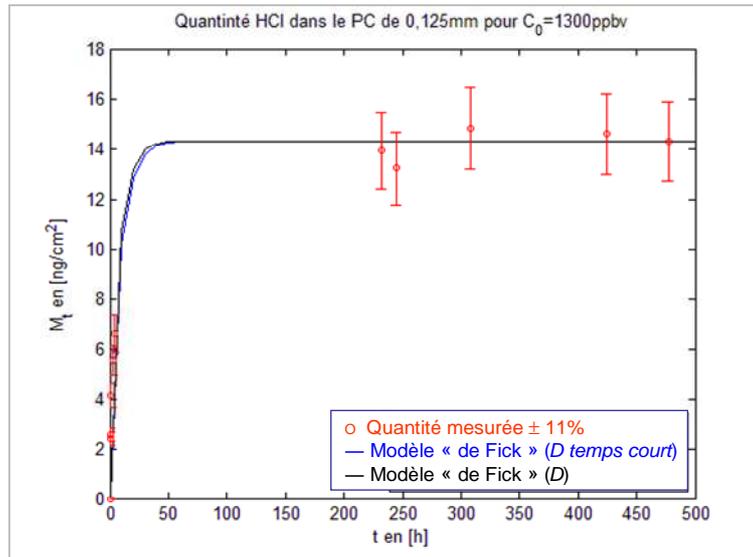


b)

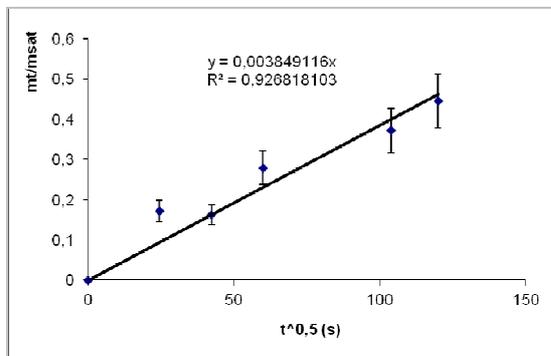
a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 1300$  ppbv dans le PEEK d'épaisseur 0,05mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PEEK d'épaisseur 0,05mm exposé au HCl à  $\sim 1300$  ppbv.

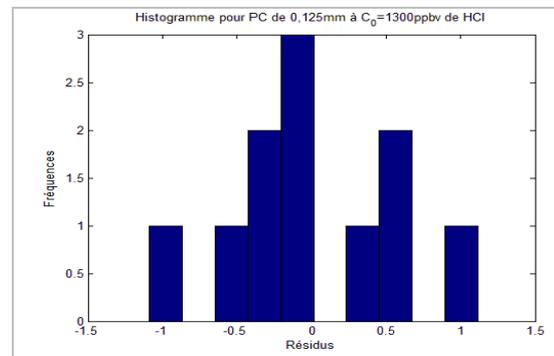
▪ PC 0,125 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition  $\sim 1300$  ppbv à TA et  $P_{am}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)



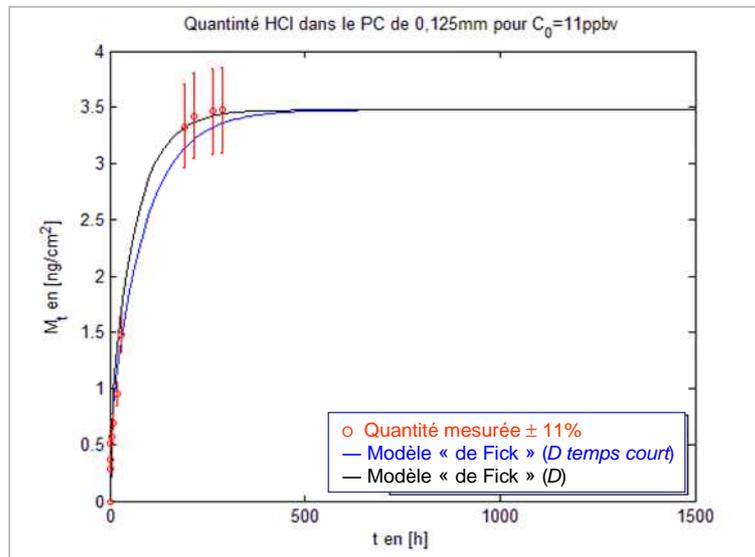
b)

a) Quantité relative de l'HCl à  $\sim 1300$  ppbv dans le PC d'épaisseur 0,125mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

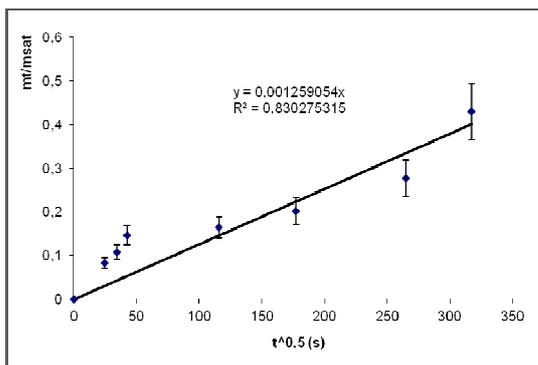
b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,125mm exposé au HCl à  $\sim 1300$  ppbv.

c) Dans le cas de l'HCl pour une concentration d'exposition à 11 ppbv

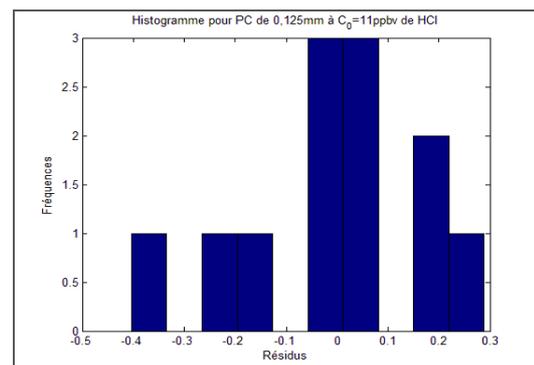
▪ PC 0,125 mm



Evolution de la quantité d'HCl sorbée par les films de PC d'épaisseur 0,125 mm en fonction du temps d'exposition, pour une concentration d'exposition ~ 11 ppbv à TA et  $P_{am}$  :  $\circ$  : points expérimentaux ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D temps court ; — : courbe théorique du modèle de Fick tracée avec le D déterminé par optimisation mathématique utilisant Matlab



a)



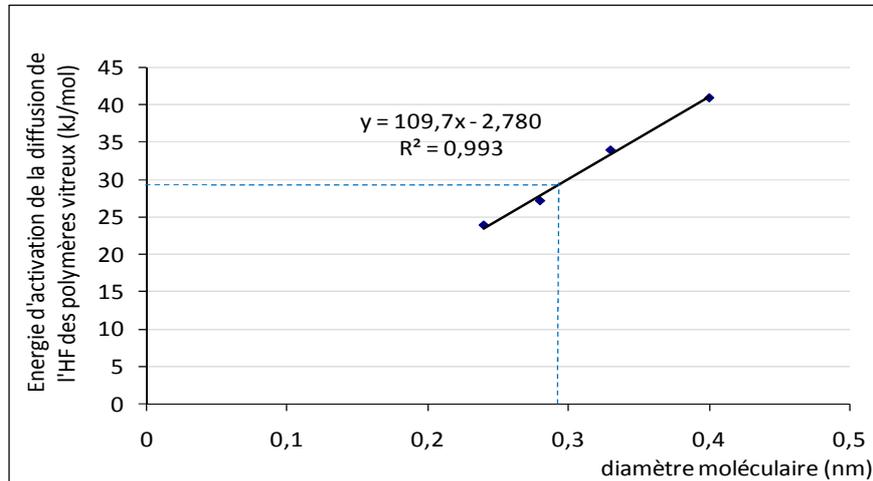
b)

a) Quantité relative de l'HCl à ~ 11 ppbv dans le PC d'épaisseur 0,125mm en fonction de la racine carrée du temps d'exposition.

b) Histogramme des résidus simulés pour le PC d'épaisseur 0,125mm exposé au HCl à ~ 11 ppbv.

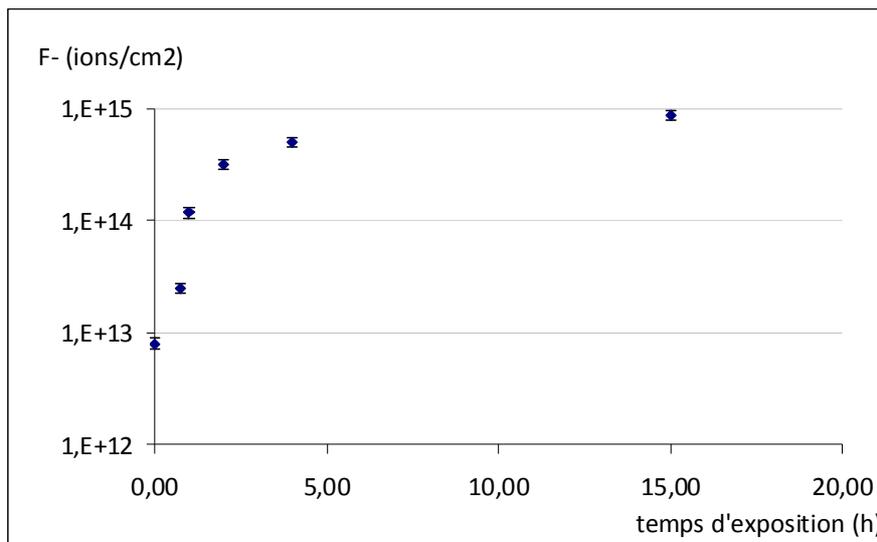
## Annexes du chapitre 4

4.1 Energie d'activation de la diffusion d'une molécule HF dans un polymère vitreux en fonction du diamètre moléculaire des gaz (cas du HF,  $d = 0,29$  nm) [8, 21-24, cf. bibliographie du chapitre 4]

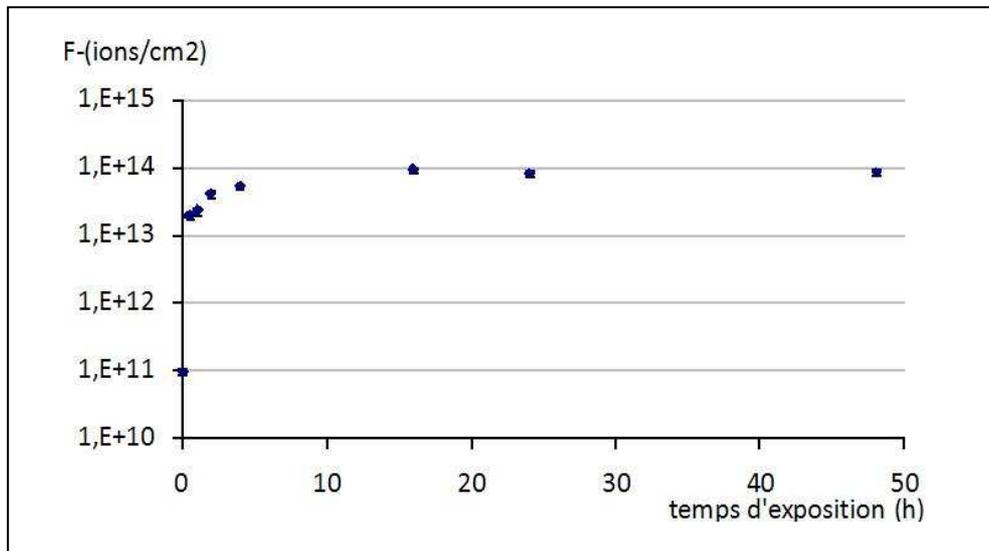


4.2 Cinétique de dépôt de l'HF sur les plaques Al et Si à une concentration constante en HF

a) Cinétique de dépôt de l'HF à 270 ppbv, RH 45% sur une plaque Al [9, cf. bibliographie du chapitre 4]



***b) Cinétique de dépôt de l'HF à 50 ppbv, RH 40% sur la plaque Si, établie dans la cadre de ces travaux de thèse***



## Annexe du chapitre 5

### 5.1 Présentation du logiciel Comsol Multiphysics

Fondée en 1986 et développée par la société Comsol, le logiciel Comsol Multiphysics est baptisé FEMLab. C'est un outil qui permet la résolution d'EDP (Equations aux Dérivées Partielles) par la méthode des éléments finis. Il possède une base de données d'équations aux dérivées prêtes à l'utilisation, permettant de modéliser différents phénomènes physiques. Il permet également de coupler différentes EDP, de manière à décrire des phénomènes multiphysiques, particulièrement dépendants. Comsol possède des algorithmes (solveurs génériques intégrés) très puissants (pouvant résoudre jusqu'à 10 millions de degré de liberté) qui permettent d'entrer manuellement des EDP spécifiques. De plus, les données du logiciel sont accessibles depuis Matlab, ce qui permet la réalisation de scripts.

### 5.2 Formulation variationnelle et conditions du switch Dirichlet - Neumann

Le logiciel Comsol multiphysics utilise la méthode des éléments finis qui est la méthode numérique de référence pour le calcul des solutions de problèmes aux limites. Le principe de la méthode est directement issu de l'approche variationnelle.

Afin de résoudre notre problème (contamination/dégazage/nettoyage du FOUP) avec Comsol, nous écrivons la formulation variationnelle. Nous présentons ici le cas du phénomène de contamination. Les cas du nettoyage étant traité de manière identique. Le principe est de multiplier les équations d'équilibre respectivement en phase gazeuse et dans le matériau, par une fonction test respectivement  $\phi$  et  $\psi$  puis de les intégrer respectivement sur  $\Omega_s$ ,  $\Omega_g$ . Nous avons :

$$\begin{cases} \int_{\Omega_s} \frac{\partial C^s}{\partial t} \phi dV = \int_{\Omega_s} \nabla \cdot (\underline{\underline{D}}_s \nabla C^s) \phi dV \\ \int_{\Omega_g} \frac{\partial C^g}{\partial t} \psi dV = \int_{\Omega_g} \nabla \cdot (\underline{\underline{D}}_g \nabla C^g) \psi dV \end{cases} \quad (1)$$

En utilisant la formule de Green nous obtenons la formulation variationnelle suivante :

$$\begin{cases} \int_{\Omega_s} \frac{\partial C^s}{\partial t} \phi dV = - \int_{\Omega_s} \underline{\underline{D}}_s \nabla C^s \cdot \nabla \phi dV + \int_{\partial\Omega_s} \underline{\underline{D}}_s \nabla C^s \cdot \mathbf{n} \phi dS \\ \int_{\Omega_g} \frac{\partial C^g}{\partial t} \psi dV = - \int_{\Omega_g} \underline{\underline{D}}_g \nabla C^g \cdot \nabla \psi dV + \int_{\partial\Omega_g} \underline{\underline{D}}_g \nabla C^g \cdot \mathbf{n} \psi dS \end{cases} \quad (2)$$

Une fois la formulation variationnelle établie, nous introduisons ensuite la discrétisation en éléments finis et temporels.

L'équation (2) décrit les conditions de Neumann classiques et les conditions de Dirichlet classiques qui sont comme suit :

$$\begin{cases} \int_{\Omega_s} \frac{\partial C^s}{\partial t} \phi dV = - \int_{\Omega_s} \underline{\underline{D}}_s \nabla C^s \cdot \nabla \phi dV \\ \int_{\Omega_g} \frac{\partial C^g}{\partial t} \psi dV = - \int_{\Omega_g} \underline{\underline{D}}_g \nabla C^g \cdot \nabla \psi dV \end{cases} \quad (3)$$

Dans notre cas d'étude, l'objectif est de simuler différents scénarios de contamination. Chaque scénario se compose de différentes phases : contamination, attente, décontamination... C'est pourquoi, nous développons les conditions de Switch Dirichlet-Neumann en introduisant un facteur  $\lambda$  dans l'équation (2) pour obtenir :

$$\begin{cases} \int_{\Omega_s} \frac{\partial C^s}{\partial t} \phi dV = - \int_{\Omega_s} \underline{\underline{D}}_s \nabla C^s \cdot \nabla \phi dV + \int_{\partial\Omega_s} \underline{\underline{D}}_s \nabla C^s \cdot \mathbf{n} \phi dS \\ \int_{\Omega_g} \frac{\partial C^g}{\partial t} \psi dV = - \int_{\Omega_g} \underline{\underline{D}}_g \nabla C^g \cdot \nabla \psi dV + \lambda \int_{\partial\Omega_g} \underline{\underline{D}}_g \nabla C^g \cdot \mathbf{n} \psi dS \end{cases} \quad (4)$$

Le facteur  $\lambda$  sert à passer de la condition de Dirichlet à la condition de Neumann dans la phase gazeuse  $\Omega_g$  et dans le polymère  $\Omega_s$ . Si  $\lambda = 1$ , nous avons la condition de Dirichlet, si  $\lambda = 0$ , nous avons la condition Neumann.

Sur la plaque  $\Gamma_D$ , nous développons les conditions de Switch Dirichlet-Neumann suivant :

$$-n(-\underline{\underline{D}}_g \nabla C^g) = k_c [C_0 H(t - \varepsilon) - C^g] \quad (5)$$

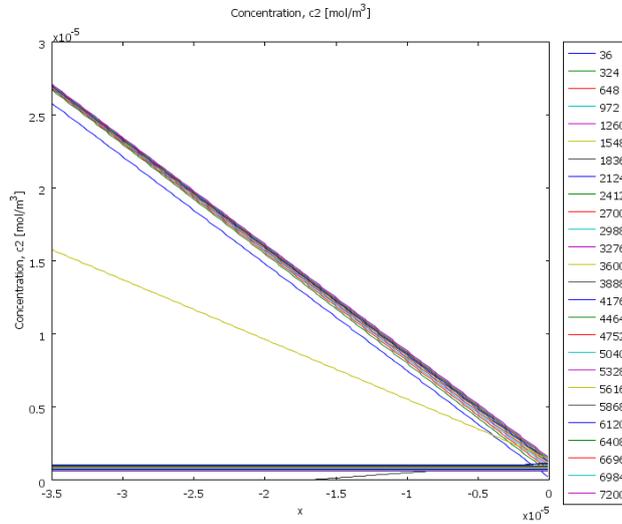
$k_c$  sert à passer des conditions de Dirichlet aux conditions de Neumann. Nous avons :

- si  $k_c \gg 1$ , nous avons donc la condition aux limites de Dirichlet :  $C_0 H(t - \varepsilon) \approx C^g$ . Cette condition est utilisée pour modéliser le dégazage de plaque.
- si  $k_c = 0$ , nous avons donc automatiquement la condition aux limites de Neumann :  $-n(-\underline{\underline{D}}_g \nabla C^g) = 0$ . Cette condition est utilisée dans le cas où la plaque ne dégaze plus, nous la considérons comme neutre.

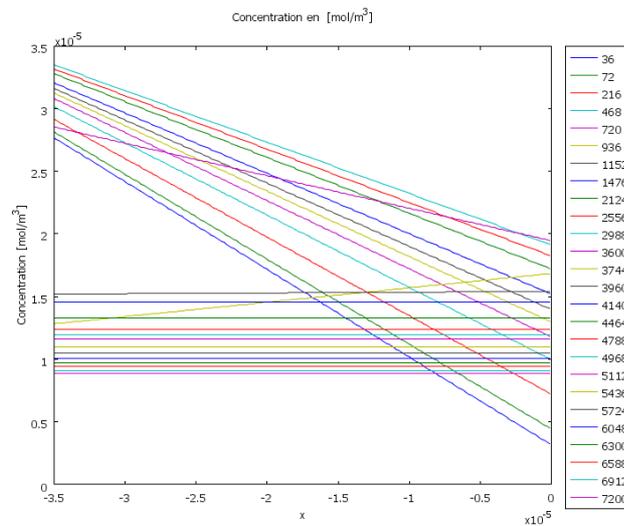
Une solution alternative pour simuler différentes phases d'un scénario serait de diviser un scénario par différentes simulations et d'utiliser les résultats de la simulation précédente pour lancer la suivante.

### 5.3 Gradient de la concentration en HF dans la phase gazeuse pour différents temps de stockage des plaques durant un événement de contamination courte (2 h)

#### a) Membrane en PEEK

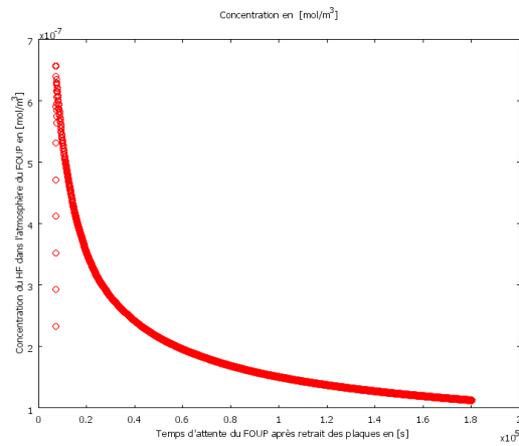


#### b) Membrane en PC

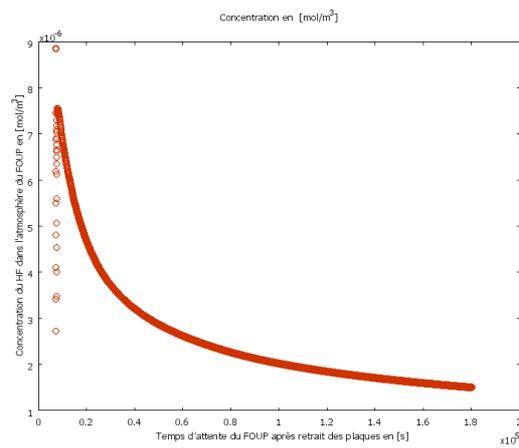


## 5.4 Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques pour un événement de contamination courte

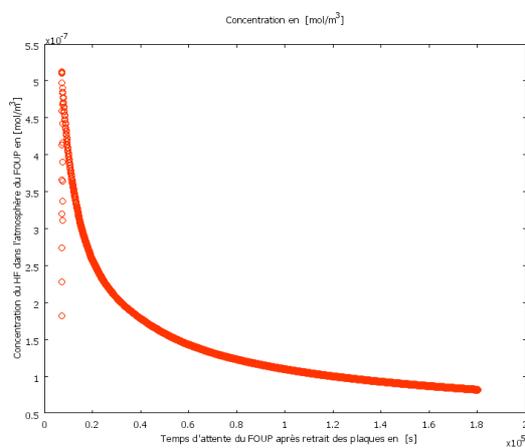
### a) Membrane en PEEK



### b) Membrane en PC

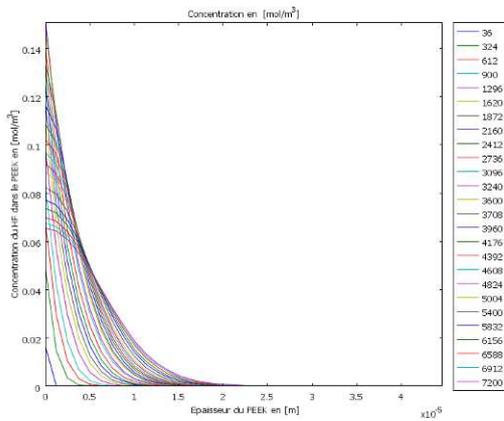


### c) Membrane en PEI

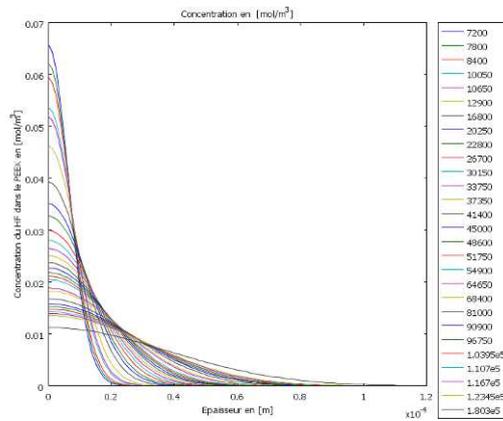


5.5 Profil de concentration en HF dans le polymère lors des différentes étapes : contamination courte, ouverture du FOUP, suivi pendant 48 h d'attente

**a) Membrane en PEEK**

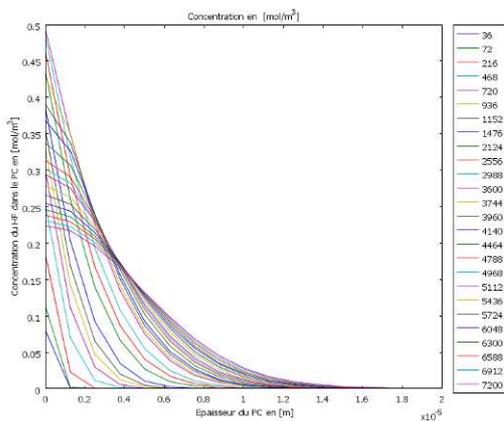


Contamination de 2 h

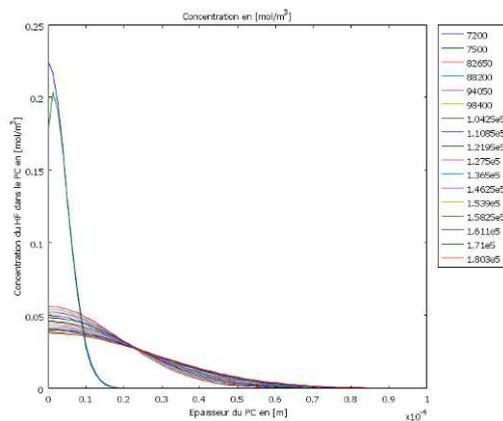


Suivi pendant 48 h après ouverture du FOUP

**b) Membrane en PC**

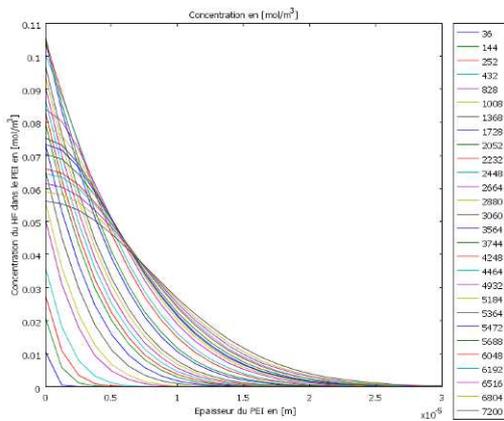


Contamination de 2 h

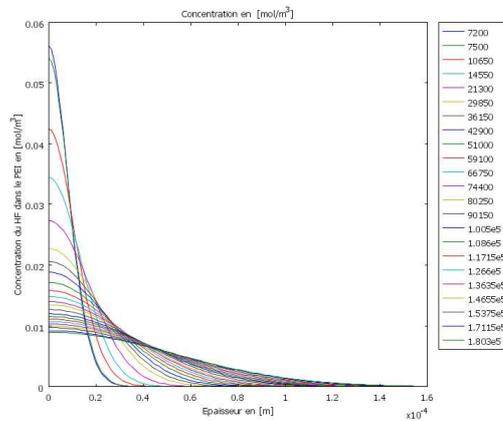


Suivi pendant 48 h après ouverture du FOUP

**c) Membrane en PEI**

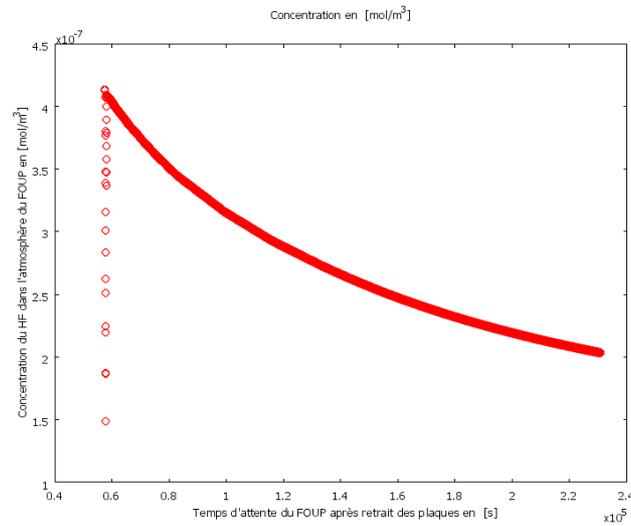


Contamination de 2 h

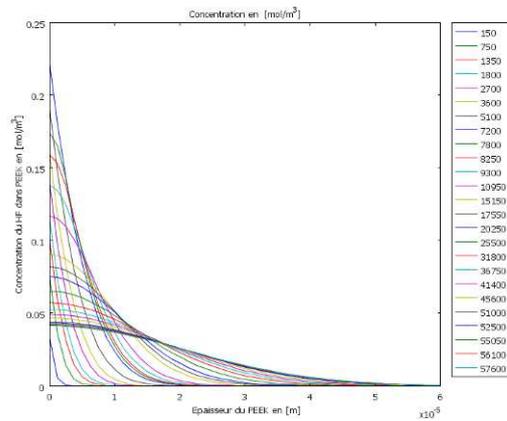


Suivi pendant 48 h après ouverture du FOUP

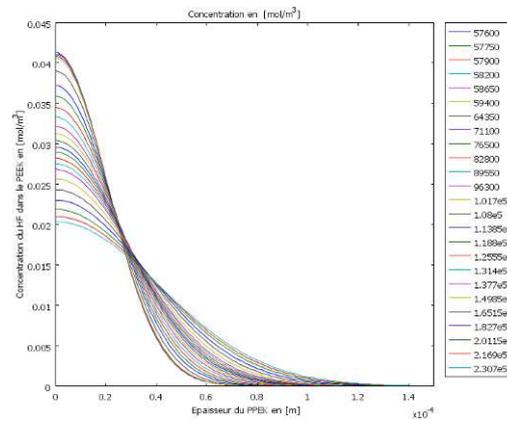
### 5.6 Concentration en HF dans la phase gazeuse en fonction du temps d'attente après retrait des plaques, pour la membrane en PEEK – événement de contamination longue



### 5.7 Profil de concentration en HF dans le polymère de la membrane en PEEK lors des différentes étapes : contamination longue, ouverture du FOUP, attente



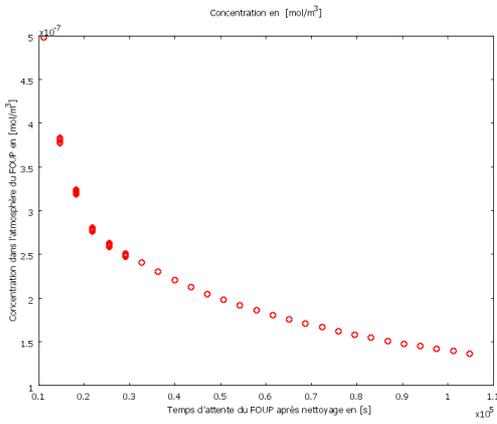
Contamination de 16 h



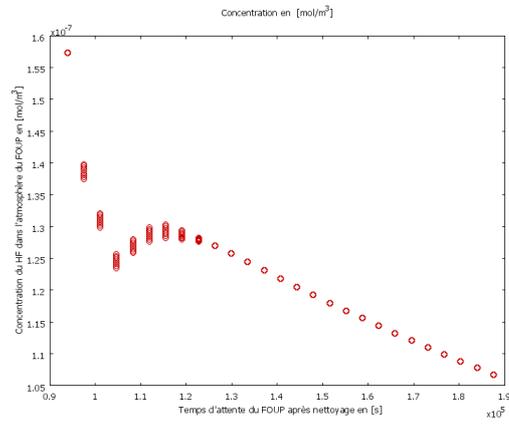
Suivi pendant 48 h après ouverture du FOUP

### 5.8 Impact du temps d'attente après retrait des plaques sur la concentration dans l'air - Scénario de contamination courte et nettoyage par une purge à 22°C

**a) pour la membrane en PEEK**

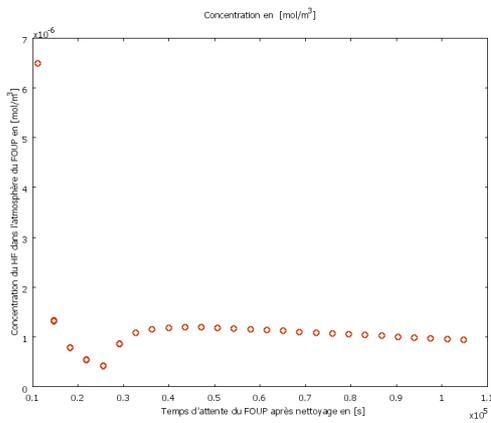


1h d'attente

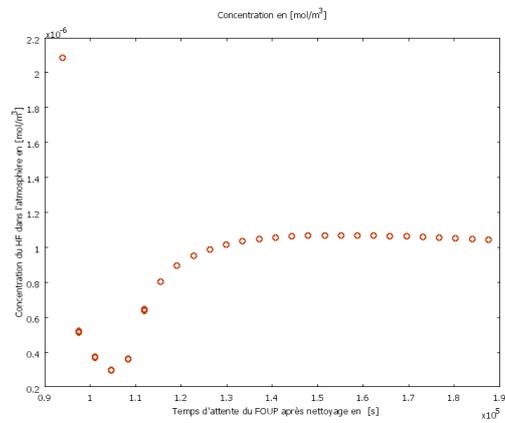


24h d'attente

**b) pour la membrane en PC**



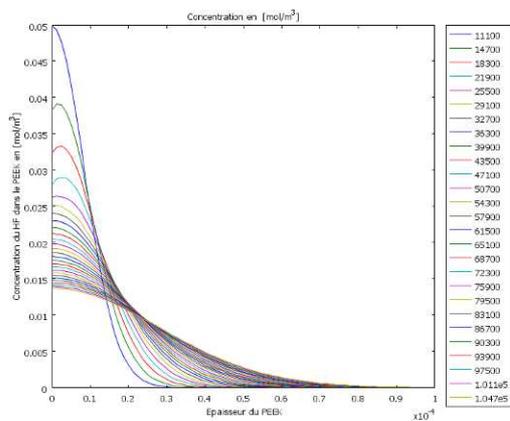
1h d'attente



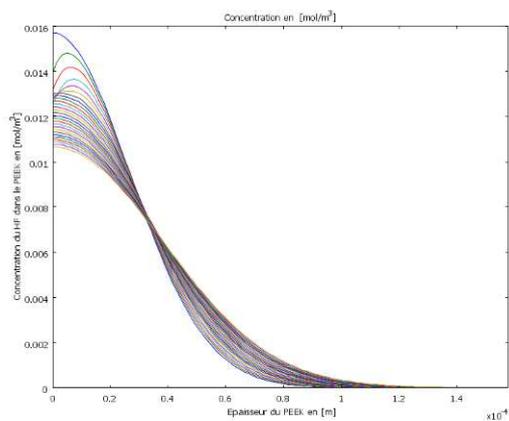
24h d'attente

### 5.9 Impact du temps d'attente du FOUP après retrait des plaques sur le profil de concentration en HF pour le cas du scénarios de contamination courte et nettoyage par une purge à 22°C

#### a) pour la membrane en PEEK

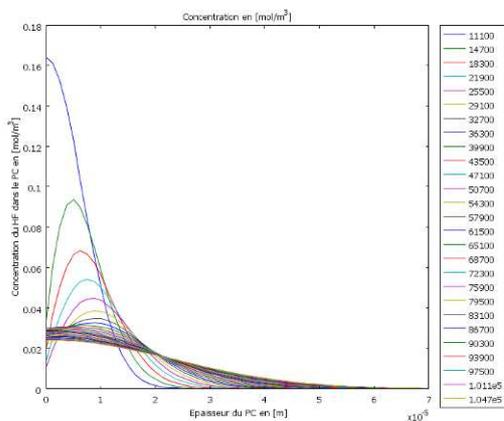


1h d'attente

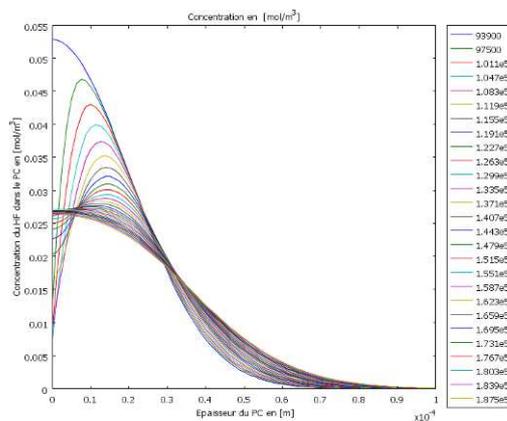


24h d'attente

#### b) pour la membrane en PC



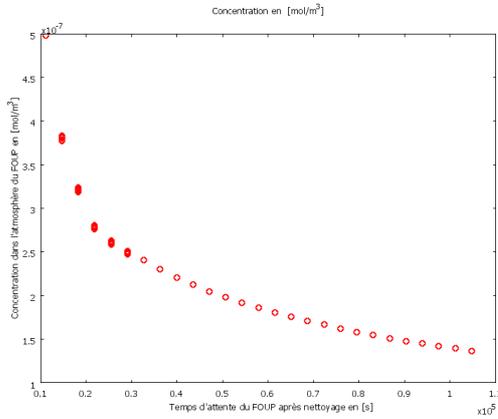
1h d'attente



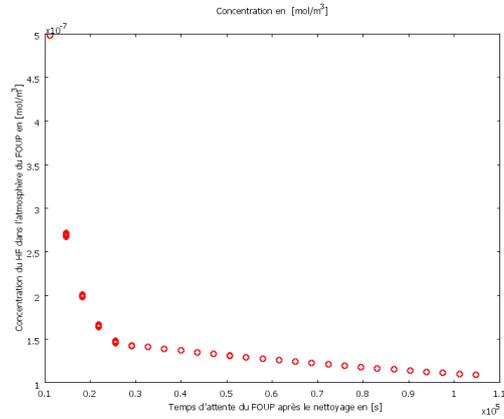
24h d'attente

5.10 Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 1 h d'attente

a) pour la membrane en PEEK

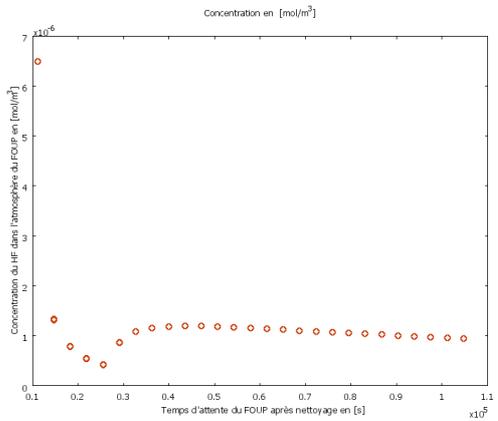


4 h de purge à 22°C

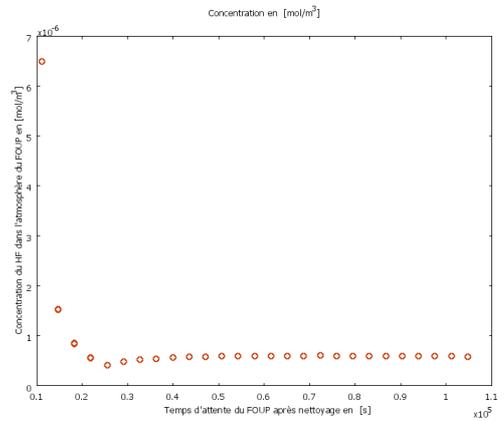


4 h de purge à 70°C

b) pour la membrane en PC



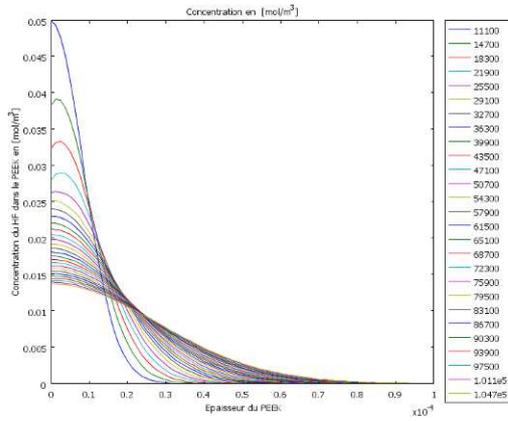
4 h de purge à 22°C



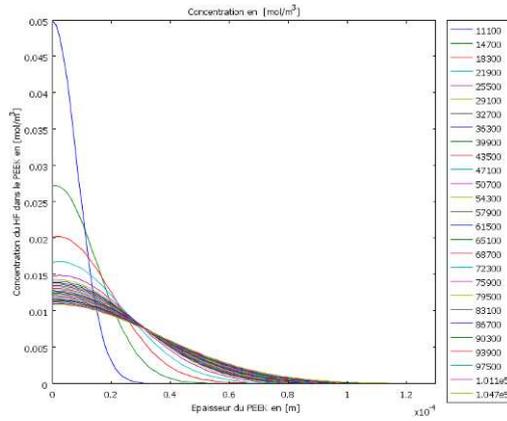
4 h de purge à 70°C

### 5.11 Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le polymère dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 1 h d'attente

#### a) pour la membrane en PEEK

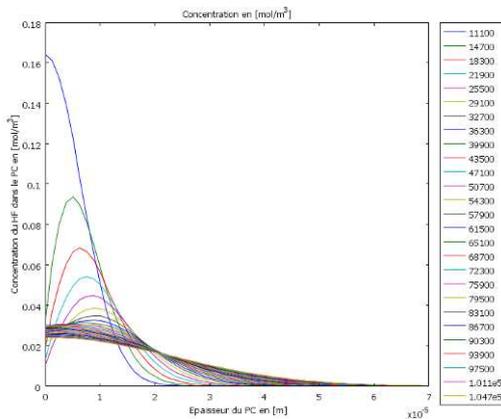


4 h de purge à 22°C

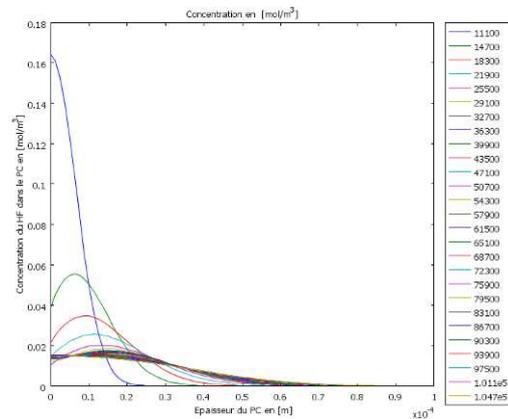


4 h de purge à 70°C

#### b) pour la membrane en PC



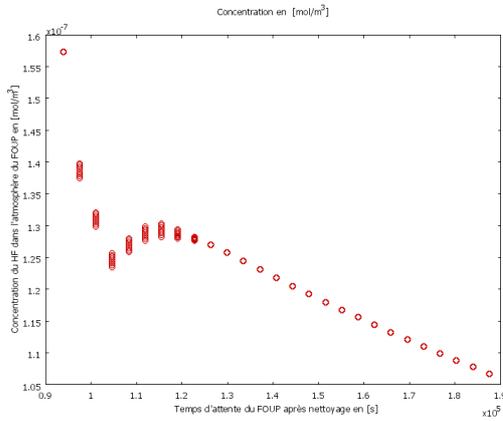
4 h de purge à 22°C



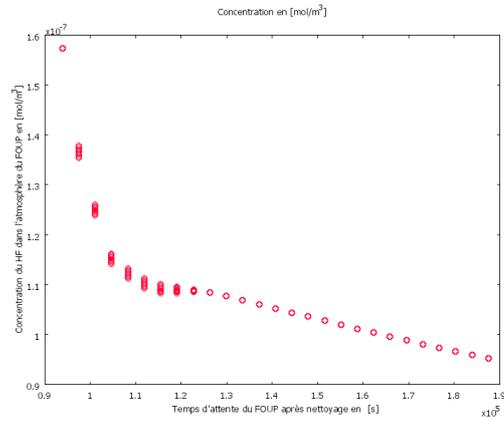
4 h de purge à 70°C

### 5.12 Effet de la température de l'étape de nettoyage sur la concentration en HF dans l'air dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 24 h d'attente

#### a) pour la membrane en PEEK

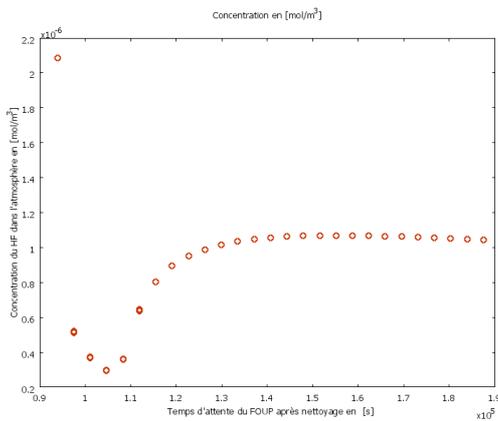


4 h de purge à 22°C

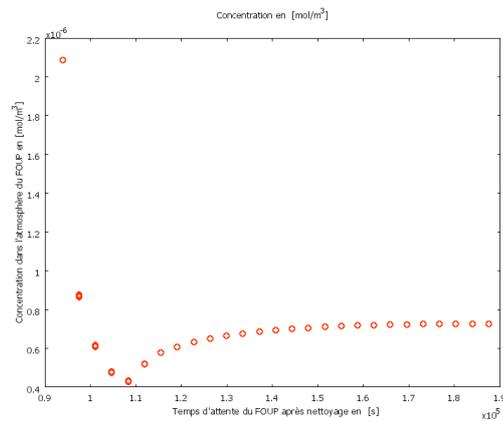


4 h de purge à 70°C

#### b) pour la membrane en PC



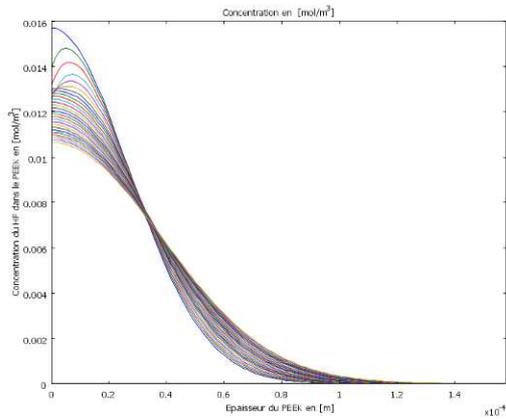
4 h de purge à 22°C



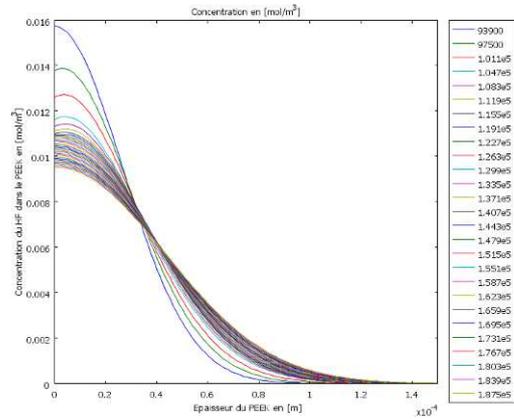
4 h de purge à 70°C

### 5.13 Effet de la température de l'étape de nettoyage sur les profils de la concentration en HF dans le polymère dans le cas du scénario de contamination courte et nettoyage après 24 h d'attente

#### a) pour la membrane en PEEK

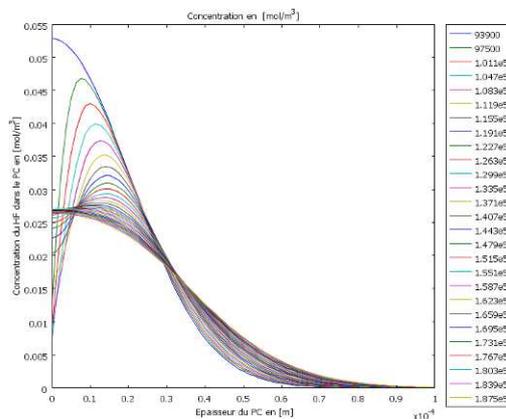


4 h de purge à 22°C

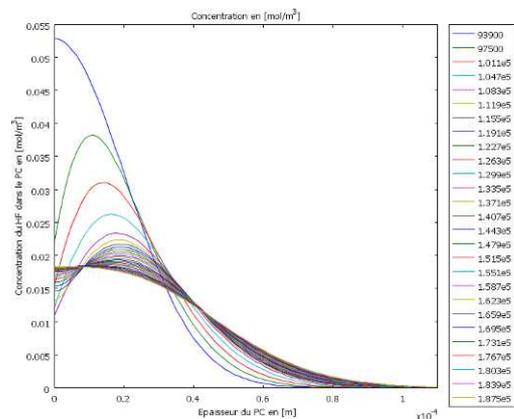


4 h de purge à 70°C

#### b) pour la membrane en PC



4 h de purge à 22°C



4 h de purge à 70°C





TITRE : Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique

Résumé :

Dans l'industrie des semi-conducteurs, les plaques de silicium sont stockées dans des containers, appelés FOUPs (Front Opening Unified Pod) conçus à base de matériaux polymères (PC, PEEK, COP, PEI). De tels matériaux sont capables de sorber des contaminants moléculaires volatils et de les relarguer ultérieurement en présence de plaques, entraînant de la défektivité. Cette thèse a pour but d'apporter une meilleure connaissance et compréhension de la contamination et décontamination moléculaire des FOUPs au travers de quatre axes d'étude :

- La détermination de la nature, des sources et des niveaux des contaminants moléculaires des FOUPs. Les acides HF et HCl, ont été détectés au ppbv – ppmv, et apparaissent comme les contaminants critiques.
- L'étude des mécanismes de sorption et dégazage de HF et HCl gazeux dans les polymères. Ils ont été caractérisés par l'établissement, pour la première fois, des coefficients de solubilité ( $\sim 10^{-1} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) et de diffusion ( $\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) dans les conditions industrielles (22°C, 40% RH, 1 atm).
- L'évaluation expérimentale de l'efficacité du nettoyage des FOUPs par différentes méthodes de décontamination (AUD, DMS, APR) à partir de FOUPs volontairement contaminés en HF. La mise sous vide à 70°C permet de décontaminer partiellement le FOUP du contaminant piégé dans le volume du polymère tandis que le nettoyage humide ou la mise sous vide à froid ne peuvent enlever que la contamination de proche surface du FOUP.
- L'établissement d'un modèle de contamination des polymères du FOUP, basé sur les lois de Fick et de Henry et utilisant les coefficients de solubilité et diffusion établis. Ce modèle a été proposé et implémenté sur Comsol Multiphysics. Pour la première fois, le comportement dynamique du contaminant dans l'atmosphère et dans les matériaux du FOUP au cours de différents événements de contamination et de décontamination du FOUP a été déterminé par simulation numérique. Ainsi, les profondeurs de diffusion de la contamination dans les polymères ont été évaluées (de quelques dizaine à centaines de  $\mu\text{m}$  48 h après un événement de contamination) ou encore l'efficacité de décontamination de méthodes de nettoyage a pu être estimée.

Mots clés : FOUP, polymère, HF, HCl, contamination moléculaire croisée, simulation numérique.

---

TITLE: Characterization and simulation of the molecular contamination and decontamination of plastic containers (FOUPs) in microelectronics industry

Abstract:

In the microelectronics industry, the silicon substrates (wafers) are stored in containers, named FOUP (Front Opening Unified Pod) made in polymers (PC, PEEK, COP, PEI). Such materials are able to sorb the volatile molecular contaminants and subsequently outgas these ones in presence of wafers, leading then to defectivity. This thesis aims to provide a better knowledge and comprehension of FOUP molecular contamination and cleaning, in focusing on four areas:

- The determination of the nature, sources and levels of FOUP molecular contaminants. The HF and HCl acids, have been detected in ppbv – ppmv range, and appear as some critical contaminants.
- The study of the sorption and outgassing mechanisms of HF and HCl gaseous in polymers. They have been characterized by the establishment, for the first time, of the solubility ( $\sim 10^{-1} \text{ m}^3(\text{STP}) \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ ) and diffusion coefficients ( $\sim 10^{-15} \text{ m}^2/\text{s}$ ) in industrial conditions (22°C, 40% RH, 1 atm).
- The cleaning efficiency of different FOUP decontamination methods (AUD, APR, DMS) has been experimentally evaluated from intentionally contaminated FOUPs with HF. The vacuum at 70°C enables to partially decontaminate the contaminants trapped in polymer volume whereas the wet cleaning or the vacuum at ambient temperature can remove only contaminants on the near-surface of the FOUP materials.
- The implementation of a model of FOUP polymer contamination, based on Fick and Henry laws and using the established solubility and diffusion coefficients. This model has been proposed and implemented on Comsol Multiphysics. For the first time, the dynamic behaviour of contaminant in the atmosphere and in the FOUP's materials during different contamination and decontamination events has been determined by numerical simulation. Thus the diffusion depth of the contaminant in polymeric materials has been evaluated (few tens to hundreds of  $\mu\text{m}$  48 h after one contamination event) and also the decontamination efficiency of cleaning methods has been able to be predicted.

Key words: FOUP, polymer, HF, HCl, cross molecular contamination, numerical simulation.