



HAL
open science

Mises en œuvre de procédés de nettoyages en milieu aqueux de surfaces rugueuses d'alumine et étude de l'adhésion de particules sur ces surfaces

Séverine Blanc

► **To cite this version:**

Séverine Blanc. Mises en œuvre de procédés de nettoyages en milieu aqueux de surfaces rugueuses d'alumine et étude de l'adhésion de particules sur ces surfaces. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Claude Bernard - Lyon I, 2005. Français. NNT: . tel-00715201

HAL Id: tel-00715201

<https://theses.hal.science/tel-00715201>

Submitted on 6 Jul 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THESE

présentée

devant l'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD – LYON 1

pour l'obtention

du DIPLOME DE DOCTORAT

(arrêté du 25 avril 2002)

présentée et soutenue publiquement le 04 mai 2005

par

Séverine BLANC

TITRE :

**MISES en ŒUVRE de PROCÉDES de NETTOYAGES en
MILIEU AQUEUX de SURFACES RUGUEUSES d'ALUMINES et
ETUDE de l'ADHESION de PARTICULES sur ces SURFACES**

Directeur de thèse : Professeur Elisabeth CHARLAIX

Jury :

- M. Didier LEONARD, Président
- M. Joël CHEVRIER, Rapporteur
- M. Fabien THOMAS, Rapporteur
- Mme Elisabeth CHARLAIX, directeur de thèse
- M. Marc VEILLEROT, encadrant CEA/Leti
- M. Boris PREAUCHAT, encadrant 40-30

Remerciements

Cette thèse s'inscrit dans le cadre d'une convention Cifre entre le laboratoire Métrologie In-line et Défauts du CEA/LETI, le laboratoire universitaire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructure du Département de Physique des Matériaux de Lyon et la société 40-30.

Je souhaiterais tout d'abord souligner l'importance de l'investissement de Marc VEILLEROT et d'Elisabeth CHARLAIX dans ce travail. Malgré un emploi surchargé, ils ont su aux moments opportuns, me diriger à travers les quantités d'informations mises à ma portée, ils m'ont aussi apporté leur savoir faire et leurs connaissances. Pour cela, je leur exprime toute ma reconnaissance.

Je remercie également la société 40-30 qui a toujours été présente pour suivre ce projet et pour répondre à mes sollicitations. Merci à Charles AGNETTI de m'avoir fait confiance lors de mon embauche. Je remercie aussi Samia ADEL et toutes les chaleureuses équipes de jour, de matin, d'après midi et de week-end d'avoir participé au bon déroulement de ce travail. Merci également à Boris PREAUCHAT pour ces conseils. Et un merci tout particulier à Rose FONSECA qui m'a toujours facilité la liaison CEA-40-30.

C'est avec très grand plaisir que je me permets de présenter mes remerciements à Fabien THOMAS et Joël CHEVRIER d'avoir accepté de juger ce travail. Que Didier LEONARD trouve ici l'expression de toute ma considération, pour l'honneur qu'il m'a fait de présider ce jury de thèse.

Il a été très agréable de travailler avec toute l'équipe du LMID Contamination : Adrien, Carole, Christelle, Daniel, Dominique, Gaëlle, Hervé, Isabelle, Sylviane Thierry et Virginie.

Je voudrais remercier d'autres membres du service CPIO pour leur aide et les manipulations de caractérisations que sont, Brigitte FLORIN, Marie Laure VILLANI, Dominique LAFFOND pour les analyses MEB, Guy ROLLAND et Névine ROCHAT, ainsi que Denis MARIOLLE, François BERTIN et Amal CHABLI pour les informations et leur inestimable aide sur l'AFM.

J'ai passé quelques temps au laboratoire MPCN à Lyon, un grand merci à Stella RAMOS-CANUT pour le temps qu'elle m'a consacré, ainsi que Laurent JOLY pour son aide pour les expériences de courant d'écoulement. Merci également à Catherine BARENTIN, Jean Paul RIEU, Lydéric BOCQUET et Christophe IBERT pour leur accueil toujours sympathique et agréable.

Une pensée particulière pour ceux qui par leurs connaissances et leur savoir-faire ont su faire progresser le projet : Pascal BESSON, André POINARD et Alain RUCHIER.

J'exprime toute ma reconnaissance à l'ensemble de la joyeuse équipe de l'AMDC : Janos FARKAS de m'avoir permis d'utiliser les appareils de son laboratoire, ainsi que Angélique SAULNIER, Philippe MONNOYER, Maria Luisa CALVO-MUNOZ et Carole PERNEL.

J'ai pu réaliser des travaux de mesure de potentiel zêta au LEM à Nancy, un grand merci à Fabien THOMAS et Yves WALDVOGEL de leur chaleureux accueil lors de mes deux passages parmi eux. Le collage des particules sur des leviers AFM a été possible grâce à Gauthier TORRICELLI, Irina SNIGIVERA et Joël CHEVRIER, merci à tous les trois pour leurs différentes interventions dans cette

réalisation à l'ESRF. Certaines des mesures de tension de surface ont été réalisées dans l'équipe de Didier LEONARD du laboratoire de Sciences Analytiques de Lyon et avec l'aide de Thibaut LE LOARER.

Je souhaite exprimer toute ma gratitude aux personnes qui, par un peu de leur temps m'ont permis d'avancer : Alexandre DUC-MAUGÉ (RSA Le Rubis), Sylvain GONDET (Catidom), Jean Sylvestre SAFRANY (Péchiney), Maïté GUERRI (Faure Ingénierie) et Olivier NOËL (maître de conférence au Mans).

Matthieu RODMACQ et Emilie CADDoux ont été les meilleurs stagiaires du monde, ils ont su rapidement s'adapter au milieu de la microélectronique et ils ont su faire progresser le travail, merci infiniment à tous les deux.

Je souhaiterais également remercier toutes les personnes qui ont su faire des pauses de 16h, des instants reposants et enrichissants : Céline, Carole, Jérôme, Claire et Guillaume. Que la patience et la gentillesse de mon co-locataire de bureau, Hervé soient intensément soulignées.

Merci aux "Facqueux" de leur éternel appui, qui depuis la licence et malgré la distance, ont toujours été là. Vive le forum des "Suricates".

Une pensée à ma famille et mes amis qui m'ont toujours soutenue. J'espère qu'en lisant les pages qui suivent, ils comprendront que je n'ai pas été que "technicienne de surface" pendant 3,5 ans !

Enfin, merci à Berny d'avoir toujours été présent et aussi positif ; optimiste et à l'écoute malgré mes moments de doutes et de mauvaises humeurs.

A Baber, mon nouveau "petit frère" en tamarin du bout du monde,
Toi, qui représente des liens qui unissent une famille, les amis et l'immuable nature.

SOMMAIRE

REMERCIEMENTS.....	2
ABREVIATIONS ET SYMBOLES.....	7
INTRODUCTION GENERALE.....	11
0. CONTEXTE MICROELECTRONIQUE DE L'ETUDE.....	15
0.1. GENERALITES	15
0.1.1. <i>Circuit intégré analogique.....</i>	16
0.1.2. <i>Circuit intégré numérique.....</i>	16
0.2. DIMENSIONS : DES ORDRES DE GRANDEURS	16
0.3. FABRICATION D'UNE PUCE ELECTRONIQUE	17
0.3.1. <i>Front End.....</i>	17
0.3.2. <i>Back end</i>	19
0.4. ULTRAPROPRETE DES PLAQUETTES DE SILICIUM	19
0.5. PIECES DE REACTEUR : QU'EST CE QUE C'EST ?	21
1. DESCRIPTION DU CONTACT PARTICULE-SUBSTRAT ET PRINCIPE DU RETRAIT PARTICULAIRE	24
1.1. NOTION DE TENSION DE SURFACE	25
1.1.1. <i>Généralités sur la tension de surface</i>	25
1.1.2. <i>Angle de contact</i>	26
1.1.3. <i>Tension de surface et interactions colloïdales.....</i>	27
1.2. LES FORCES COLLOÏDALES A LONGUE PORTEE : UTILISATION DE LA THEORIE DLVO	30
1.2.1. <i>Théorie DLVO</i>	30
1.2.2. <i>Interactions sphère-plan.....</i>	38
1.2.3. <i>Influence de la rugosité</i>	41
1.2.4. <i>Expression de l'énergie d'adhésion DLVO entre une sphère et un plan.....</i>	42
1.3. MOYENS POUR LE RETRAIT PARTICULAIRE OU COMMENT VAINCRE LES FORCES D'ADHESION .	46
1.3.1. <i>Abaisser l'adhésion en jouant sur les paramètres des forces d'adhésion.....</i>	46
1.3.2. <i>Variation de la température.....</i>	48
1.3.3. <i>Apporter une énergie extérieure à la particule</i>	49
1.3.4. <i>Changer la réactivité chimique des substrats.....</i>	51
1.3.5. <i>Ajout de molécules de tensioactifs.....</i>	52
1.4. CONCLUSION	52
2. CARACTERISATION DES PARAMETRES PHYSICO-CHIMIQUES POUR LE CALCUL DE LA FORCE D'ADHESION	54

2.1. DETERMINATION DE LA TENSION INTERFACIALE SOLIDE-LIQUIDE	54
2.1.1. Principe de la mesure	54
2.1.2. Méthode expérimentale par la mesure d'angle de contact.....	55
2.1.3. Détermination de la tension de surface des substrats	58
2.2. CARACTERISATION CHIMIQUE DES SUBSTRATS ET DES PARTICULES	60
2.2.1. Caractérisation chimique des substrats.....	60
2.2.2. Caractérisation chimique des particules	64
2.3. COMPORTEMENT ELECTROCINETIQUE	66
2.3.1. Notion sur le potentiel zêta	67
2.3.2. Mesure par potentiel d'écoulement	68
2.3.3. Mesure du potentiel zêta par électrophorèse.....	69
2.3.4. Récapitulatif des données de potentiel zêta	71
2.4. RUGOSITE	73
2.4.1. Macro rugosité	73
2.4.2. Micro rugosité	74
2.5. APPLICATIONS NUMERIQUES DE LA THEORIE DLVO A L'ETUDE.....	77
2.5.1. Détermination de la constante de Hamaker	77
2.5.2. Influence du pH sur les forces électrostatiques.....	79
2.5.3. Calcul de l'adhésion par la théorie DLVO.....	80
2.5.4. Commentaires généraux sur l'adhésion calculée par la théorie DLVO.....	82
2.6. CONCLUSION	83
3. MESURE DES FORCES D'ADHESION : COMPARAISON AVEC LA THEORIE	86
3.1. GENERALITES SUR LES MESURES DE FORCES D'ADHESION	87
3.1.1. Mesures directes	87
3.1.2. Utilisation d'une particule comme sonde pour la mesure de force par AFM	90
3.1.3. Application à la surface d'alumine avec particule d'alumine.....	91
3.2. MESURE DES FORCES D'ADHESION PARTICULE-SUBSTRAT PAR MICROSCOPIE A FORCE ATOMIQUE	92
3.2.1. Principe de la mesure de force par AFM	92
3.2.2. Manipulations.....	97
3.2.3. Résultats et discussion sur les expériences.....	101
3.3. CALCUL NUMERIQUE DE LA FORCE A PARTIR DU RELEVÉ DE RUGOSITE DES SURFACES	107
3.3.1. Une approche de calcul développé dans la littérature	108
3.3.2. Principe du calcul numérique.....	108
3.3.3. Calcul de la force d'adhésion.....	109
3.3.4. Imagerie des substrats et des particules	110
3.3.5. Procédure de calcul de la force d'adhésion	111

3.3.6. Résultats des calculs numériques	113
3.4. COMPARAISON ENTRE LES EXPERIENCES AFM ET LES CALCULS NUMERIQUES	114
3.4.1. Comparaison avec les moyennes des résultats	114
3.4.2. Histogrammes des résultats expérimentaux et numériques	117
3.4.3. Perspectives	124
3.5. CONCLUSION	125
4. EVALUATION DE METHODES D'AMELIORATION DES NETTOYAGES DES PIECES DE REACTEURS.....	128
4.1. MISE AU POINT D'UNE METHODE DE MESURE DE LA CONTAMINATION RESIDUELLES SUR LES PIECES.....	128
4.1.1. Fonctionnement des ultrasons : Généralités	128
4.1.2. Le nettoyage par ultrasons	131
4.1.3. Utilisation des ultrasons pour mesurer la contamination particulaire sur un substrat ...	135
4.2. AMELIORATION DU NETTOYAGE PAR AUGMENTATION DE LA TEMPERATURE.....	147
4.2.1. Introduction	147
4.2.2. Mode opératoire	148
4.2.3. Mesure du nombre de particules décollées sans application des ultrasons	148
4.2.4. Mesure du nombre de particules décollées avec ultrasons	149
4.3. AMELIORATION DU RETRAIT PARTICULAIRE PAR VARIATION DU pH DE LA SOLUTION	150
4.3.1. Stabilité chimique de l'aluminium en fonction du pH des solutions.....	151
4.3.2. Gravure des substrats par des solutions de pH variable.....	152
4.3.3. Détermination des efficacités de retrait suivant le pH des solutions.....	153
4.4. UTILISATION DE TENSIOACTIFS	155
4.4.1. Généralités.....	156
4.4.2. Les tensioactifs et leur action sur les substrats de l'étude	160
4.4.3. Choix des tensioactifs de l'étude	163
4.4.4. Analyse des tensioactifs : mesure de la contamination chimique et particulaire	164
4.4.5. Estimation de l'énergie apportée par les tensioactifs	166
4.4.6. Mesure d'efficacité des tensioactifs pour le retrait particulaire	167
4.5. CONCLUSION	171
CONCLUSION GENERALE	174
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES	177
ANNEXE 1 : DEVELOPPEMENT DE L'EQUATION DE POISSON-BOLTZMANN.....	186
ANNEXE 2 : APPAREILS UTILISES, AAS ET CI.....	188
ANNEXE 3 : PRODUITS UTILISES.....	191

Abréviations et symboles

Abréviatiion	Signification
μLPC	Micro Laser Particle Counter
AAS	Atomic Absorption Spectroscopy
AFM	Atomic Force Microscopy
CCD	Charge Coupled Device
CI	Chromatographie Ionique
CMC	Concentration Micellaire Critique
CTAB	Cétyl Triméthyl Ammonium Bromure
DLVO	Derjaguin Landau Verwey Overbeek
DMT	Derjaguin Muller Toporov
EDI	Eau DéIonisée
EDX	Energy Dispersive X-ray spectrometry
FI	Force ionique
JCPDS	Joint Comittee on Powder Diffraction Standards
MEB	Microscope Electronique à Balayage
PIE	Point IsoElectrique
SDS	Sodium Docécyyl Sulfate
SFA	Surface Force Apparatus
STM	Scanning Tunneling Microscope
US	Ultrasons
XRD	X Ray Diffraction

Symbole	Variables ou constantes physiques	Unité ou valeur
\vec{P}	Moment dipolaire	
\vec{E}	Champ électrostatique	V.m ⁻¹
A	Constante de Hamaker	J
C _i	Concentration de l'espèce i	mol.L ⁻¹
cosh/ sinh	Cosinus hyperbolique/ Sinus hyperbolique	
d ₀	Distance de coupure (ou de Lennard Jones)	m
e	Charge de l'électron	1,6 10 ⁻¹⁹ C
E	Module d'Young	Pa
E*	Module d'Young déduit	Pa
F	Force	N
f	Fréquence	Hz
g	Accélération de la gravité	9,81 m.s ⁻² ou N.kg ⁻¹
G	Enthalpie libre	J
h	Hauteur sur z	m
h _P	Constante de Planck	6,62.10 ⁻³⁴ J.s
k	Constante de raideur	N.m ⁻¹
k _B	Constante de Boltzmann	1,38 10 ⁻²³ J.K ⁻¹
L	Liquide	
l _c	Longueur capillaire	m
N	Nombre d'Avogadro	6,02 10 ²³
n	Indice de réfraction	
n _i	Indice de réfraction de l'espèce i	
P	Pression	Pa
ppb	Part Per Billion	10 ⁻¹²
ppt	Part Per Trillion	10 ⁻⁹
R	Rayon de la particule	m
r	Rayon d'une aspérité	m
	Distance entre deux molécules	m
R _q	Rugosité quadratique	m
R _t	Rugosité pic à vallée	m
S	Solide	
t	Temps	s
T	Température	K
V	Potentiel électrique de surface	V
W	Energie	J
x,y	Coordonnées du plan	
z	Coordonnée de l'amplitude	
z _i	Charge de l'ion i	
α	Polarisabilité	
γ	Tension de surface	N.m ⁻¹

γ^{AB}	Composante acide-base de la tension de surface	$N.m^{-1}$
γ_{eau}	Tension de surface de l'eau	$72,8 \text{ mN.m}^{-1}$
Γ_i	Excès de concentration de surface de l'espèce i	$mol.L^{-1}$
γ^{LW}	Composante Lifshitz-van der Waals de la tension de surface	$N.m^{-1}$
δ	Enfoncement	m
ϵ	Constante diélectrique ($=\epsilon_0\epsilon_r$)	$F.m^{-1}$
ϵ_0	Permittivité du vide	$8,85 \cdot 10^{-12} F.m^{-1}$
$\epsilon_r(\text{eau})$	Permittivité relative	78,4
ζ	Potentiel zêta	V
η	Viscosité	Pa.s
$\theta (\theta_A, \theta_R)$	Angle (avancée, recul)	°
κ^{-1}	Longueur de Debye	m
μ_i	Potentiel chimique de l'espèce i	V
ν	Coefficient de Poisson	0,25
ρ	Densité	$molécules.m^{-3}$
Σ	Surface	m^2
σ	Densité de charge	$C.m^{-2}$

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Cette thèse en collaboration avec le CEA/Leti, la société 40-30 et l'université Claude Bernard Lyon I, s'inscrit dans un projet européen (MEDEA+ T301) pour l'amélioration des rendements de production dans l'industrie de la microélectronique.

Depuis leur création à la fin des années 60, les circuits intégrés ont toujours été miniaturisés. Aujourd'hui, les transistors se comptent par millions sur une puce électronique. Pour cela, la largeur des lignes de connexion sur les plaquettes de silicium est d'environ $0,1 \mu\text{m}$. La baisse de ces dimensions implique une sensibilité toujours croissante à tous types de contamination, notamment particulaire. Ainsi, une particule de diamètre supérieure à l'interconnexion, peut s'avérer nuisible à la fonctionnalité de la puce (apparition de court circuit ou de circuit ouvert, formation de rugosité ...). Des contrôles stricts sont mis en place pour éviter la présence de ces agrégats de matière. Les contaminations métalliques et ioniques sont tout autant surveillées. La présence de métaux de transition (chrome, fer, cobalt, cuivre), d'ions sodium, potassium, chlorure, bromure à certaines étapes de fabrication, peut aussi être fatale au fonctionnement d'une puce. Les contrôles de la propreté de la plaquette de silicium sont fiables et les limites de détection sont toujours plus basses (particules de $0,09 \mu\text{m}$ détectées par un laser sur la surface, concentrations en métaux inférieures à $10^9 \text{ atomes.cm}^{-2}$). Par ailleurs, des appareils spécialement dédiés permettent une caractérisation fine à de petites échelles (microscope électronique à balayage (MEB) et à transmission (TEM), microscope à force atomique (AFM)).

Contrairement à la plaquette de silicium polie miroir, les pièces qui composent les réacteurs d'équipements de microélectronique sont rugueuses, elles peuvent jouer le rôle de piège à particules mais aussi de source de contaminations. C'est pourquoi, après un cycle (environ 1 mois) de procédés, les pièces sont nettoyées lors de leur maintenance. La société 40-30 s'occupe du transport, du nettoyage et du conditionnement de ces pièces.

Avec l'accroissement de la sensibilité des circuits aux contaminations, les pièces sont de plus en plus surveillées. Aujourd'hui l'ultrapropreté des pièces de réacteur devient indispensable. La difficulté est de nettoyer de manière ultrapropre des objets qui ont un aspect très différent de la plaquette de silicium qui est en deux dimensions et parfaitement lisse. En effet, la pièce de réacteur peut être de toutes formes, de toutes tailles et constituée de différents matériaux. Lors de cette étude nous nous intéresserons aux nettoyages de deux types de pièces contenues dans les réacteurs de dépôts et de gravure qui sont composées d'alumine : la céramique et l'aluminium anodisé.

Le moyen le plus connu, depuis la préhistoire pour retirer une salissure est le frottement dans l'eau. Les grandes qualités de l'eau pour solvater un grand nombre de substances et pour mettre en suspension les particules ne sont plus à discuter. De plus, l'eau est abondante, peu coûteuse et est facile à rendre ultra pure. C'est pourquoi, toute cette étude a été basée sur des techniques d'amélioration de nettoyages dans le milieu aqueux.

L'ultrapropreté est avant tout un métier de la microélectronique et est très largement développée pour les plaquettes de silicium. Par contre l'ultrapropreté des pièces de réacteur est un sujet récent et en pleine expansion. Il existe des magazines spécialement dédiés plutôt à caractère commercial que scientifique mais ils attestent de ce nouveau besoin dans les nettoyages (CleanTech, A2C2 : Advancing Applications in Contamination Control, Salles Propres ...).

Aujourd'hui les pièces de réacteur sont nettoyées dans l'eau par frottement avec un tampon abrasif ou par trempage ou encore par augmentation de la température pour évaporer les contaminations. Après ces nettoyages, ces pièces sont encore contaminées par des particules résiduelles invisibles à l'oeil. Quelques techniques existent pour qualifier ces méthodes de nettoyage, cependant, elles restent la propriété de l'industriel ou bien elles sont décrites sommairement [Bruns, 2002]. Ce travail propose d'ajouter une étape supplémentaire aux nettoyages actuels de deux types de pièces de réacteur, en céramique et en aluminium anodisé par différents moyens, en connaissant les forces qui lient les particules résiduelles à leur substrat.

Avant tout développement, le chapitre 0 propose un positionnement du sujet dans son contexte microélectronique avec l'exposition sommaire de la fabrication d'une puce électronique, l'importance du nettoyage des plaquettes de silicium et ce qu'est une pièce de réacteur. La lecture de ce chapitre est purement informative, elle n'est en aucun cas obligatoire pour la compréhension de la suite de l'étude.

La connaissance des forces d'adhésion est décrite par une étude bibliographique au chapitre 1, d'abord sous un angle global de toutes les forces qui lient une sphère à une surface puis en ne comptabilisant que les forces de longue portée que sont les interactions de van der Waals et électrostatiques. Ces forces sont décrites par la théorie DLVO [Derjaguin & Landau, 1941] et [Verwey & Overbeek, 1948]. Le chapitre 1 comporte également une partie descriptive des moyens qui peuvent être utilisés pour vaincre les forces d'adhésion.

A partir des expressions obtenues au chapitre 1, les forces sont calculées pour nos systèmes particule-substrat au chapitre 2. Pour cela, une caractérisation physico-chimique est menée sur les substrats et les particules "résiduelles". Ces particules étant trop petites, nous avons cherché des particules "modèles" les représentant. Pour la suite de l'étude, l'analyse de particules "modèles" de saphir et d'alumine est réalisée. Ces caractérisations consistent à connaître la nature chimique des solides, leur comportement électrocinétique dans des solutions à différents pH et leur rugosité. Ainsi, un ordre de grandeur des forces d'adhésion est estimé par le modèle DLVO.

Pour comparer avec les calculs précédents, le chapitre 3 propose des mesures de forces entre une particule et un substrat plus ou moins rugueux (saphir, céramique et aluminium anodisé) par microscopie à force atomique. Pour se faire, une particule "modèle" est collée sur un levier d'AFM et les systèmes particule-substrat sont immergés dans différentes solutions de pH. Pour prendre en compte la rugosité, nous avons tenté de développer la mesure de force d'adhésion suivant la distribution des forces sur les substrats réels en différents points de contact. Pour préciser la comparaison entre les expériences AFM et la théorie, nous avons développé un calcul numérique avec la même approche statistique en discrétisant la théorie DLVO sur toute l'aire des substrats.

Pour vaincre ces forces d'adhésion, plusieurs moyens sont étudiés au chapitre 4 : l'utilisation d'ondes ultra sonores, la variation de la température, le changement du pH des solutions et l'utilisation de tensioactifs. Pour estimer l'efficacité de ces nettoyages, une méthode de mesure de la contamination particulaire surfacique a été développée dans un bain d'eau sous l'action des ultrasons en fonction de la fréquence, de la puissance et de la durée d'application de ces ondes. Ainsi, il a été possible de quantifier les améliorations des nettoyages.

CHAPITRE 0 :

Contexte microélectronique de l'étude

0. Contexte microélectronique de l'étude

Ce chapitre a pour vocation de rendre compte du contexte de l'étude. En effet, l'industrie du semiconducteur est récente et se développe rapidement, mais elle est néanmoins peu connue du grand public. Pourtant, elle est omniprésente dans tous les secteurs du quotidien. Depuis la fin des années 60, la course à la miniaturisation est effrénée engendrant une adaptation des procédés de fabrication et des contraintes de conception des puces électroniques toujours plus complexes. Notamment, les puces sont de plus en plus sensibles aux contaminations, d'où l'importance croissante des nettoyages entre deux étapes de procédés. Aujourd'hui, ces nettoyages ne se centralisent plus uniquement sur le substrat de silicium mais sur les pièces de réacteur.

0.1. Généralités

Les secteurs de la communication et des transports ne pourraient plus se passer aujourd'hui, des puces électroniques. Téléphones cellulaires, ordinateurs, véhicules, aérospatiale sont quelques exemples où la microélectronique est nécessaire. Par ailleurs, le développement des biotechnologies permet de soigner des patients par l'implantation de puces.

La fabrication de la première diode date de 1904. Par la suite, la première étape de l'ascension de cette industrie est l'invention du transistor en 1947 par les laboratoires Bell. En 1954, l'élément semiconducteur silicium devient la base de la fabrication des transistors. En 1971, le premier microprocesseur (complexité maximum d'une puce) voit le jour, il possède 2300 transistors. Les puces commencent à se répandre et en 1980, la loi de Moore prédit la multiplication du nombre de transistors par 2 tous les 18 mois sur les microprocesseurs. Cette loi est toujours valable aujourd'hui. Depuis 1992, un organisme international s'occupe de la ligne de conduite à tenir sur le développement des puces, tous les paramètres de fabrication sont listés et leur valeur est prédite à court et long terme, soit de 1 à 15 ans. Ainsi l'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductor) 2003 prévoyait par exemple des lignes de gravure (ou interconnexions) pour des puces de mémoire (DRAM), de 100 nm pour l'année 2003, 80 nm pour 2005, 45 nm pour 2010 et 18 nm pour 2018.

Le circuit intégré (ou la puce électronique)* est un composant électronique reproduisant une ou plusieurs fonctions électroniques plus ou moins complexes, en intégrant souvent plusieurs types de composants dans un volume réduit et facile à mettre en œuvre.

Un circuit intégré comprend sous des formes miniaturisées principalement des transistors, des diodes, parfois même des résistances, des condensateurs et des inductances (bobines) mais plus rarement car elles prennent plus de place sur le silicium. Il existe une très grande variété de ces composants divisés en deux grandes catégories : analogique et numérique.

* Informations de <http://fr.wikipedia.org> définition de " circuit intégré "

0.1.1. Circuit intégré analogique

Les composants les plus simples peuvent être de simples transistors encapsulés les uns à côté des autres sans liaison entre eux, jusqu'à des assemblages réunissant toutes les fonctions requises pour le fonctionnement de l'appareil dont il est le seul composant.

Les amplificateurs opérationnels sont des représentants plus complexes de cette famille où l'on retrouve aussi des composants réservés à l'électronique haute fréquence et de télécommunication.

0.1.2. Circuit intégré numérique

Les circuits intégrés numériques les plus simples sont des portes logiques simples (et, ou, non), les plus compliqués sont les microprocesseurs et les plus denses sont les mémoires. De nombreux circuits intégrés sont dédiés à des applications spécifiques, notamment pour le traitement du signal (traitement d'image, compression vidéo...) on parle alors de DSP (pour Digital Signal Processor). Une famille importante de circuits intégrés est celle des composants de logique programmable. Ces composants sont amenés à remplacer les portes logiques simples en raison de leur grande densité d'intégration.

0.2. Dimensions : des ordres de grandeurs

Cette course effrénée pour la miniaturisation est un passage obligé de la société actuelle, tout doit aller plus vite, avec un minimum de coût. Ainsi, la complexité des produits dans l'industrie de la microélectronique est sans cesse augmentée mais les coûts restent pratiquement inchangés.

Le Tableau 0-1 montre l'évolution des microprocesseurs de la société Intel de 1971 aux prévisions en 2007. En 35 ans, la largeur des lignes a été divisée par 100 et le nombre de transistors a été multiplié par un facteur 5.

années	1971	1985	1993	2000	2005	Prévisions 2007
Nom du produit	4004	386 DX	Pentium	Pentium 4	Itanium	
Diamètre de la plaquette	6 mm	100 mm	150 mm	200 mm	300 mm	300 mm
Nombre de transistors	2 300	275 000	3,1 millions	42 millions	330 millions	1 milliard
Largeur de ligne	10 μm	1,5 μm	0,80 μm	0,18 μm	0,09 μm	0,045 μm

Tableau 0-1 : Evolution des paramètres des microprocesseurs Intel® de 1971 à 2007*.

* <http://www.intel.com/intel/intelis/museum/>

0.3. Fabrication d'une puce électronique

La fabrication d'un circuit intégré est un procédé très élaboré dont la tendance est à une complexification toujours croissante.

La matière première pour fabriquer les circuits intégrés est le silicium, qui est un semiconducteur dans sa forme monocristalline. Ce matériau exige un niveau très élevé de pureté (éléments extérieurs <1 ppb). Une plaquette de silicium monocristalline (ou "wafer") va supporter de nombreux circuits intégrés.

Le motif de base est le transistor, et ce sont ensuite les interconnexions métalliques entre les transistors qui réalisent la fonction particulière du circuit. L'aluminium est souvent employé dans ce but, mais une technologie plus performante permet l'emploi du cuivre. On utilise parfois du silicium polycristallin, également conducteur, notamment pour la grille du transistor.

Une puce croit d'abord sur la plaquette de silicium ("front end") où plusieurs puces identiques sont créées puis la plaquette est découpée suivant chaque puce pour être mise en boîtier ("back end"), (Figure 0-1).

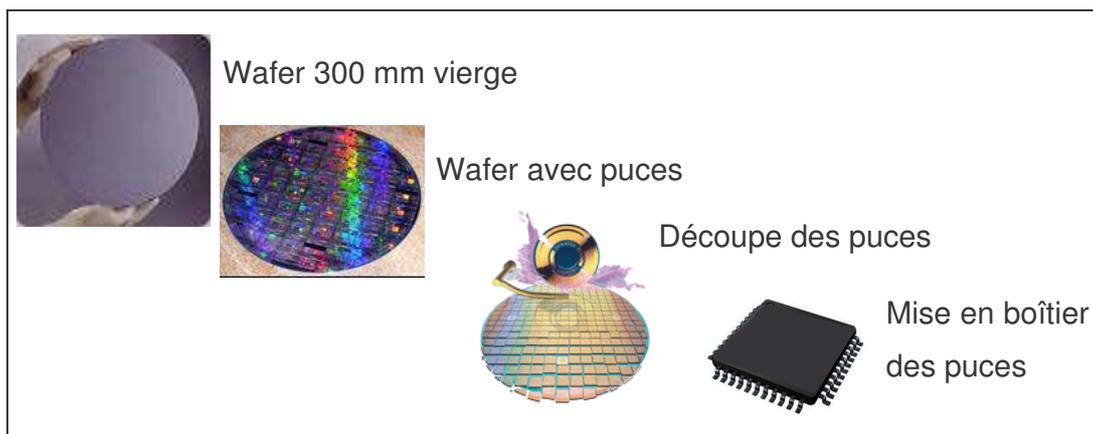


Figure 0-1 : De la plaquette de silicium au circuit intégré : fabrication d'une puce électronique.

0.3.1. Front End

La photolithographie est actuellement le procédé le plus répandu pour la fabrication des circuits intégrés. La fabrication débute par la croissance d'une couche de transistors puis sont déposées, pour lier les transistors entre eux, des successions de couches isolantes et conductrices (Figure 0-2).

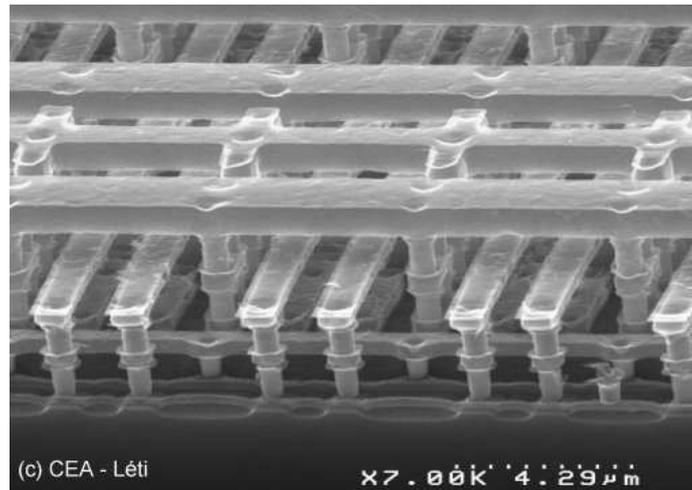


Figure 0-2 : Révélation des interconnexions sur plusieurs niveaux d'une génération actuelle de transistors (l'isolant a été enlevé par gravure sélective), photographie par microscope électronique à balayage.

Le nombre d'étapes de la fabrication des circuits intégrés a cru considérablement depuis 20 ans. Il peut atteindre plusieurs centaines pour certaines productions spécialisées. Toutefois, on retrouve toujours les mêmes étapes dans différents ateliers (Figure 0-3) :

Traitements thermiques : Le wafer est exposé à du dioxygène pur après chauffage pour fabriquer une couche d'oxyde (isolant) en surface.

Photolithographie : Ensuite le wafer est recouvert d'un vernis photosensible. Le dessin du circuit à reproduire est transféré sur la surface photosensible à l'aide d'un masque, comme pour la peinture au pochoir, en l'exposant aux ultraviolets, (ou aux rayons X, pour les gravures les plus fines). Le vernis non soumis aux rayonnements est dissous grâce à un solvant spécifique.

Gravure : L'oxyde de silicium est donc protégé par le vernis aux endroits exposés aux ultraviolets. Un agent corrosif (gravure chimique ou gravure sèche par plasma) va creuser la couche d'oxyde aux endroits non protégés. Le vernis exposé est ensuite dissous avec un autre solvant (étape appelée "striping").

Implantation ionique Des ions (phosphore, bore, arsenic, gallium), appelés *dopants*, sont introduits dans le silicium exposé là où l'oxyde a été creusé, afin de le rendre conducteur.

Dépôts : Des couches métalliques ou isolantes sont déposées par pulvérisation physique (PVD : Physical Vapor Deposition) ou déposition chimique en phase vapeur (CVD : Chemical Vapor Deposition).

Planarisation : Après le dépôt de couches, l'excès déposé est "usiné" par frottement mécano-chimique (CMP : Chemical Mechanical Polishing) à l'aide de solutions colloïdales afin de rendre la couche déposée uniforme.

La qualité de la gravure est déterminée selon le plus petit motif qu'il est possible de graver, en l'occurrence la largeur de la grille du transistor MOS. En 2004, les gravures les plus fines en production sont 0,13 et 0,09 μm .

Une pellicule métallique est déposée aux endroits où le circuit devra être en contact avec les broches de sortie. Les circuits intégrés sont testés directement sur le wafer. Les puces défectueuses sont marquées.

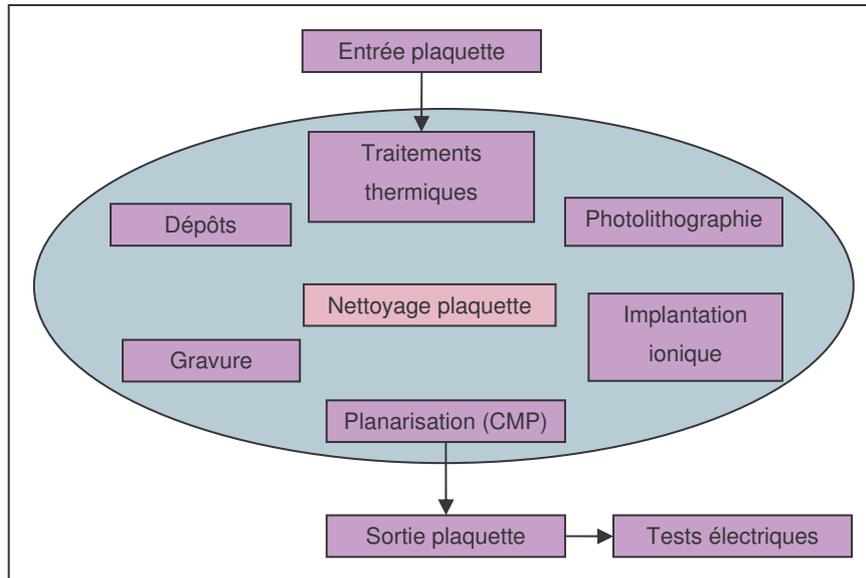


Figure 0-3 : Les différents ateliers pour la fabrication d'une puce sur une plaquette de silicium.

L'atelier des nettoyages est très important, il permet de rendre propre les plaquettes de silicium après chaque étape excepté aux ateliers de traitements thermiques et implantation qui génèrent peu de contamination. Les ateliers dépôts, gravure et planarisation sont les plus contaminants.

0.3.2. Back end

Le wafer, avec les puces totalement protégées, est finalement découpé au diamant. Les puces ainsi obtenues sont insérées dans un boîtier individuel de protection et reliées aux broches qui vont leur permettre de communiquer avec l'extérieur soit dans un moule de résine (composant électronique) soit sur une carte (carte à puce). Des tests de validation sévères et individuels sont alors entrepris pour qualifier les circuits intégrés, en fréquence et en température.

0.4. Ultrapropreté des plaquettes de silicium

L'augmentation du nombre de transistors sur une même surface implique la réduction de leurs dimensions unitaires. Il est aisé d'imaginer qu'une particule plus grosse que la largeur de la ligne anéantisse sa fonctionnalité voire impacte même la puce entière. Il en résulte une baisse des rendements par plaquette. C'est pourquoi, dans une usine microélectronique toutes les contaminations sont exclues ; pour cela, sont instaurés des contrôles de l'environnement et des contrôles des procédés.

Les contrôles de l'environnement sont relatifs à l'élaboration de la puce dans les salles propres ; la classe ISO 3 autorise une particule de plus de 0,5 µm par pied cube d'air. De plus, le personnel est entièrement revêtu d'une combinaison protectrice.

Les contrôles des procédés concernent la vérification de la pureté des gaz de procédé, des produits chimiques (résine, acides (HNO₃, HCl), bases (NH₄OH) ...) et de l'eau. L'eau ultra pure, appelée eau désionisée (ou EDI) est filtrée à 0,1 µm et possède une résistivité de 18,2 MΩ.cm à 20°C.

Sur les centaines d'étapes que compose la fabrication d'une puce, plus de 30 % sont dédiées au nettoyage de la plaquette de silicium. Ces nettoyages sont efficaces pour retirer toutes les formes de contaminations : particulaire (agrégats de matière), métallique (fer, chrome, nickel, cuivre, aluminium ...), ionique (sodium, brome, chlore, potassium ...) et organique. Les premières recettes de nettoyages publiées datent de 1970 [Kern, 1970] et aujourd'hui des congrès sont spécialement organisés sur ces nettoyages (UCPSS¹, SPWCC² ...).

Les recettes de nettoyages sont classées par contamination à retirer [Mouche, 1994] :

SC1 (Standard Clean 1) : Ce mélange est composé d'ammoniaque (29%), d'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) (30%) et d'eau (EDI) dans des concentrations classiquement NH₄OH : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5 à 70°C. Cette solution est utilisée pour retirer les contaminations organiques et pour graver l'oxyde de silicium.

SC2 (Standard Clean 2) : Composé d'acide chlorhydrique (37%), d'eau oxygénée (30%) et d'EDI, ce mélange est utilisé historiquement dans des concentrations HCl : H₂O₂ : H₂O = 1 : 1 : 5 à température ambiante. Cette solution est utilisée pour retirer les contaminations métalliques.

Acide fluorhydrique (HF) : Généralement utilisé pour la gravure de l'oxyde de silicium, cet acide à 49% en volume est dilué avec de l'EDI.

Piranha (ou **Caro**) : Ce mélange d'acide sulfurique (98%) et d'eau oxygénée (30%) est répandu pour l'étape de retrait de la résine insolée ("striping"). Il est utilisé à différentes concentrations et généralement à chaud (140°C).

Acide phosphorique (H₃PO₄) : Cet acide à 80% grave les dépôts de nitrure de silicium (Si₃N₄).

Acide nitrique (HNO₃) et **acide fluorhydrique** (HF) : Ce mélange d'acides est utilisé pour la gravure des couches de silicium.

Les tendances actuelles sont à la dilution des solutions, en effet, la réduction de la taille des lignes nécessite de plus en plus de solutions chimiques peu agressives.

Par ailleurs, le retrait des particules est effectué dans des bains aqueux avec la présence de mégasons. Ces ondes ultra sonores permettent le retrait de petites particules (<0,15 µm) sans endommager les motifs dessinés sur la plaquette de silicium.

¹ Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces : <http://www.ucpss.org/>

² Semiconductor Pure Water and Chemicals Congress : <http://www.spwcc.com/>

Les nettoyages secs par plasma d'oxygène sont de plus en plus répandus pour le retrait de la contamination organique.

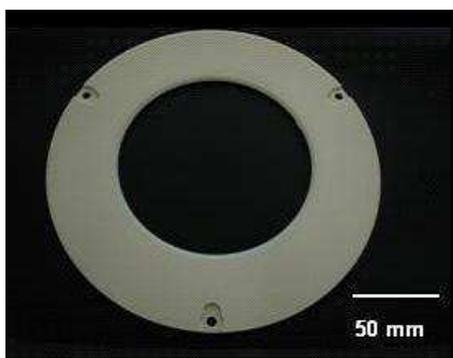
0.5. Pièces de réacteur : qu'est ce que c'est ?

Les pièces de réacteur sont des pièces qui entourent la plaquette de silicium dans l'équipement de l'atelier, à l'intérieur du réacteur. Elles sont de toutes formes, de toutes tailles et sont fabriquées dans différents matériaux. Toutes les familles de matériaux sont représentées : métaux, plastiques et céramiques. Chaque atelier possède ses propres spécificités ce qui engendre des préférences vis-à-vis des matériaux compatibles. Par exemple, l'atelier des traitements thermiques nécessite une grande pureté des pièces de réacteur, c'est pourquoi le quartz est utilisé et est spécialement fabriqué pour des applications microélectroniques. L'atelier CMP ("Chemical Mechanical Polishing") est très contaminant par la présence de solutions colloïdales pour le polissage, le matériau Téflon® est utilisé pour ses capacités de faible adhérence.

Les pièces de réacteurs sont changées régulièrement lors de maintenances préventives pour être nettoyées. Avec la réduction des dimensions des lignes des puces et donc l'accroissement des contraintes de propreté, un nouveau contrôle fait son apparition, le contrôle de l'environnement des procédés, c'est-à-dire le contrôle de toutes les pièces de réacteur. Ceci implique des contrôles dimensionnels, de rugosité et de propreté.

Les dépôts et la gravure sont des ateliers utilisant des plasmas, nécessitant pour les pièces de réacteur, une bonne tenue aux températures élevées et une bonne résistance chimique. De plus, elles doivent être isolantes pour "conditionner" le plasma, c'est-à-dire empêcher les arcs électriques qui rendraient le plasma inopérant. Les deux matériaux compatibles avec ces conditions extrêmes sont des pièces en alumine, appelée par la suite "céramique", et des pièces en aluminium anodisé. La Figure 0-4 montre deux exemples de pièces :

- (a) La pièce en céramique appelée "clamp" est utilisée à l'atelier gravure pour entourer la plaquette de silicium pendant le procédé au plasma.
- (b) La pièce en aluminium anodisé est appelée "liner round chamber", elle est utilisée à l'atelier gravure. L'ouverture permet le passage de la plaquette de silicium.



(a)



(b)

Figure 0-4 : Photographies de pièces en céramique (a) et en aluminium anodisé (b).

Les plasmas des ateliers de dépôts et de gravure sont peu sélectifs, ils agissent aussi bien sur la plaquette de silicium que sur les parois des pièces de réacteur. De plus, lorsqu'une plaquette de silicium est soumise à deux minutes de procédés de dépôt ou de gravure, la pièce de réacteur, elle, le subit durant tout son cycle, c'est-à-dire jusqu'à sa maintenance qui peut subvenir après un mois. Les épaisseurs de couches déposées sur les pièces sont importantes et peuvent engendrer une forte contamination particulaire si la maintenance n'est pas réalisée.

Les pièces en céramique et en aluminium anodisé ne sont pas fabriquées spécifiquement pour l'industrie microélectronique, elles proviennent de la métallurgie où le nettoyage ultrapropre n'a jamais été abordé.

Le nettoyage des pièces de réacteur n'avait pas été une priorité jusqu'à aujourd'hui où les dimensions des puces sont de plus en plus faibles et les dépenses optimisées. Le nettoyage ultrapropre de pièces mécaniques devient indispensable. Les particules sont les premiers éléments contaminants à proscrire. Tout agrégat supérieur à la largeur d'une ligne de puce est à éviter, les seuils sont aujourd'hui inférieurs à 0,1 μm .

CHAPITRE 1 :

Description du contact particule-substrat et principe du retrait particulaire

Ce chapitre a pour vocation de présenter les différentes problématiques liées à l'adhésion d'une particule sur une surface et les modes de retrait facilement accessibles. La tension interfaciale solide-liquide est discutée, elle est la quantité qui gouverne l'adhésion totale et idéale d'un substrat avec une particule de même nature dans un liquide. En ne prenant en compte que les interactions de longue portée, l'adhésion peut aussi être décrite par la théorie DLVO qui permet de calculer les forces liant une particule sphérique à un substrat lisse.

Pour compenser ces forces d'adhésion, plusieurs pistes facilement applicables à l'industrie sont présentées.

1. Description du contact particule-substrat et principe du retrait particulaire

Nettoyer implique une action pour retirer une particule d'une surface et donc vaincre les forces d'adhésion. L'eau est utilisée depuis la préhistoire pour des applications de nettoyage, elle sert de milieu favorable pour le retrait des contaminations. Son abondance et ses propriétés exceptionnelles ont permis le développement d'un grand nombre de techniques. Mais à elle seule, l'eau, lors d'un nettoyage, n'est pas complètement efficace. Ce chapitre propose d'exposer quels sont les moyens connus pour le retrait d'une particule sur une surface en détaillant les propriétés de chacun de ces moyens. Ceci nous conduit en premier lieu à décrire les forces qui conduisent à l'adhésion d'une particule sur un substrat dans l'eau.

La littérature sur le sujet du contact entre deux solides dans un milieu liquide est très abondante, la stabilité des colloïdes en est le point de départ. Les premières recherches ont débuté en 1881 par les travaux de Hertz. Par la suite, Boris Derjaguin a travaillé sur ce sujet toute sa vie (premier article en 1934 jusqu'à sa mort en 1994).

La science des colloïdes regroupe toutes les dispersions hétérogènes, c'est-à-dire des inclusions entre 1 nm et 1 μ m dans les phases gaz, liquide et solide. Ainsi, la fumée, le brouillard, le lait, les mousses, le dentifrice et la pierre ponce sont des exemples de suspensions colloïdales. L'arrangement des particules en solution est primordial tout comme ses propriétés de stabilité. Ainsi dans une dispersion instable, la floculation ou la flottation de particules sont utilisées pour le traitement des eaux ou pour séparer les minerais dans un milieu aqueux. Au contraire, la dispersion stable des particules dans un liquide, appelée sol, est nécessaire dans les peintures, les crèmes, les pesticides, les ancrés ... Les questions de la stabilité des colloïdes se posent donc dans différents domaines de l'industrie, tels que la pharmacie, l'agroalimentaire, les peintures, les cosmétiques, l'extraction de minerais, la propreté ...

La science des colloïdes a pour vocation de prédire le comportement de deux particules voisines.

Par dérivation, des questions se posent quant à la prédiction de l'adhésion d'une particule sur une surface. Par exemple : quel est le comportement adhésif d'une cellule de plancton sur un biofilm [Emerson, 2004] ? Quelle est l'adhésion d'une particule de toner pour l'impression laser [Mizes, 2000] ? Comment réaliser une solution nettoyante pour retirer la pollution de particules de carbone d'une carrosserie de véhicule [El Ghzaoui, 1997] ?

Ainsi donc, l'adhésion d'une particule sur un substrat est toujours une question d'actualité quelle que soit la surface et quelle que soit la particule.

Il est admis que quatre forces existent dans la nature : les deux interactions qui lient les nucléons au sein du noyau atomique (neutrons, protons et électrons), les forces de gravitationnelles et les forces électromagnétiques. En pratique, à l'échelle colloïdale, seules les forces électromagnétiques interviennent dans les forces d'adhésion.

Dans le domaine des interactions à l'échelle colloïdale ($<1 \mu\text{m}$), il est distingué classiquement : les interactions de courte portée ($< 0,5 \text{ nm}$) telles que les liaisons hydrogène, les forces hydrophobes, d'hydratation et de solvation ; les interactions à longue portée telles que les interactions de van der Waals et électrostatiques (portée jusqu'à $1 \mu\text{m}$). Bien que toutes les interactions soient d'origine électromagnétique, elles se manifestent sous forme différente – en amplitude et en portée – selon les objets élémentaires qu'elles font intervenir – ion ou dipôle – et selon que les énergies mises en jeu sont grandes ou non devant l'énergie thermique $k_B T$. Le Tableau 1-1 donne une fourchette de valeurs des énergies mises en jeu dans chaque cas. L'origine de ces différentes interactions sera précisée au paragraphe 1.2.

Interactions	Types de liaison	Energie ($k_B T$) à 300 K
Courte portée	Hydrogène (ou hydrophile)	3-20
	Hydrophobe	2-12
	Hydratation	0,4-2
Longue portée	Electrostatique	2-8
	Van der Waals	0,4-4

Tableau 1-1 : Energies de liaison de différentes interactions.

1.1. Notion de tension de surface

1.1.1. Généralités sur la tension de surface

La tension de surface, notée γ dans ce mémoire, est une notion définie pour tous les types d'interfaces entre les phases solide, liquide et gaz. Elle regroupe l'ensemble des énergies d'interactions entre deux phases macroscopiques en présence, sur une surface mathématique sans épaisseur qui limite ou sépare ces phases.

Dans un récipient (Figure 1-1), les molécules au cœur d'un liquide ont des interactions multiples avec leurs voisins. Si le liquide est à l'équilibre, la force résultante moyenne est nulle. Au contraire, les molécules à la surface du liquide interagissent seulement avec leurs voisins latérales et inférieures. Dans la mesure où les interactions entre ces molécules sont attractives, la force résultante est dirigée vers l'intérieur du liquide. Ces molécules de surface sont donc attirées vers le cœur du liquide et seule la répulsion stérique à courte portée due à l'interpénétration des nuages électroniques équilibre cette attraction. C'est pour cette raison qu'un liquide a toujours tendance à minimiser l'aire de son interface. Cet effet est directement observable à travers, par exemple, la forme sphérique qu'adoptent spontanément les petites gouttes d'eau.

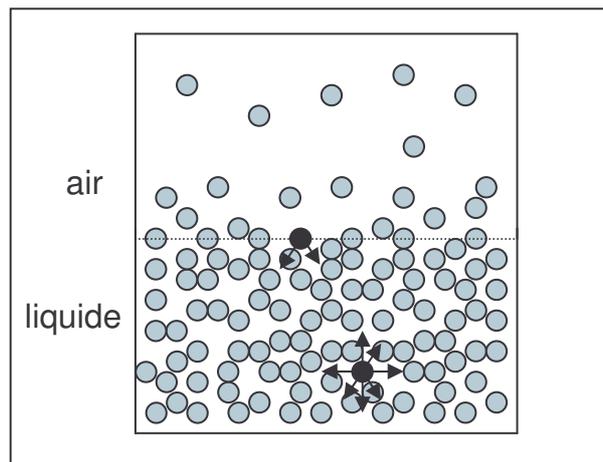


Figure 1-1 : Origine de la tension de surface à l'interface air-liquide et dans la masse de liquide.

En thermodynamique, la tension superficielle est définie comme l'énergie libre nécessaire pour augmenter l'aire de l'interface d'une unité. L'expression de l'enthalpie libre (dG) d'un système peut s'écrire :

$$dG = -SdT + VdP + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i$$

où S est l'entropie, T , la température absolue, V , le volume, P , la pression, γ , la tension de surface, Σ , l'aire de l'interface, μ_i , le potentiel chimique de l'espèce i et n_i , le nombre de molécules de l'espèce i .

Puisque dG est une différentielle totale, il s'écrit :

$$\left(\frac{dG}{d\Sigma} \right)_{T,P,n_i} = \gamma$$

La tension de surface aussi appelée énergie de surface, est désignée par tension superficielle lorsqu'une des phases est l'air ou le vide, ou tension interfaciale lorsque la surface sépare deux phases condensées.

1.1.2. Angle de contact

L'angle de contact (θ) d'un liquide sur un solide est l'angle de raccordement de l'interface liquide-vapeur avec la surface solide plane (Figure 1-2). La tension de surface représente la force par unité de longueur qui s'exerce sur chaque ligne contenue dans une interface. Elle représente aussi l'énergie de l'interface. C'est pourquoi la tension de surface peut être donnée soit en $N.m^{-1}$ soit en $J.m^{-2}$.

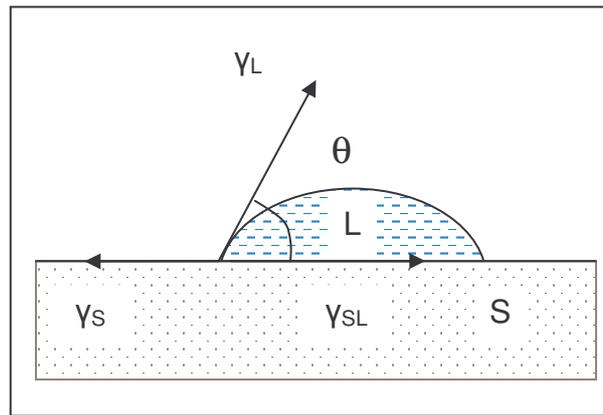


Figure 1-2 : Représentation d'une goutte de liquide (L) sur une surface (S), θ est l'angle de contact.

Sur une ligne de contact solide-liquide-vapeur telle que celle dessinée sur la Figure 1-2, la résultante des forces de lignes projetée sur la surface solide s'annule. Les tensions de surfaces des trois interfaces et l'angle de contact sont reliés par la loi d'Young (datant de 1805) :

Équation 1-1

$$\gamma_S - \gamma_{SL} = \gamma_L \cos \theta$$

avec γ_{SL} , la tension interfaciale solide-liquide, γ_S , la tension superficielle solide-vapeur et γ_L , la tension superficielle liquide-vapeur.

Lorsque l'angle de contact entre un liquide et un solide est inférieur à 90° , le liquide "mouille" la surface. Si l'angle est supérieur à 90° , il n'y a pas mouillage et le liquide forme des gouttelettes sur la surface (Figure 1-3).

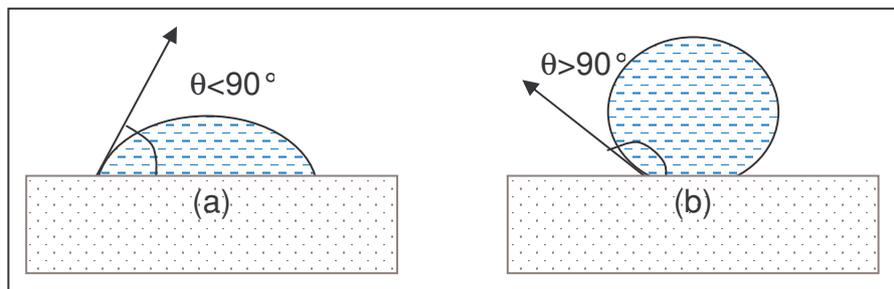


Figure 1-3 : Evolution de la mouillabilité en fonction de θ , (a) liquide mouillant, (b) liquide non mouillant.

1.1.3. Tension de surface et interactions colloïdales

La tension de surface entre un solide et un liquide prend en compte toutes les interactions qui mettent en jeu les molécules au voisinage des interfaces (solide-liquide, liquide-liquide et solide-solide). Comme l'illustre la Figure 1-4, le travail nécessaire à la création de deux surfaces solide-liquide (d'une interface) est donné par [Israelachvili, 1992, p144] :

Équation 1-2

$$\Delta W = -2\gamma_{SL}$$

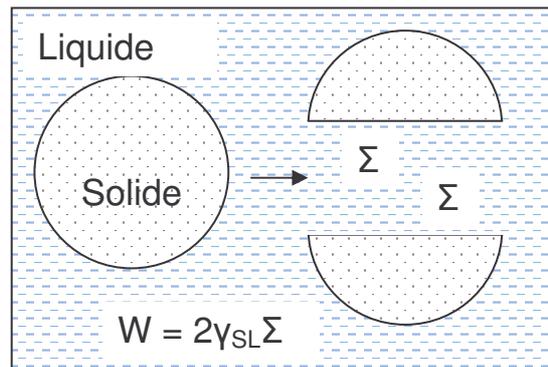


Figure 1-4 : Formation d'une interface de surface Σ à partir d'un solide S dans un liquide L.

Dans le cas d'une sphère en contact avec un plan dans un milieu liquide, l'énergie (W_S) en fonction de la distance de séparation, s'écrit au premier ordre en fonction de la surface de contact Σ_{contact} . L'aire de contact intervient 2 fois car cette aire correspond à 2 surfaces, celle du plan et celle de la sphère :

$$W_S = -\Delta G = -\gamma_{SL} 2\Sigma_{\text{contact}}$$

La Figure 1-5 représente le contact entre une sphère et un plan.

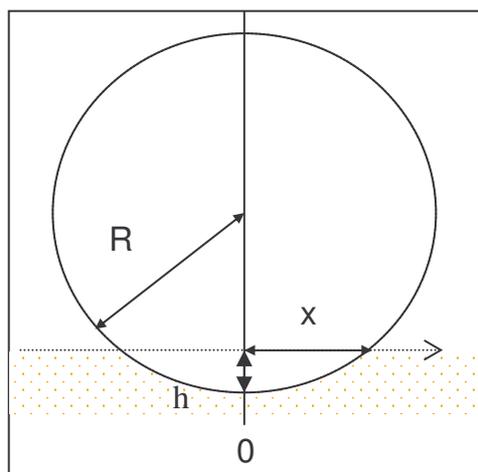


Figure 1-5 : Contact d'une sphère de rayon R et d'un plan, h est l'épaisseur de pénétration et x le rayon du contact.

Ainsi, la force d'interaction qui est l'opposée de la dérivée de l'énergie par rapport à la distance, s'écrit :

$$F = -\frac{dW}{dh} = 2\gamma_{SL} \frac{d\Sigma_{\text{contact}}}{dh}$$

Avec la théorie DMT (Derjaguin, Muller, Toporov) simplifiée, qui considère que la déformation des surfaces du contact est négligeable, l'épaisseur de pénétration h s'écrit :

$$h = \frac{x^2}{2R}$$

On obtient :

$$\frac{d\Sigma_{\text{contact}}}{dh} = \frac{d\pi x^2}{dh} = 2R\pi$$

Ainsi, la force d'interaction sphère-plan est égale à :

Équation 1-3

$$F = 4\pi R\gamma_{SL}$$

A partir de cette relation, on remarque que la force d'interaction est proportionnelle au rayon de la sphère.

Selon l'équation d'Young, si un liquide mouille la surface solide, la tension interfaciale solide-liquide est toujours inférieure à la tension superficielle du solide. Il en résulte une force d'adhésion diminuée. C'est pourquoi, il est toujours préférable, pour retirer des particules d'un substrat, d'opérer dans un milieu liquide mouillant le substrat.

Néanmoins, la portée pratique de cette relation est limitée pour deux raisons -au moins- :

- Il n'existe malheureusement pas de méthode de mesure de la tension interfaciale solide-liquide comme il en existe pour la mesure de la tension superficielle d'un liquide. Nous verrons au chapitre 2, une méthode de mesure indirecte basée sur un modèle et une approximation.
- Les surfaces réelles sont rugueuses. L'aire réelle de contact étant très inférieure à l'aire apparente, l'Équation 1-3 ne peut pas être appliquée telle quelle (Figure 1-6).

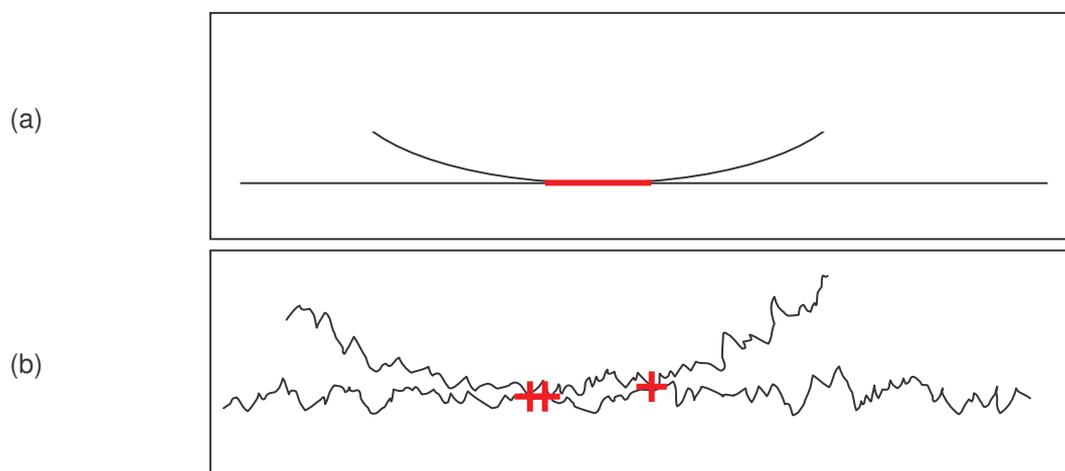


Figure 1-6 : Représentation d'une particule et d'un substrat modèles lisses (a) et réels et rugueux (b). Les aires de contact ne sont pas équivalentes.

Par exemple, si l'on considère une bille de verre ($\gamma_S \sim 50 \text{ mN.m}^{-1}$) de 4 mm de diamètre en contact avec un substrat de verre également, le poids de cette sphère est de 1 mN, alors que la force d'adhésion (Équation 1-3) qui lie cette bille à une surface de verre est d'environ 1,2 mN, soit 20% de plus que le poids. Dans la réalité, la rugosité des surfaces implique que la force est nettement plus faible.

La rugosité des surfaces ne se résume pas simplement à réduire l'aire de contact par rapport à l'analyse précédente. Elle pose le problème de la portée des forces d'interaction. En effet, pour un

contact rugueux (Figure 1-6), la surface du contact réel à l'échelle moléculaire est plus faible qu'avec un contact lisse. En dehors de ce contact moléculaire, les surfaces peuvent interagir, mais d'autant moins que la portée des interactions est courte. Un paramètre important est donc la profondeur de la rugosité par rapport à la portée des interactions, et ce paramètre n'est pas le même pour tous les types d'interaction à l'échelle colloïdale. Les interactions de courte portée ont moins d'influence que si le système sphère-plan était lisse. La tension de surface prend en compte toutes les interactions jusqu'à une distance infinie sans faire de différence aux distances intermédiaires.

1.2. Les forces colloïdales à longue portée : utilisation de la théorie DLVO

Les forces de van der Waals et électrostatiques représentent les interactions fondamentales de l'adhésion à l'échelle colloïdale, soit des énergies de 0,4 à 8 $k_B T$ par molécule. La théorie DLVO qui prend en compte ces deux forces, a été développée par deux équipes de deux chercheurs ayant travaillé dans les années 40 sur la stabilité des colloïdes [Derjaguin & Landau, 1941] et [Verwey & Overbeek, 1948].

1.2.1. Théorie DLVO

Dans ce qui suit, les forces attractives sont par convention de valeurs négatives, et les forces répulsives, de valeurs positives.

1.2.1.1. Les forces de van der Waals

Les forces de van der Waals s'appliquent aussi bien aux molécules qu'aux particules, elles sont généralement attractives à l'exception de quelques cas (milieu autre que l'eau [Lee, 2001], [Lee, 2002], [Visser, 1995]).

a. Origine moléculaire

Une molécule ou un atome à l'origine (O) a un moment dipolaire $\vec{P}(t)$ à l'instant t (Figure 1-7).

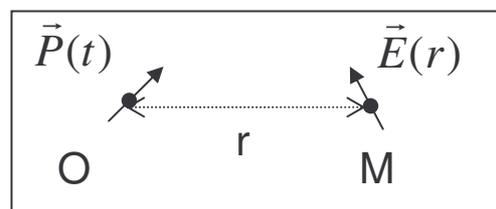


Figure 1-7 : Molécule avec un moment dipolaire du point O au point M sur une distance r . $\vec{P}(t)$ étant le moment dipolaire à l'instant t et $\vec{E}(r)$ le champ électrostatique induit.

Ce moment dipolaire est soit dû à son moment dipolaire permanent, soit à une fluctuation du nuage électronique de la molécule. Cette molécule crée donc en un point M, tel que $OM = r$, un champ électrostatique $\vec{E}(r)$, de norme proportionnelle à :

$$|\vec{E}(r)| \approx \frac{|\vec{P}(t)|}{4\pi\epsilon_0 r^3}$$

Avec, ϵ_0 la permittivité du vide.

Ce champ a pour effet de polariser la molécule en M qui développe le moment dipolaire induit :

$$|P_M| = \alpha |E(\vec{r})|$$

Où α est la polarisabilité de cette molécule. Le dipôle induit crée à son tour un champ électromagnétique dont l'amplitude en O est :

$$|E_0^2| \approx \frac{P_M}{4\pi\epsilon_0 r^3} \approx \frac{\alpha |P|}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2}$$

Et dans lequel la molécule initiale a une énergie :

$$|w(r)| \approx \vec{E} \cdot \vec{P}(t) \approx \frac{\alpha P^2(t)}{(4\pi\epsilon_0 r^3)^2}$$

Le calcul plus détaillé montre que cette énergie est négative. On voit qu'elle décroît en $1/r^6$. Elle comporte plusieurs contributions selon la nature du phénomène de polarisation induite :

- les énergies d'induction (Debye) et d'orientation (Keesom) correspondant respectivement à la polarisation du nuage électronique et de l'orientation de la molécule en M sous l'effet du dipôle permanent en O s'il existe.
- L'énergie de dispersion (London) correspondant au cas où le moment dipolaire permanent de la molécule en O est nul. En effet, dans ce dernier cas, la valeur moyenne de $w(r)$ fait apparaître la variance de la fluctuation $\vec{P}(t)$, qui n'est jamais nulle.

b. Potentiel de Lennard-Jones

Expliquer l'interaction entre deux atomes ou entre deux molécules appartient au domaine de la mécanique quantique. Cependant, le potentiel Lennard-Jones permet de fournir une expression approchée simple pour l'interaction de van der Waals entre deux molécules non chargées de rayon r . L'expression de ce potentiel est définie par l'équation suivante et est représentée par la Figure 1-8 :

$$W_{(r)} = -W_0 \left[\left(\frac{d_0}{r} \right)^6 - \left(\frac{d_0}{r} \right)^{12} \right]$$

Avec d_0 la distance de Lennard-Jones ou distance de coupure.

La contribution en $1/r^6$ fait référence aux contributions de van der Waals et la contribution en $1/r^{12}$ à la répulsion des nuages électroniques des molécules.

En pratique, la répulsion des nuages électroniques est extrêmement raide, les molécules sont souvent assimilées à des sphères idéalement dures. Dans cette approximation, la distance d_0 définit la

distance optimale entre deux molécules ou particules qui sont en contact. Cette distance est aussi appelée distance de coupure.

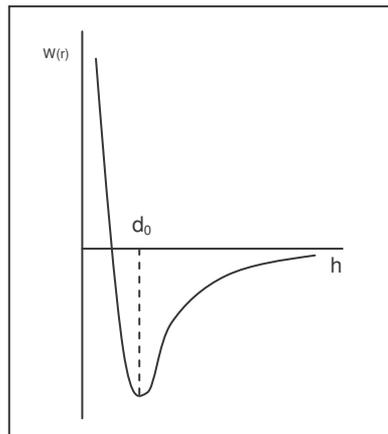


Figure 1-8 : Représentation du potentiel de Lennard-Jones, $W_{(r)}$ est l'énergie d'interaction et h la distance de séparation entre 2 molécules, d_0 représente la distance de contact des nuages électroniques

c. L'approche macroscopique

Les interactions de van der Waals agissent entre deux milieux (1 et 2) semi infinis séparés par une couche (ou un film) interstitielle (3), Figure 1-9.

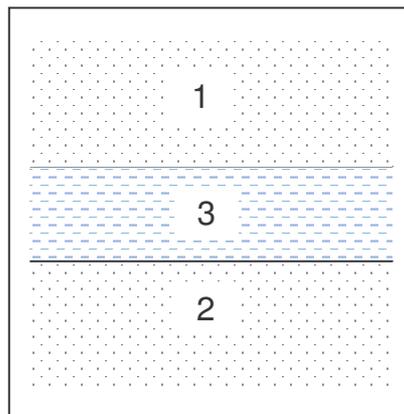


Figure 1-9 : Deux milieux semi infinis 1 et 2, séparés d'une couche interstitielle, 3.

La formule générale de l'énergie (W) de van der Waals entre deux plans séparés d'une distance h , s'écrit [Israelachvili, 1992, p177]:

Équation 1-4

$$W = - \frac{A_{132}}{12\pi h^2}$$

Avec A_{132} la constante de Hamaker.

Pour deux solides de même nature (noté 1) dans le vide ou une phase gazeuse, la constante de Hamaker s'écrit A_{101} ou A_{11} . Dans un milieu (2), elle s'écrit A_{121} ou plus généralement A .

L'Équation 1-4 a historiquement été établie en traitant les matériaux comme la somme des molécules les constituant. Cette approche est limitée à cause des interactions dipolaires qui ne sont pas additives. C'est pourquoi Lifshitz a développé une théorie de milieu continu pour les forces de van der Waals. Cette théorie exprime la constante de Hamaker en fonction des propriétés diélectriques des matériaux [Israelachvili, 1992, p181] :

$$A = \frac{3}{2} k_B T \sum_{n=0,1,\dots}^{\infty} \left[\frac{\varepsilon_1(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_1(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \right] \left[\frac{\varepsilon_2(i\nu_n) - \varepsilon_3(i\nu_n)}{\varepsilon_2(i\nu_n) + \varepsilon_3(i\nu_n)} \right]$$

Avec $\nu_n = \left(\frac{2\pi k_B T}{h_p} \right) n$ et ε la permittivité diélectrique des trois milieux aux fréquences imaginaires $i(\nu_n)$, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue et h_p , la constante de Planck.

Dans le cadre de cette théorie, et avec un certain nombre d'approximations, l'expression de la constante entre deux mêmes matériaux (1) dans un milieu (3) peut s'écrire sous forme :

Équation 1-5

$$A_{131} \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3h_p \nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}$$

Avec ε_1 et ε_3 , les constantes diélectriques des matériaux et du liquide, n_1 et n_3 , les indices de réfraction et ν_e la fréquence d'absorption (en général $\sim 3 \cdot 10^{15} \text{ s}^{-1}$).

Dans cette somme, le premier terme représente la contribution dispersive et le second la contribution polaire aux forces de van der Waals.

Il est possible de manipuler aisément différentes constantes de Hamaker de deux matériaux [van Oss, 1996] par les relations d'approximations suivantes :

$$A_{12} = \sqrt{A_1 A_2}$$

Où A_1 et A_2 représentent les constantes de Hamaker des matériaux 1 et 2 interagissant dans le vide. En présence d'un troisième milieu, liquide noté 3, l'interaction entre les deux matériaux 1 et 2 est donnée par l'approximation :

$$A_{132} = A_{12} + A_3 - A_{13} - A_{23}$$

Si 1 et 2 sont le même matériau il vient :

$$A_{131} = A_1 + A_3 - 2A_{13} \text{ soit :}$$

Équation 1-6

$$A_{131} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2$$

La constante de Hamaker permet de déterminer quantitativement les interactions de van der Waals. Elle représente une énergie d'ordre de grandeur 10^{-20} J . Il existe des constantes de Hamaker pour chaque système 1-3-2 [Ahmadi, 2001]. La constante de Hamaker d'un système dans l'eau (ou plus généralement dans un milieu) est toujours inférieure à la constante du même système dans l'air. Ainsi, la présence d'eau dans le système entraîne une baisse de la contribution attractive des interactions van der Waals si les solides sont de même nature.

1.2.1.2. Les forces électrostatiques

a. L'équation de Poisson-Boltzmann

En solution aqueuse, les particules se chargent naturellement en fonction de la quantité d'ions disponibles dans le milieu, la densité de charge est notée σ (en $C.m^{-2}$). Au voisinage d'une surface chargée, les ions de l'eau de charge opposée sont attirés, ceux de charges de même signe se repoussent, et donc l'eau n'est pas électriquement neutre au voisinage de la particule. Notons, n^+ et n^- représente la concentration (en molécules. m^{-3}) en cations et anions monovalents, la condition d'électroneutralité répond à l'égalité, $n^+ = n^- = n_0$. La charge volumique au point \vec{r} est donné par $\rho(\vec{r}) = e(n^+(\vec{r}) - n^-(\vec{r}))$. Elle est régie par l'équation de Poisson :

$$\Delta V(\vec{r}) = -\frac{\rho(\vec{r})}{\epsilon}$$

où V est le potentiel électrique de l'interface et où ϵ est la permittivité du milieu ($= \epsilon_0 \epsilon_r$ avec ϵ_0 la permittivité du vide et ϵ_r la constante diélectrique du milieu).

En utilisant la distribution de Boltzmann, les concentrations ioniques n^+ et n^- s'écrivent :

$$n^\pm = n_0 \exp\left(-\frac{\pm eV}{k_B T}\right)$$

Avec e , la charge de l'électron.

L'équation de Poisson devient alors l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta V = \frac{2n_0 e}{\epsilon} \sinh\left(\frac{eV}{k_B T}\right)$$

Lorsque l'énergie électrique de chaque ion est plus petite que l'énergie thermique $k_B T$, la linéarisation de l'équation précédente donne pour un électrolyte ou des ions monovalents :

$$\Delta V = \frac{2n_0 e^2}{\epsilon k_B T} V$$

L'équation de Poisson-Boltzmann peut aussi s'écrire :

Équation 1-7

$$\Delta V = \kappa^2 V$$

Où κ^{-1} est l'épaisseur de la double couche électrique, appelée longueur de Debye, donnée par :

Équation 1-8

$$\kappa^{-1} = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{2FI10^3 e^2 N}}$$

Avec N , le nombre d'Avogadro et FI , la force ionique.

Par ailleurs, la force ionique se définit comme la concentration en ions dans une solution :

Équation 1-9

$$FI = \frac{1}{2} \sum (C_i z_i^2)$$

Avec C_i , la concentration en ion de la solution (mol.L^{-1}) et z_i , la charge de l'ion considéré.

Notons que la longueur de Debye est l'échelle qui définit la portée électrique de la charge de surface et donc la portée des interactions électrostatiques. Par exemple, au pH de l'eau pure, la dissociation des molécules d'eau donne une concentration en ions hydronium et hydroxyde de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$; la force ionique est minimum et la longueur de Debye est alors maximum, elle mesure $1 \mu\text{m}$.

b. Expression des forces électrostatiques entre deux plans parallèles

Pour deux surfaces planes infinies de potentiel V_1 et V_2 , séparées d'une distance h (Figure 1-10), une solution de l'équation de Poisson-Boltzmann peut être écrite (détail du calcul en annexe 1) :

Équation 1-10

$$V(z) = \frac{1}{\sinh \kappa h} \left[V_1 \sinh \kappa \left(z + \frac{h}{2} \right) - V_2 \sinh \kappa \left(z - \frac{h}{2} \right) \right]$$

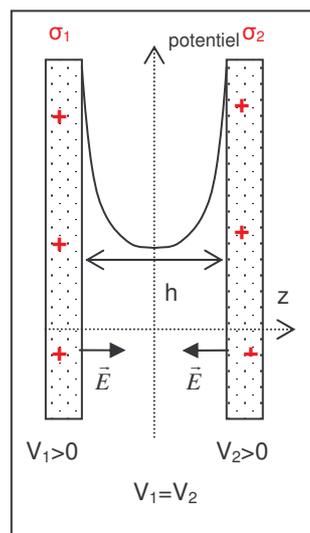


Figure 1-10 : Schéma représentatif de deux plans séparés d'une distance h selon z . Le champ électrostatique \vec{E} est déterminé par les charges de surface (σ_1 et σ_2), le potentiel des surfaces est donné par V_1 et V_2 .

La force par unité de surface (pression) agissant sur la surface est alors la somme de la pression osmotique exercée par les ions et de la pression électrostatique exercée par le champ E_s à la surface sur les charges portées par cette surface :

Équation 1-11

$$F = \Delta n k_B T - \frac{1}{2} \epsilon E_s^2$$

Où :

$$\Delta n = n^+ + n^- - 2n_0$$

$$\Delta n = n_0 \left[\exp\left(\frac{eV}{k_B T}\right) + \exp\left(-\frac{eV}{k_B T}\right) - 2 \right]$$

$$\Delta n = 2n_0 \left[\cosh\left(\frac{eV}{k_B T}\right) - 1 \right]$$

$$\Delta n = 2n_0 \frac{1}{2} \frac{e^2 V^2}{(k_B T)^2}$$

L'expression de la longueur de Debye (Équation 1-8), il résulte que le premier terme de l'Équation 1-11 est :

$$\Delta n k_B T = \frac{1}{2} \kappa^2 V^2 \mathcal{E}$$

Par ailleurs, le champ électrostatique est la dérivée du potentiel : $E = \left(\frac{dV}{dz}\right)$

De plus, l'intégration de l'équation de Poisson- Boltzmann sur z, peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dV}{dz}\right)^2 + C = \frac{1}{2} \kappa^2 V^2$$

Donc le second terme de l'Équation 1-11 est :

$$\frac{1}{2} E_{(z=0)}^2 \mathcal{E} = \left(\frac{1}{2} \kappa^2 V_{(z=0)}^2 - C\right) \mathcal{E}$$

Soit en simplifiant

$$F = \mathcal{E} C$$

C s'obtient à partir de l'Équation 1-10 en prenant par exemple $z = -\frac{h}{2}$

$$C = -\frac{\kappa^2}{2 \sinh^2 \kappa h} \left[V_1^2 + V_2^2 \cosh^2 \kappa h - 2V_1 V_2 \cosh \kappa h - V_2^2 \sinh^2 \kappa h \right]$$

Soit la force électrostatique par unité de surface entre deux surfaces planes parallèles distantes de h :

Équation 1-12

$$F(h) = \frac{\mathcal{E} \kappa^2}{2 \sinh^2 \kappa h} \left[V_1^2 + V_2^2 - 2V_1 V_2 \cosh \kappa h \right]$$

Suivant la valeur de la longueur de Debye, la portée des interactions est plus ou moins grande.

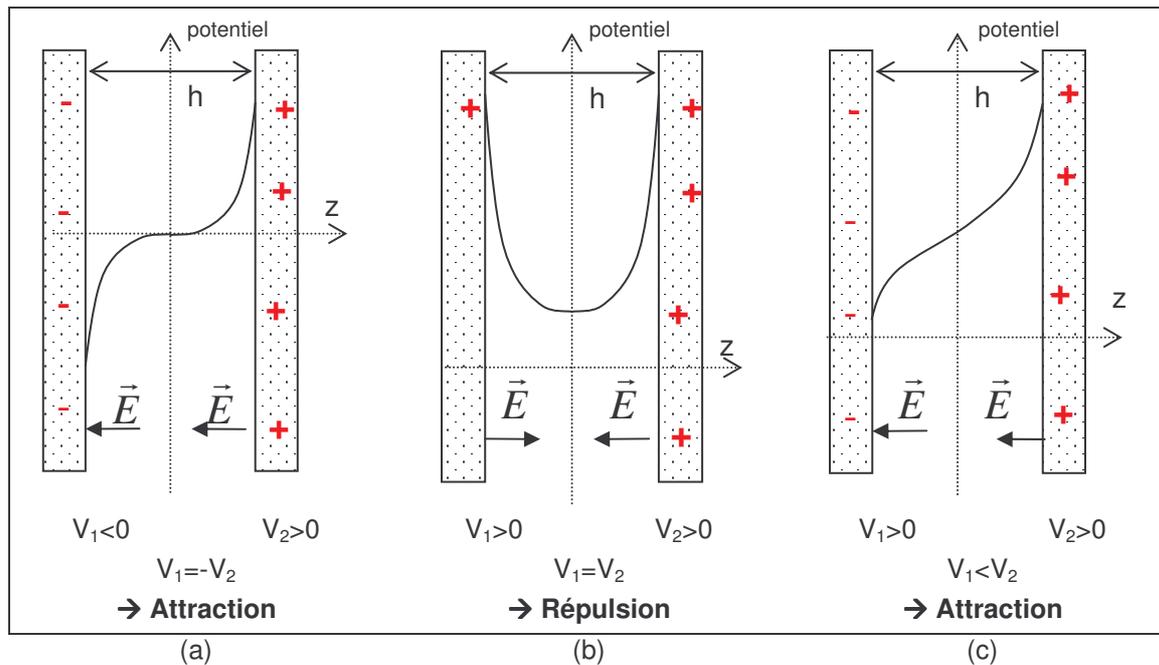


Figure 1-11 : Représentation des potentiels de surface V_1 et V_2 en fonction de la distance de séparation sur z . Les champs électriques résultent de la charge de surface. (a) les potentiels sont opposés, (b) les potentiels sont strictement identiques et (c) les potentiels sont de même signe mais de valeurs différentes.

Suivant la Figure 1-11, lorsque deux surfaces possèdent des potentiels opposés (a), les champs électriques, sont dirigés dans le même sens par symétrie, il y a donc attraction. Pour les mêmes raisons de symétrie, si deux surfaces ont des potentiels de surfaces strictement identiques (b), les champs électriques de surface sont opposés, il y a répulsion.

Si deux surfaces possèdent des potentiels de même signe mais des valeurs différentes (c), il n'y a pas de raison que deux surfaces aient la même charge. En effet, le champ électrique de surface – et donc de charge – est lié au gradient local du potentiel. Si les potentiels des deux surfaces sont suffisamment différents de sorte que la variation de potentiel entre les surfaces est monotone, alors il peut y avoir attraction.

c. Interaction à charge constante ou à potentiel constant

La force d'interaction peut aussi s'écrire en fonction des charges de surfaces (σ_1 et σ_2). Ces dernières sont fonction du potentiel de surface. La loi de l'électrostatique donne :

$$E_{S_1} - E_{massif} = \frac{\sigma_1}{\epsilon\epsilon_0}$$

ou

$$E_{massif} - E_{S_2} = \frac{\sigma_2}{\epsilon\epsilon_0}$$

Où E_S est le champ à la surface dirigé vers l'intérieur du liquide et E_{massif} , le champ au cœur des solides qui est nul.

$$\text{Or } E_S = -\frac{dV}{dz} \text{ à la surface.}$$

Ainsi, à partir de l'Équation 1-10 et la position des surfaces est respectivement pour σ_1 , $z = -\frac{h}{2}$ et

pour σ_2 , $z = \frac{h}{2}$ on a alors :

$$\sigma_1 = E_1 \varepsilon \varepsilon_0 = -\frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sinh \kappa h} [V_1 \kappa - V_2 \kappa \cosh \kappa h]$$

et

$$\sigma_2 = E_2 \varepsilon \varepsilon_0 = \frac{\varepsilon \varepsilon_0}{\sinh \kappa h} [V_1 \kappa \cosh \kappa h - V_2 \kappa]$$

Dans l'Équation 1-12, les paramètres qui interviennent sont les potentiels. Mais est-ce que V_1 et V_2 restent constant lorsque h varie ? Rien ne prouve qu'ils restent constants. Si l'on considère une référence où les surfaces sont à une distance infinie, la force d'interaction à une distance h prend les valeurs qui sont situées entre deux valeurs limites : V_1 et V_2 indépendant de h et σ_1 et σ_2 indépendant de h . Malheureusement, nous n'avons pas accès à l'information $\sigma = f(V)$.

Le paramètre de potentiel de surface semble plus accessible (par zétamétrie) que la charge de surface, c'est pourquoi, nous faisons le choix dans la suite du développement de garder des potentiels de surface des plans fixes dans l'Équation 1-12 en fonction de la distance.

La théorie DLVO est la somme des interactions de van der Waals et électrostatiques. Nous avons développé les expressions de chaque contribution pour deux surfaces planes, il s'agit maintenant d'exprimer les forces décrits par cette théorie pour une surface plane et une sphère.

1.2.2. Interactions sphère-plan

1.2.2.1. Approximation de Derjaguin

L'approximation de Derjaguin [Israelachvili, 1992 p161] pour l'interaction entre une sphère et un plan, suppose que chaque élément de surface quel qu'il soit, n'interagit qu'avec l'élément de surface situé en face de lui (Figure 1-12). Il faut que le rayon R de la sphère soit très supérieur à la portée des interactions pour cette hypothèse soit justifiée.

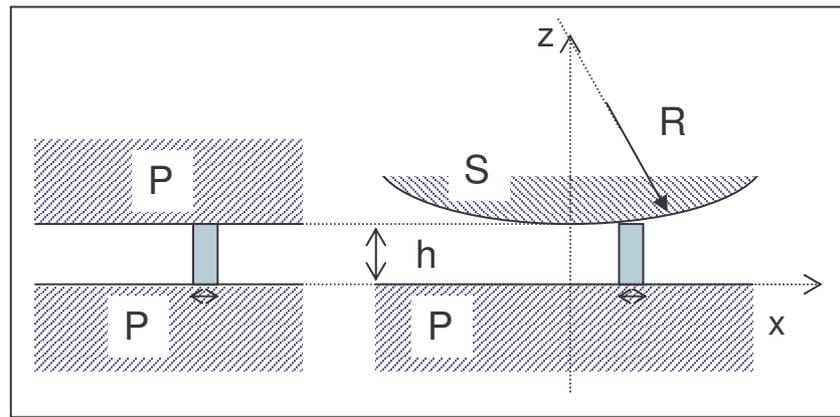


Figure 1-12 : Représentation sphère-plan (SP) de l'approximation de Derjaguin. Une portion de surface est en regard avec une autre, exactement comme deux plans (PP) interagissant à la même distance h.

Cette approximation donne une relation entre l'énergie d'interaction entre deux plans parallèles et la force sphère-plan à la même distance h. La force entre deux plans (F_{PP}) est l'opposé de la dérivée de leur énergie d'interaction (W_{PP}) par rapport à la distance les séparant :

$$F_{PP}(z) = -\frac{dW_{PP}(z)}{dz}$$

La distance z entre 2 éléments de surface en interaction est liée à leur position radiale x par rapport à l'axe central : $z = h + \frac{x^2}{2R}$ avec h la distance minimum entre les deux éléments.

L'aire totale des surfaces en interaction à la distance z donnée est donc $2\pi x dx = 2\pi R dz$ et la force entre une sphère et un plan (F_{SP}) s'écrit :

$$F_{SP} = \int_{x=0}^{\infty} F_{PP}(z) 2\pi x dx = \int_{z=h}^{\infty} F_{PP}(z) 2\pi R dz = 2\pi R \int_{z=h}^{\infty} -\frac{dW_{PP}}{dz} dz = 2\pi R W_{PP}(h)$$

La force entre une sphère et un plan devient donc :

Équation 1-13

$$F_{SP}(h) = 2\pi R W_{PP}(h)$$

Cette relation est utilisable pour des particules de diamètre supérieur à 0,4 μm (notre étude). Pour des diamètres de particule inférieurs, il faut se poser la question de la portée effective des interactions.

Dans l'Équation 1-13 et Équation 1-2, il résulte que la force d'interaction entre une sphère et un plan peut aussi être écrite en fonction de la tension de surface du solide dans l'air (γ_S) ou dans un milieu liquide (γ_{SL}) [Israelachvili, 1992 p326], qui redonne l'Équation 1-3 : $F_{SP} = -4\pi R \gamma_{SL}$.

1.2.2.2. Expressions de la force DLVO entre une sphère et un plan

L'approche ci dessus est en principe valable pour tous les types d'interactions de courte portée. Nous l'appliquons ici à la théorie DLVO. L'expression des forces de van der Waals entre une particule sphérique et une surface plane devient avec l'Équation 1-4 et l'Équation 1-13 :

Équation 1-14

$$F_{vdW}(h) = -\frac{AR}{6h^2}$$

Une expression de la force d'interaction électrostatique entre une sphère et une surface plane nécessite le calcul de l'énergie entre deux plans.

L'énergie par unité de surface entre deux plans parallèles est l'intégration de la force par unité de surface entre ces plans sur le domaine $h \rightarrow \infty$:

$$W = \int_h^{\infty} -\frac{\epsilon\kappa^2}{2\sinh^2 \kappa h} [V_1^2 + V_2^2 - 2V_1V_2 \cosh \kappa h] dh,$$

$$\text{Soit } W = \frac{\epsilon\kappa}{2\sinh \kappa h} [2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa h)]$$

Suivant l'approximation de Derjaguin, la force électrostatique entre une sphère et un plan est donc :

Équation 1-15

$$F_{elec} = \frac{\pi R \epsilon \kappa}{\sinh \kappa h} [2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa h)]$$

La force d'interaction dite DLVO entre une particule sphérique et un substrat plan est donnée par la somme des composantes de van der Waals et électrostatiques :

Équation 1-16

$$F_{DLVO}(h) = F_{vdW} + F_{elec} = -\frac{AR}{6h^2} + \frac{\epsilon\kappa\pi R}{\sinh \kappa h} [2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa h)]$$

Cette force d'interaction DLVO donne une contribution de tension de surface solide-liquide égale à $\gamma_{DLVO} = -\frac{F_{(h=0)}}{4\pi R}$. Or les forces de van der Waals et électrostatique en $h=0$ divergent. C'est pourquoi, dans l'évaluation numérique, le contact ne sera jamais pris en $h=0$ mais à la distance de coupure d_0 (ou distance de Lennard Jones).

Équation 1-17

$$\gamma_{DLVO} = \gamma_{vdW} + \gamma_{elec} = -\frac{A}{24\pi d_0^2} + \frac{\epsilon\kappa}{4\sinh \kappa d_0} [2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa d_0)]$$

Il faut noter par ailleurs que cette équation est seulement une composante de l'énergie d'adhésion, puisque les interactions de courte portée sont négligées. Comme nous l'avons déjà discuté, la théorie DLVO quantifie la force d'adhésion due aux interactions à longue portée. Si le milieu est apolaire, les interactions de courte portée sont négligeables. Par contre pour un liquide comme l'eau, des effets à courte portée peuvent être importantes. Lorsque des études menées sur les mesures des forces d'adhésion ne sont pas en accord avec cette théorie, les auteurs expliquent généralement ce phénomène par la présence de forces non-DLVO, provenant des interactions de courte portée [Israelachvili, 1992 p260], [Claesson, 1987], [van Oss, 1996].

Les expressions obtenues dans ce paragraphe montrent que pour réaliser le calcul des tensions de surface d'adhésion, il est nécessaire de connaître les caractéristiques du milieu (constante diélectrique et force ionique), du substrat et de la particule (nature chimique et potentiel de surface).

De plus, la force est liée à tension interfaciale solide-liquide au rayon de la particule par une relation simple.

1.2.3. Influence de la rugosité

Les relations données pour le calcul des forces DLVO se sont montrées tout à fait valables pour des particules sphériques en contact avec des surfaces lisses [Andersson, 2002], [Larson, 1997]. Cependant, il est bien établi (paragraphe 1.1.3) que la présence de rugosité peut réduire l'importance des interactions de courte portée sur la théorie DLVO.

Deux échelles de rugosité sont à prendre en compte : la "macro rugosité" où la particule est bien plus petite que la rugosité du substrat et la "micro rugosité" où le substrat et la particule sont du même ordre de grandeur.

1.2.3.1. L'échelle " macro rugosité "

La " macro rugosité " intervient à une échelle où la rugosité du substrat est très supérieure à la taille des particules (Figure 1-13). Ce dernier type de rugosité n'est pas abordé dans la littérature.

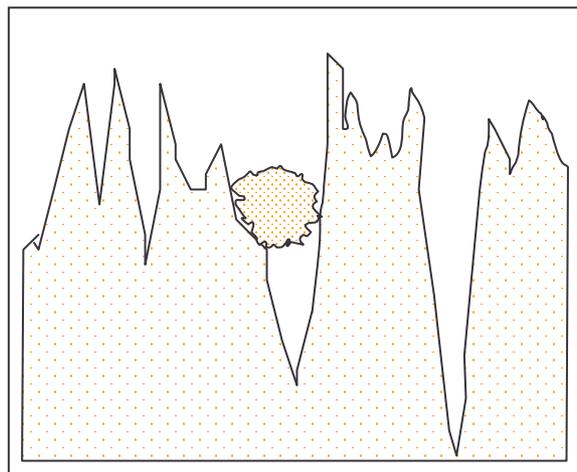


Figure 1-13 : Présentation schématique de la "macro rugosité", une particule adhérente de petite dimension par rapport au substrat rugueux.

1.2.3.2. L'échelle de la "micro rugosité"

La "micro rugosité" de la Figure 1-6 (b) où la taille de la particule est du même ordre de grandeur que le substrat. La surface de contact est ainsi effectivement diminuée.

Il a été montré que la rugosité diminue l'adhésion [de Gennes, 2002]. Par exemple, pour une particule de silice de 5-10 μm et de rugosité de 0,14 nm collée à un levier de microscope à force atomique (AFM) en contact avec trois surfaces de rugosité 0,14, 0,24 et 0,40 nm ; les résultats de force d'adhésion sont respectivement de 25, 17 et 9 mN/m [Mori, 2002].

Pour expliquer ce comportement, Rumpf [Rumpf, 1990] élabore une nouvelle expression des forces de van der Waals incluant le diamètre d'une aspérité sphérique qui joue le rôle de rugosité :

$$F_{Rumpf} = -\frac{AR}{6h^2} \left[\frac{1}{1 + \frac{R}{r}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{r}{h}\right)^2} \right]$$

avec A, la constante de Hamaker, R le rayon de la particule, r le rayon de l'aspérité et h, la distance particule- substrat.

Cette expression a été par la suite complétée par Rabinovich *et al.* [Rabinovich, 2000] en substituant le rayon de l'aspérité par la rugosité de la surface (Rq : rugosité quadratique):

$$F_{Rabinovich} = -\frac{AR}{6h^2} \left[\frac{1}{1 + \frac{R}{1,48Rq}} + \frac{1}{\left(1 + \frac{1,48Rq}{h}\right)^2} \right]$$

Cette dernière équation est validée expérimentalement pour des rugosités de substrats de 0,17 à 10,5 nm lors de mesures de force par microscope à force atomique à l'air, [Rabinovich, 2001].

Finalement, les différents auteurs [Rabinovich, 2002], [Gotzinger, 2004] ayant travaillé sur l'influence de la rugosité sur l'adhésion se sont principalement penchés sur de faible rugosité de l'ordre du nanomètre à l'air. Ce milieu implique que les forces électrostatiques sont négligeables devant les forces de van der Waals.

Outre les caractéristiques physico-chimiques du substrat et des particules et les propriétés du milieu, il est nécessaire de connaître les formes et rugosités du système pour le calcul des forces d'adhésion.

Finalement pour atteindre les valeurs de forces d'adhésions que ce soit par le calcul (chapitre 2) ou par la mesure (chapitre 3), il est nécessaire de connaître le système particule-substrat dans son milieu.

1.2.4. Expression de l'énergie d'adhésion DLVO entre une sphère et un plan

Pour estimer l'énergie nécessaire au retrait d'une particule d'un substrat, il faut estimer l'énergie totale d'adhésion. La particule ne pourra être retirée qu'en lui fournissant au minimum cette énergie. Ce paragraphe a pour but de déterminer cette énergie d'adhésion pour le système sphère-plan.

Pour un système idéalement rigide, l'énergie d'adhésion dérive directement de la force d'adhésion déterminée précédemment. L'énergie nécessaire pour amener la sphère au contact du plan est la somme des contributions de van der Waals et électrostatiques. En effet, les interactions à courte portée n'interviennent pas lors de cette approche. Son expression de calcul à partir de la force DLVO entre une sphère et un plan à la distance h s'écrit :

$$W_{DLVO} = \int_{h_0}^{\infty} F_{DLVO}(h)dh$$

Les formules des contributions de van der Waals et électrostatiques sont données par l'Équation 1-4 et l'Équation 1-15 :

$$F_{DLVO}(h) = 2\pi R \left(\frac{-A}{12\pi h^2} \right) + 2\pi R \frac{\epsilon \kappa}{2 \sinh \kappa h} \left[(V_1^2 + V_2^2) (-\exp(-\kappa h)) + 2V_1 V_2 \right]$$

Ainsi,

$$\text{Équation 1-18} \quad W_{DLVO} = -\frac{AR}{6d_0} + \epsilon \pi R \left[(V_1^2 + V_2^2) \ln(1 + \exp(-2\kappa d_0)) + 2V_1 V_2 \ln \left(\frac{1 + \exp(-\kappa d_0)}{1 - \exp(-\kappa d_0)} \right) \right]$$

Cette équation nous donne l'énergie d'adhésion d'une sphère et d'un plan idéalement rigides. Dans un système réel, le contact ne se résume pas à un seul point de contact entre la sphère et le plan car les solides se déforment sous l'effet des forces d'interaction (Figure 1-14).

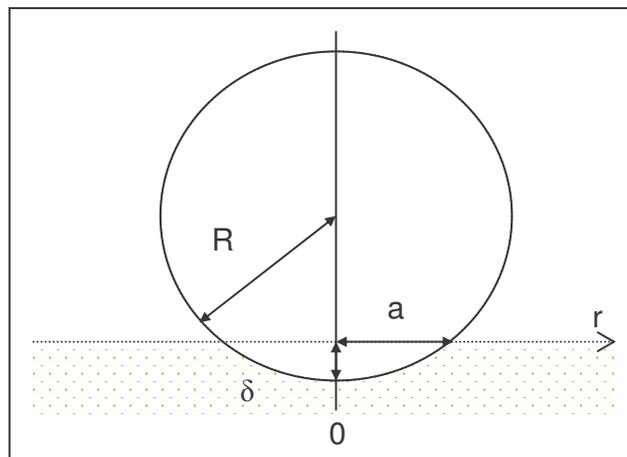


Figure 1-14 : Représentation du contact particule de rayon R- substrat, a : rayon de contact, delta : épaisseur de déformation.

Le modèle le plus simple pour le contact élastique d'une particule sur une surface a été développé par Hertz en 1896. Ce modèle montre qu'il est possible de ramener le contact sphère-plan à un contact sans déformation du plan, la sphère étant affectée de caractéristiques mécaniques qui moyennent les siennes propres et celles du vrai plan. Le module d'Young déduit (E^*) de cette sphère est liée à la constante de Poisson des matériaux :

Équation 1-19

$$E^* = \frac{E_1}{(1-\nu_1^2)} + \frac{E_2}{(1-\nu_2^2)}$$

Avec E_1 et E_2 , les modules Young des matériaux 1 et 2 et ν_1 et ν_2 les coefficients de Poisson des matériaux 1 et 2.

Dans la théorie du contact de Hertz, le rayon du contact, a, s'exprime par : $a^2 = R\delta$

Avec δ : épaisseur de la déformation et R, le rayon de la particule.

A partir de cette expression, Hertz a montré que la force élastique variait en fonction du rayon de la particule, de la profondeur d'indentation et des propriétés mécaniques du matériau :

Équation 1-20

$$F_{\text{élastique}} = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} \delta^{3/2}$$

A l'équilibre et sans force extérieure ajoutée, la somme totale des forces sur la sphère impose $F_{\text{adh}} = F_{\text{élastique}}$. En effet, le rapport du poids de la sphère avec la force d'adhésion peut s'écrire :

$$\frac{\text{Poids}}{F_{\text{adh}}} = \frac{4\pi \Delta\rho g R^3}{3 \cdot 4\pi\gamma_{SL} R} = \frac{\Delta\rho g R^2}{3\gamma_{SL}}$$

Avec $\Delta\rho$, la différence entre les densités de la particule et du liquide et g , l'accélération de la gravité.

Ainsi, on peut définir un rayon (l_c) pour lequel le poids et la force d'adhésion sont équivalents :

$$l_c = \sqrt{\frac{3\gamma_{SL}}{\Delta\rho g}}$$

Ce rayon l_c est appelé longueur capillaire. Si $R \ll l_c$, alors le poids est négligeable.

Par exemple pour une particule d'alumine dans l'eau ($\Delta\rho = 2970 \text{ kg.m}^{-3}$) de 20 μm de diamètre, une tension de surface de 40 mN.m^{-1} , $l_c = 2 \text{ mm}$. Cette longueur capillaire est effectivement très supérieure au rayon de la sphère et donc $F_{\text{adh}} = F_{\text{élastique}}$.

Ainsi on peut déduire de l'Équation 1-20, la profondeur de l'indentation en fonction de la force d'adhésion :

$$\delta = \sqrt[3]{\frac{9F_{\text{élastique}}^2}{16E^{*2}R}}$$

avec $a^2 = R\delta$, le rayon de la surface de contact est :

$$a = \sqrt[3]{\frac{3F_{\text{élastique}}R}{4E^*}}$$

Deux effets s'ajoutent algébriquement pour déterminer l'énergie totale d'une particule adhérente à une surface :

- L'énergie élastique W_E de déformation élastique des matériaux ($W_E > 0$)
- L'énergie ($W_{\text{adh}} < 0$) des effets d'adhésion. Cette dernière peut être découpée en deux termes : le terme "d'approche" (W_{DLVO}) correspondant à l'énergie pour amener la particule de l'infini jusqu'au contact sans la déformer que nous avons calculé à l'Équation 1-18 (énergie définie au début du paragraphe), et un terme "de surface" (W_S) correspondant au travail des forces d'adhésion lors de la déformation élastique au cours de laquelle le contact ponctuel devient un contact d'aire finie.

L'énergie élastique est l'opposée du travail de la force élastique sur la distance d'enfoncement, δ , ainsi l'Équation 1-20 donne :

$$W_E = \int_0^{\delta} F_{\text{élastique}} dh = \frac{4}{3} E^* R^{1/2} \int_0^{\delta} h^{3/2} dh$$

Ainsi,

$$W_E = \frac{8}{15} E^* R^{1/2} \delta^{5/2}$$

En remplaçant δ par son expression en fonction de la force d'adhésion, nous obtenons en fonction de la tension interfaciale solide-liquide :

Équation 1-21

$$W_E = \frac{8}{15} \frac{(3\pi\gamma_{SL})^{5/3} R^{4/3}}{E^{*2/3}}$$

Le travail de l'adhésion lorsque la particule passe de l'enfoncement nul à l'enfoncement δ est l'énergie de surface W_S :

$$W_S = -4\pi\gamma_{SL} R\delta$$

et avec $a^2 = R\delta$

$$W_S = -4\pi a^2 \gamma_{SL}$$

En remplaçant le rayon de contact par sa valeur en fonction de la force d'adhésion et par l'approximation de Derjaguin, nous obtenons :

Équation 1-22

$$W_S = -\frac{4}{3} \frac{(3\pi\gamma_{SL})^{5/3} R^{4/3}}{E^{*2/3}}$$

Il vient alors que l'énergie totale d'adhésion est la somme algébrique :

$$W_{Totale} = W_{DLVO} + W_E + W_S$$

où W_{DLVO} est donnée par l'Équation 1-18.

L'énergie totale pour retirer une particule est proportionnelle à R ou à $R^{4/3}$ selon que la contribution DLVO ou la contribution superficielle domine.

Une application numérique pour une particule de saphir de $0,4 \mu\text{m}$ de diamètre, sur un substrat de saphir avec une tension interfaciale solide-liquide de $1 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ dans une solution de force ionique de $10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et un potentiel de surface de 25 mV , donne une énergie totale de l'ordre de 10^{-18} J . La majorité (environ 99%) de l'énergie provient de la contribution de l'énergie DLVO.

Pour le même système avec une particule de $15 \mu\text{m}$, l'énergie totale est de l'ordre de 10^{-16} J et la contribution de l'énergie DLVO est toujours largement majoritaire à 99%. Avec des particules de taille plus importante, de 2 mm de diamètre, l'énergie totale nécessaire pour le retrait est de 10^{-14} J .

Dans toutes les conditions envisagées, cette énergie est supérieure à l'énergie du mouvement Brownien ($k_B T$) d'au moins deux ordres de grandeur. C'est-à-dire que l'agitation thermique proprement dite n'affecte pas le mouvement des particules.

On déduit de cette analyse, que l'énergie nécessaire pour retirer des particules de taille $0,4 \mu\text{m}$ d'un substrat doit être supérieure à une valeur minimum de 10^{-18} J. Cette valeur minimale augmente proportionnellement à la taille des particules.

1.3. Moyens pour le retrait particulaire ou comment vaincre les forces d'adhésion

Nettoyer est l'action de retirer des salissures d'un substrat. Dans notre étude, les salissures sont les particules. En conséquence, nettoyer implique de vaincre l'attraction particule-substrat et demande une énergie opposée par rapport au sens de l'adhésion. La première piste à envisager est de faire varier des paramètres de l'expression des forces d'adhésion pour minimiser la valeur de l'adhésion. Par la suite d'autres pistes peuvent être suivies pour améliorer le nettoyage. Il existe des moyens qui, soit engendrent des forces en différentes directions, soit ont une action globale sur le système en abaissant d'adhésion. L'injection d'une énergie extérieure à la particule, le changement de la température, la réactivité chimique de la surface, ou encore d'addition de molécules tensioactives pour abaisser les forces d'adhésion, sont les points développés dans ce paragraphe.

1.3.1. Abaisser l'adhésion en jouant sur les paramètres des forces d'adhésion

L'Équation 1-17 représente la tension interfaciale due aux interactions de longue portée. Cette expression a été établie à partir de l'expression des forces d'adhésion de longue portée :

$$\text{Équation 1-17} \quad \gamma_{DLVO} = \gamma_{vdW} + \gamma_{elec} = -\frac{A}{24\pi d_0^2} + \frac{\epsilon\kappa}{4 \sinh \kappa d_0} \left[2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa d_0) \right]$$

Plusieurs paramètres peuvent être contrôlés pour réduire cette tension interfaciale solide-liquide.

L'eau est le milieu liquide choisi pour le nettoyage. De ce fait, plusieurs paramètres sont fixés et ne peuvent pas varier :

La constante de Hamaker est définie pour un système solide-liquide-solide. La distance de coupure d_0 est elle aussi fixée lorsque le milieu est l'eau. Enfin, la constante diélectrique ϵ est connue pour l'eau ($\epsilon_0\epsilon_r = \epsilon = 8.85 \cdot 10^{-12} \cdot 78,4 \text{ F.m}^{-1}$).

Un paramètre peut varier fortement, c'est la longueur de Debye, κ^{-1} . Mais en travaillant sur l'Équation 1-17, on voit que ce paramètre n'intervient en fait pas dans la force d'adhésion. La longueur de Debye κ^{-1} peut être comprise entre $1 \mu\text{m}$ pour une solution de force ionique de $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ et 1 nm pour une force ionique de $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$. La distance de coupure (d_0) est de l'ordre du dixième de nm. Ainsi le produit κd_0 est toujours inférieur à 1. Par conséquent, deux simplifications

peuvent être réalisées sur l'Équation 1-17. Les simplifications des expressions $\sinh \kappa d_0 \sim \kappa d_0$ et $\exp(-\kappa d_0) \sim 1$, donnent une expression simplifiée dans laquelle κ^{-1} n'intervient plus :

$$\gamma_{DLVO} = \gamma_{vdW} + \gamma_{elec} = -\frac{A}{24\pi d_0^2} + \frac{1}{4} [2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2)]$$

On peut en conclure que la force ionique n'est pas en elle-même un paramètre à faire varier pour diminuer l'adhésion.

Finalement, seuls les potentiels de surface V_1 et V_2 sont les paramètres qui ne sont pas fixes. Ainsi avec différentes valeurs de ces potentiels, la contribution électrostatique est soit positive donc répulsive, soit négative donc attractive (Figure 1-15).

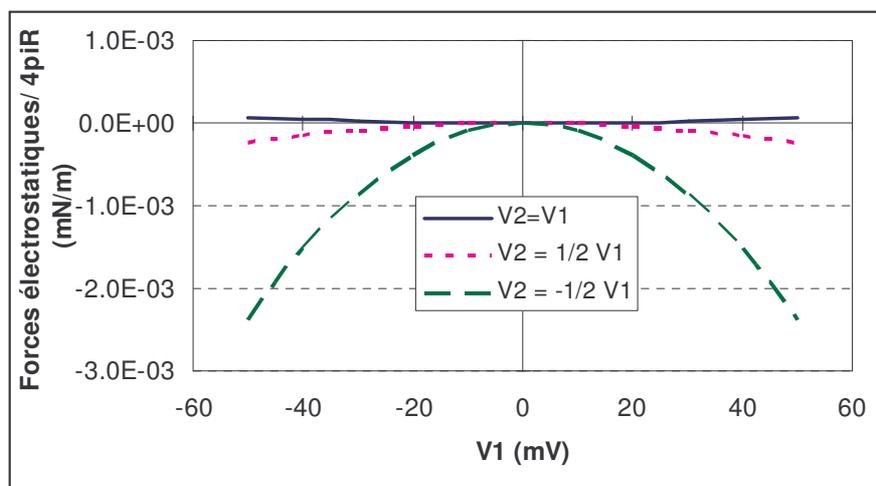
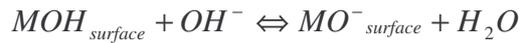
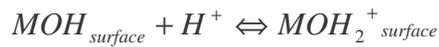


Figure 1-15 : Influence des potentiels de surface V_1 et V_2 sur la valeur de la contribution électrostatique. Les valeurs négatives correspondent à une attraction.

Ainsi, avec des valeurs de potentiels de surface V_1 et V_2 identiques, les surfaces ont tendance à la répulsion. A l'inverse avec des potentiels de signes opposés, la contribution électrostatique des tensions interfaciales est négative et les surfaces s'attirent. Par ailleurs, deux potentiels de même signe mais de valeurs différentes engendrent une attraction, ce qui a déjà été énoncé à la fin du paragraphe 1.2.1.2.

En conclusion, le seul paramètre sur lequel on peut espérer jouer pour la baisse de l'adhésion est le potentiel de surface.

Pour changer le potentiel de surface d'un substrat ou d'une particule, il faut connaître la nature chimique des surfaces. Ainsi si les surfaces sont composées d'un oxyde métallique, MOH (ce qui est notre cas pour l'alumine des substrats de céramique et d'aluminium anodisé), le potentiel de surface peut évoluer avec le changement de pH de la solution avec laquelle les surfaces sont au contact. Par conséquent, en solution acide, la surface capte un proton, le potentiel de surface est positif, en solution basique, la surface libère un proton, le potentiel de surface devient négatif [Sadek, 1970] :



Il existe un pH où la surface est neutre, c'est le point de charge nulle (PCN).

La double couche électrique qui correspond au cortège d'ions présents sur une surface crée un écran qui rend difficile la mesure directe du potentiel de surface. Une donnée accessible par la mesure et représentative de ce potentiel de surface, est le potentiel zêta. Le détail de sa mesure et de son évolution en fonction du pH de la solution est discuté au chapitre 2.

L'influence du pH et donc de la force ionique sur l'adhésion d'une particule sur un substrat est détaillée lors de la mesure de la force d'adhésion au chapitre 3 et lors de la mesure d'efficacité d'un nettoyage par solution pH au chapitre 4.

Mise à part la variation des potentiels de surface qui ont une influence sur l'équation de l'adhésion, d'autres moyens peuvent permettre le retrait d'une particule sur un substrat.

1.3.2. Variation de la température

La variation de la température peut jouer plusieurs rôles dans le nettoyage. En effet, la température peut jouer sur l'agitation thermique, la dissolution de salissures, la viscosité des contaminations liquides et la tension de surface.

L'exemple donné à la fin du paragraphe 1.2.4 laisse supposer que l'agitation thermique ($k_B T$) est une composante négligeable dans nos systèmes. Les contaminations présentes sur les substrats de l'étude sont des particules sans doute insolubles dans l'eau chaude. Par contre, il est généralement reconnu que l'augmentation de la température à un effet de diminution de l'ensemble des tensions de surface d'un système.

L'augmentation de la température abaisse la tension superficielle de l'eau. L'équation donnant la tension superficielle de l'eau jusqu'au point critique est [Cooper, 1994] :

$$\gamma_{eau} = 235,8 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)^{1,256} \left(1 - 0,625 \left(1 - \frac{T}{T_c}\right)\right)$$

Avec T_c température absolue critique de l'eau (= 374°C)

Soit la Figure 1-16 entre 0 et 100°C :

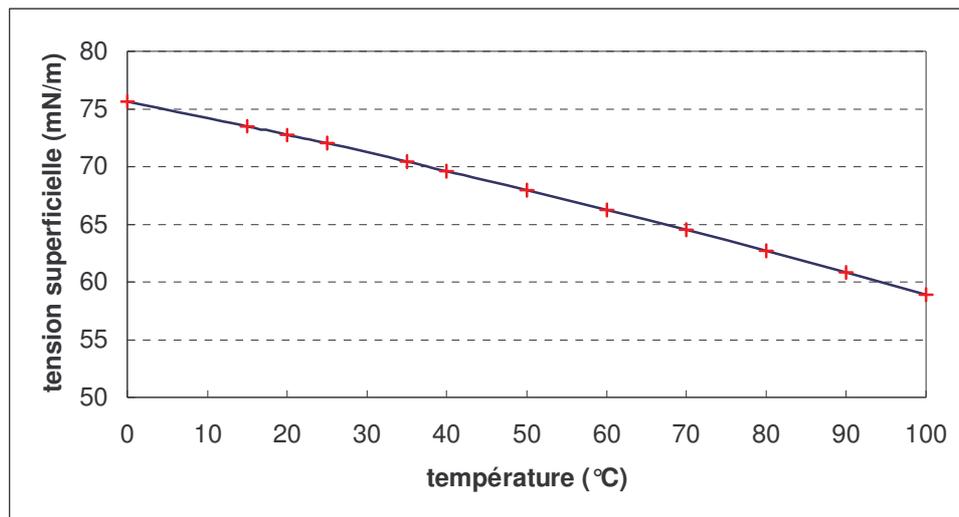


Figure 1-16 : Influence de la température sur la tension superficielle de l'eau.

Ainsi entre 20 et 80 °C, la tension superficielle de l'eau est abaissée d'environ 15%. Il est possible d'imaginer, par l'équation d'Young (Équation 1-1), que la tension interfaciale solide-liquide est abaissée du même ordre de grandeur. Par conséquent et avec l'aide de l'approximation de Derjaguin ($F=4\pi\gamma_{SL}$), les forces d'adhésion pourraient être aussi diminuées par augmentation de la température.

Au niveau pratique, l'augmentation de la température est un moyen commode pour améliorer le nettoyage, elle est discutée au paragraphe 4.2.

1.3.3. Apporter une énergie extérieure à la particule

Le premier moyen pour effectuer le retrait d'une salissure sur une surface est l'agitation mécanique. En effet, la technique de lavage sans aucune agitation dans le milieu n'est pas efficace [Timmerman, 2003]. Toutes sortes de moyens sont disponibles pour créer un mouvement dans un milieu occasionnant des écoulements hydrodynamiques, et donc une force capable de "balayer" la particule de son substrat.

Le retrait particulaire par écoulement hydrodynamique (U) peut avoir lieu selon trois mécanismes différents [Burdick, 2001] : la poussée (lifting), la glisse (sliding) et le roulement (rolling). Ce dernier semble être le mécanisme le plus efficace (Figure 1-17).

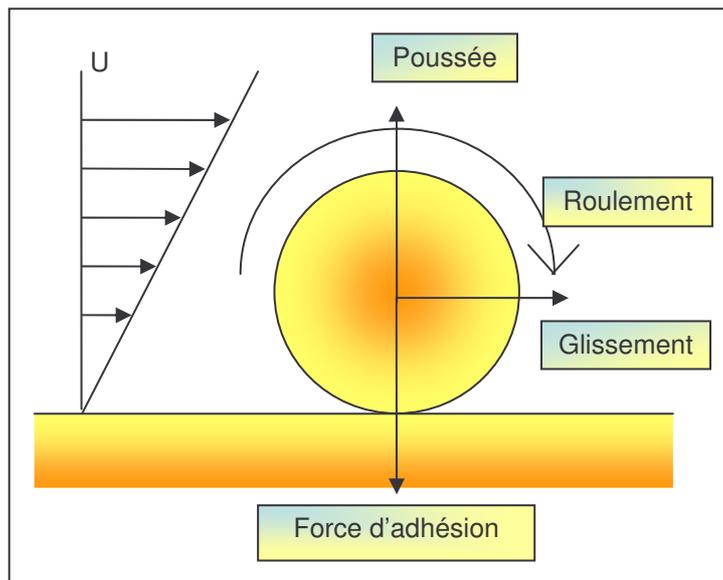


Figure 1-17 : Adhésion entre une particule et un substrat et les forces engendrées par l'agitation.

Deux types de méthodes existent, l'agitation par rotation et l'agitation par ondes sonores.

L'agitation par rotation ou centrifugation, c'est-à-dire les techniques utilisant un moteur pour provoquer un mouvement du récipient contenant l'eau et la pièce à nettoyer, est efficace pour des tailles de particules assez importantes, typiquement supérieures à un diamètre de 50 μm [Lam, 1992]. Ceci représente un diamètre bien supérieur aux contraintes de notre étude (0,4 μm).

La technique par "spin" consiste à positionner un substrat contenant des particules sur un plateau perpendiculaire à l'axe de révolution d'un moteur en rotation. La force engendrée par la centrifugation (F_c) peut s'écrire :

$$F_c = \Delta\rho Va_c$$

Avec $\Delta\rho$, la différence de densité entre la particule et le milieu (en $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$), V , le volume de la particule (en m^3) et a_c , l'accélération (en $\text{N}\cdot\text{kg}^{-1}$ ou $\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$).

Ainsi, par exemple pour une particule de silice de 0,5 μm de rayon, adhérente avec une force de 10^{-10} N, l'accélération nécessaire pour le retrait est d'environ 64 $\text{km}\cdot\text{s}^{-2}$. A titre de comparaison, l'accélération d'un plateau tournant à 1000 $\text{tours}\cdot\text{min}^{-1}$ de 10 cm de rayon, est de 1,1 $\text{km}\cdot\text{s}^{-2}$ ($a_c = 4\pi^2 f^2 L$, avec f la fréquence de rotation en $\text{tour}\cdot\text{s}^{-1}$ et L le rayon du plateau en m). Effectivement, la plupart des études s'accordent à dire que la technique par centrifugation n'est pas efficace pour des particules submicroniques [Visser, 1995]. Néanmoins avec l'addition de spray et de mégasons, le retrait de particules de polystyrène de 0,1 à 0,5 μm sur un substrat de silicium, par centrifugation, semble efficace [Zhang, 2000].

Cette technique n'est malheureusement applicable qu'à des pièces lisses et planes.

L'utilisation des ondes acoustiques pour des applications de nettoyage, est connue depuis les années 30. L'utilisation d'ultrasons (>18 kHz) dans l'eau est une méthode très efficace puisque ces ondes génèrent des énergies locales très puissantes. Suivant l'application de nettoyage désirée, les

fréquences changent. En effet, l'industrie de la métallurgie utilise des bains d'ultra-sons à 40 kHz pour le dégraissage ou le nettoyage de pièces. L'industrie de la microélectronique utilise des fréquences au delà de 800 kHz. Les différences dans les valeurs de fréquences sont essentiellement motivées par la taille de particules à retirer et les risques à l'endommagement de la surface. En microélectronique, les fréquences élevées enlèvent les petites particules (submicroniques) sans abîmer les motifs de circuits intégrés sur les plaquettes de silicium.

Le nettoyage par ultrasons est donc une bonne méthode, mais avec l'obligation d'être dans les conditions optima à son application (cf. chapitre 0).

1.3.4. Changer la réactivité chimique des substrats

Nous avons vu que le changement de pH des solutions est un moyen de faire varier la force ionique du milieu et les potentiels de surface des substrats et des particules. Les solutions pH peuvent aussi réagir chimiquement avec les surfaces et modifier les interactions à courte portée.

L'attaque chimique par un acide ou une base dépend de la capacité de la surface à adsorber les protons ou des ions hydroxydes. La prévision de la thermodynamique de ces réactions a été sujet à de nombreuses recherches dont la plus complète est l'établissement des diagrammes potentiel-pH de M. Pourbaix [Pourbaix, 1974]. Par contre, la cinétique des réactions acido-basique n'est pas prévisible et seule l'expérience peut rendre compte de la possibilité de graver une surface avec une solution acide ou basique.

La gravure permet de créer une distance plus importante entre la particule et le substrat à nettoyer, rendant les forces d'adhésion inopérantes. Quelques nanomètres suffisent pour que le retrait soit efficace (Figure 1-18).

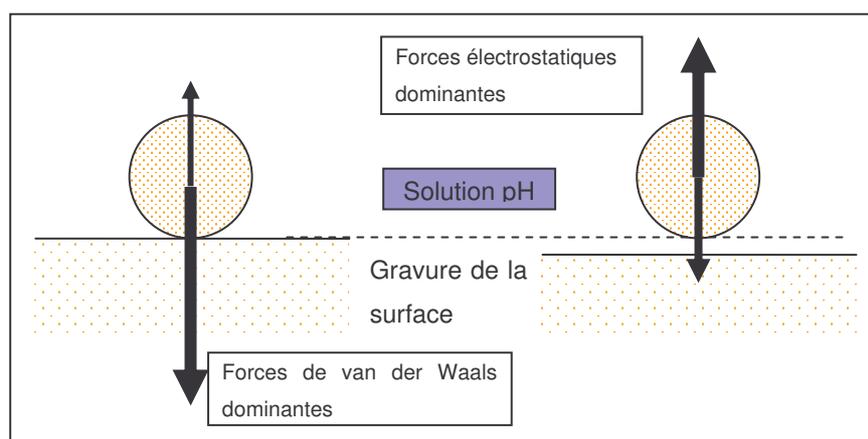


Figure 1-18 : Représentation du retrait d'une particule sur un substrat sous l'action d'une solution pH.

Dans l'industrie microélectronique, cette technique est largement utilisée pour le retrait des particules sur les substrats de silicium avec une couche d'oxyde chimique. En effet, la silice est

soluble dans les bases, une épaisseur de silice est retirée, la particule n'est plus en contact avec le substrat, elle est mise en solution [Itano, 1993], [Qin, 2003].

Les expériences menées dans ce sens sont explicitées au paragraphe 4.3.

1.3.5. Ajout de molécules de tensioactifs

L'addition de tensioactifs dans un bain de nettoyage a deux vocations, améliorer le mouillage d'une solution sur une surface et agir en tant que détergent c'est-à-dire retirer une contamination d'un substrat en évitant la re-déposition.

Les molécules de tensioactifs sont des molécules avec "deux parties d'affinités différentes : une partie hydrophile (polaire) qui se mélange volontiers à l'eau, et une partie hydrophobe (apolaire) qui déteste l'eau" [de Gennes, 2002]. Ces molécules s'adsorbent préférentiellement aux interfaces : liquide-air et liquide-solide créant ainsi une continuité à l'interface. La tête hydrophile toujours dirigée vers l'eau et la queue hydrophobe dirigée vers l'air ou vers le solide s'il est hydrophobe. Ainsi, la surface de l'interface solide-liquide est minimisée, l'angle de contact abaissé et la solution mouille mieux le substrat, d'autant plus si le substrat est rugueux.

De plus, la capacité des molécules de tensioactifs à s'assembler permet l'aide au décrochage des particules et à la non ré-adhésion.

L'action de ces molécules est détaillée au paragraphe 4.4

1.4. Conclusion

Nous avons présenté les différentes problématiques liées à l'adhésion d'une particule sur une surface et les modes de retrait facilement accessibles. Nous avons d'abord discuté de la tension interfaciale solide-liquide qui représente l'adhésion totale et idéale d'un substrat avec une particule de même nature dans un liquide. Par la suite, nous avons précisé comment l'adhésion pouvait se définir aussi par les interactions de longue portée et que la théorie DLVO permettait de calculer les forces liant une particule sphérique à un substrat lisse.

Pour compenser ces forces d'adhésion, nous avons discuté plusieurs pistes, l'augmentation de la température du bain, l'utilisation d'ondes ultra sonores, la variation du pH des solutions et l'ajout de molécules tensioactives.

CHAPITRE 2 :

Caractérisation des paramètres physico- chimiques pour le calcul de la force d'adhésion

Il s'agit, dans ce chapitre, de déterminer l'amplitude de la force d'adhésion. Deux approches sont présentées. La première tente une détermination expérimentale des tensions interfaciales solide-liquide par la méthode des angles de contact. La seconde approche est plus mathématique, elle consiste à appliquer numériquement la théorie DLVO à notre système. Pour cela, les caractéristiques physico-chimiques des substrats et de leurs particules résiduelles sont mesurées. Ces particules résiduelles sont ensuite rapprochées de particules modèles de plus grandes dimensions.

2. Caractérisation des paramètres physico-chimiques pour le calcul de la force d'adhésion

La finalité de ce chapitre est d'obtenir des valeurs de force d'adhésion pour nos systèmes particule-substrat afin de les comparer aux mesures réalisées au chapitre 3. Le calcul de la force d'adhésion est réalisé de deux manières, d'abord à partir de la mesure de la tension de surface, puis avec l'application de la théorie DLVO précédemment détaillée. La détermination des valeurs d'adhésion par la théorie DLVO nécessite une caractérisation chimique des particules et des substrats. De plus, les potentiels de surface des substrats et des particules sont déterminés par la mesure du comportement électrocinétique par zétamétrie. Enfin, la rugosité des surfaces est mesurée.

2.1. Détermination de la tension interfaciale solide-liquide

La détermination de la tension interfaciale substrat-eau permet en principe d'obtenir une valeur des forces d'adhésion sans passer par la théorie DLVO. En effet, dans le cas des surfaces lisses, la force d'adhésion (F_{SP}) peut être déterminée par l'expression :

$$F_{SP} = 4\pi R \gamma_{SL}$$

Avec R , le rayon de la particule et γ_{SL} , la tension de surface substrat-liquide.

La mesure de l'angle de contact et la connaissance de la tension superficielle du liquide ($\gamma_L = 72,8 \text{ mN.m}^{-1}$ pour l'eau à 25°C) permettent de mesurer la différence de tension superficielle $\gamma_S - \gamma_{SL}$ en utilisant la loi d'Young (Equation 1-1). Malheureusement, la valeur de γ_S n'est pas connue. Nous sommes donc amenés à utiliser des modèles simplificateurs qui permettent d'élaborer une méthode pour remonter à la tension interfaciale solide-liquide à partir des mesures d'angles de contact.

Il faut souligner que ces modèles font des hypothèses fortes sur les contributions des diverses forces intermoléculaires déterminant la tension interfaciale. En particulier, ils ne sont pas toujours bien adaptés en présence de forces électrostatiques et de charges de surface. Nous poursuivons néanmoins ici cette démarche pour la comparer à l'estimation de la tension interfaciale solide-liquide par la méthode DLVO exposé plus loin.

2.1.1. Principe de la mesure

Plusieurs modèles ont été développés pour déterminer la tension de surface d'un solide. Zisman, Fowes, Owens et Wendt en sont quelques exemples [van Oss, 1996].

Le modèle de Owens et Wendt considère plusieurs équations dont l'approximation selon laquelle une tension interfaciale peut s'écrire en fonction de chaque tension de surface [van Oss, 1996, p15]:

$$\gamma_{SL} \approx (\sqrt{\gamma_S} - \sqrt{\gamma_L})^2 \text{ et donc que } \gamma_{SL} \approx \gamma_S + \gamma_L - 2\sqrt{\gamma_S\gamma_L}$$

Combinée avec l'équation d'Young (Equation 1-1) $\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$, on a :

Équation 2-1

$$2\sqrt{\gamma_S\gamma_L} = \gamma_L (\cos \theta + 1)$$

De plus, une tension de surface peut s'écrire en fonction de sa composante polaire et sa composante dispersive :

Équation 2-2

$$\gamma = \gamma^{LW} + \gamma^{AB}$$

Dans laquelle, γ_S^{LW} résulte de la composante dispersive (ou non polaire) des interactions et γ_S^{AB} , de leur composante polaire (ou non-dispersive) d'un solide. Cette équation est valable pour toutes les phases condensées et les combinaisons de matières.

En combinant l'Équation 2-1 et l'Équation 2-2, nous obtenons l'équation reliant chaque composante de la tension superficielle du liquide et du solide à l'angle de contact [103]=[van Oss, 1996 p93] :

Équation 2-3

$$\cos \theta + 1 = 2 \sqrt{\gamma_S^{LW}} \frac{\sqrt{\gamma_L^{LW}}}{\gamma_L} + 2 \sqrt{\gamma_S^{AB}} \frac{\sqrt{\gamma_L^{AB}}}{\gamma_L}$$

Cette équation montre qu'avec au moins deux liquides dont on connaît la composante dispersive et polaire de la tension de surface, il est possible de remonter aux deux inconnues de la tension superficielle du solide, γ_S^{LW} et γ_S^{AB} .

2.1.2. Méthode expérimentale par la mesure d'angle de contact

La méthode de la mesure d'angle de contact consiste à déposer une goutte de liquide à l'aide d'une micro seringue et à faire l'image avec une caméra. L'analyse des résultats est effectuée avec le logiciel de traitement d'images Image Tool®.

La Figure 2-1 montre le système de mesure, la micro seringue (0 à 5 μL), la caméra, les sources lumineuses et l'enceinte de support. La caméra est reliée à un ordinateur équipé d'une carte d'acquisition d'images et du logiciel d'analyse.

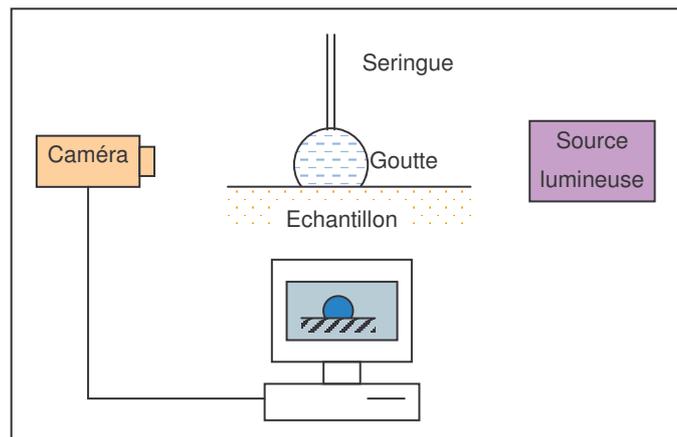


Figure 2-1 : Schéma du système de mesure d'angle de contact.

Les substrats d'aluminium anodisé et de céramique sont conditionnés de la même manière par un lavage à l'eau désionisée (voir paragraphe 2.2.1.2). Le Tableau 2-1 regroupe les spécificités des liquides utilisés pour la mesure des tensions de surfaces des substrats [van Oss, 1996 p174], les valeurs sont bien connues de la littérature.

Liquide	γ_L (mN.m ⁻¹)	γ_L^{LW} (mN.m ⁻¹)	γ_L^{AB} (mN.m ⁻¹)
EDI	72,8	21,8	51
Ethylène glycol	48	29	19
Tritolyl phosphate	40,9	40,9	0
Glycérol	64	34	30

Tableau 2-1 : Liquides utilisés pour l'étude et leur tension de surface à 25°C [van Oss, 1996], [Georges, 1996].

Le mode opératoire est le suivant. Le substrat est déposé sur le support. La micro seringue est préalablement remplie de solution, et fixée au dessus du substrat (avec un espacement d'environ 1 mm). La lumière est positionnée de telle manière qu'à l'écran d'ordinateur, seul le reflet de la goutte sur la surface est observé (afin de faciliter la mesure d'angle de contact). Par la suite, l'acquisition des images commence lors du dépôt manuel de la goutte (mesure de l'angle d'avancée) et se termine lors de la fin de l'aspiration du liquide dans la seringue (mesure de l'angle de recul). La formation (et la déformation) de la goutte est filmée avec la caméra et le film du dépôt (et du retrait) de la goutte est enregistré sur l'ordinateur.

La mesure de l'angle de contact à l'avancée est effectuée lorsque le volume de liquide est déposé (environ 0,6 μ L) et que la goutte ne bouge plus. La mesure de l'angle de recul est effectuée sur le film, sur la dernière image avant que l'on observe le début du retrait de la goutte. Les mesures angles d'avancée et de recul sont utiles pour connaître la tension de surface des substrats. La mesure de l'angle est réalisée en moyennant les angles des deux côtés de la goutte, l'incertitude de mesure de l'angle est de 2 degrés (Figure 2-2).

La Figure 2-2 montre deux images, formation et déformation d'une goutte. Pour éviter les perturbations dans les mesures, l'aiguille de la seringue est laissée dans la goutte pour la mesure.

L'angle d'avancée, θ_A (Figure 2-2 (a)) n'est pas équivalent à l'angle de recul, θ_R (Figure 2-2 (b)). Ce phénomène est dû à la contamination particulaire du substrat et surtout à la rugosité, il est appelé phénomène d'hystérésis. Pour les surfaces les plus rugueuses, la goutte est parfois non symétrique par rapport à l'aiguille ce qui rend difficile l'exploitation. Une valeur moyenne de l'angle de contact, indicatrice de la tension de surface moyenne de la surface hétérogène, est donnée par :

Équation 2-4

$$\cos \theta = \frac{1}{2} (\cos \theta_A + \cos \theta_R)$$

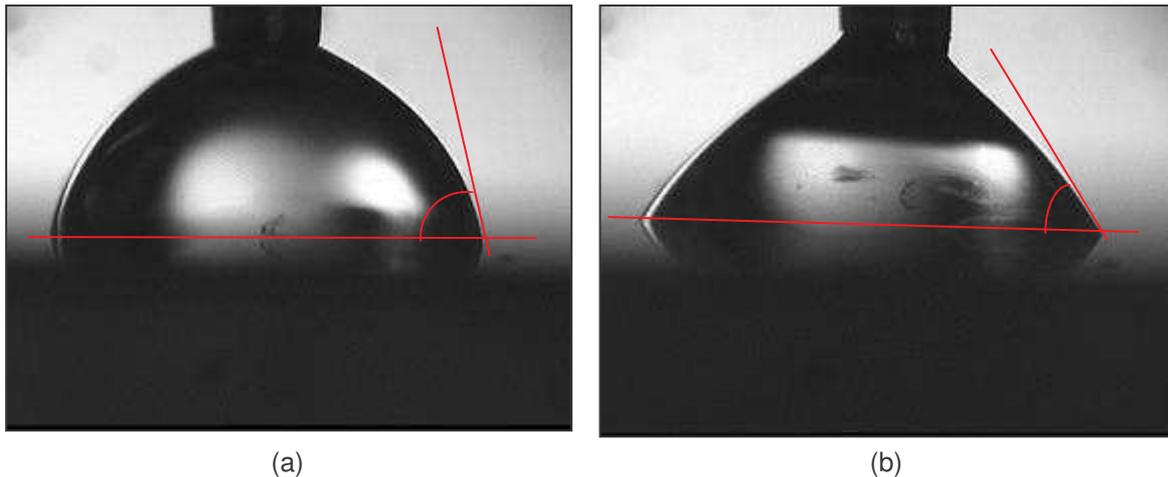


Figure 2-2 : Dépôt (a) et retrait (b) d'une goutte de EDI sur un substrat d'aluminium avec mesure de l'angle d'avancée (a) et de l'angle de recul (b).

Une quinzaine de gouttes est déposée sur chaque substrat, les valeurs des angles sont présentées dans le Tableau 2-2. L'incertitude de mesure sur les angles est d'environ 2° mais les substrats étant hétérogènes du point de vue de la rugosité, l'incertitude sur les angles moyen de contact (θ) sur une même surface est d'environ 25%.

	Saphir	Céramique	Aluminium anodisé
EDI	40 (42;35)	44 (54;30)	61 (68;53)
Ethylène glycol	51 (61;40)	54 (65;42)	52 (62;40)
Tritolyl phosphate	38 (45;30)	39 (45;32)	29 (35;22)
Glycérol	58 (66;49)	45 (53;37)	57 (74;36)

Tableau 2-2 : Valeurs de l'angle de contact moyen (Équation 2-4) pour les substrats de l'étude avec les quatre liquides testés. Les valeurs entre parenthèses sont les angles d'avancée et de recul.

2.1.3. Détermination de la tension de surface des substrats

La tension interfaciale γ_s d'un substrat est déterminée de manière graphique. Pour un substrat déterminé, on trace les résultats obtenus pour chacun des liquides dans le plan $\left(\cos \theta + 1, \frac{\sqrt{\gamma_L^{LW}}}{\gamma_L} \right)$, Figure 2-3. Le tritolyl phosphate n'ayant pas de composante polaire, la quantité $2\sqrt{\gamma_s^{LW}}$ est déterminée par la pente de la droite reliant le point correspondant à ce liquide à l'origine du graphique. La composante dispersive de la tension superficielle du saphir et de la céramique est de 30 mN.m^{-1} et celle de l'aluminium anodisé est de 34 mN.m^{-1} . La quantité $\sqrt{\gamma_s^{AB}}$ est alors déterminée à partir de la distance verticale entre un point correspondant à un autre liquide et la droite précédente. Comme trois autres liquides sont utilisés, nous avons donc trois déterminations expérimentales de la même quantité, Tableau 2-3.

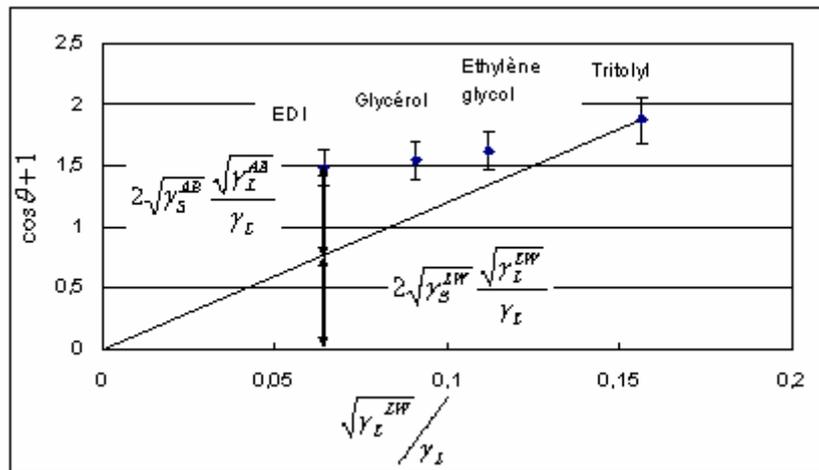


Figure 2-3 : Exploitation des données pour la surface d'aluminium anodisé pour la détermination de la tension de surface à partir des angles moyen de contact.

γ_s^{AB} (mN/m)	Saphir	Céramique	Aluminium anodisé
EDI	$25 \pm 23\%$	$24 \pm 30\%$	$12 \pm 37\%$
Glycérol	$7 \pm 60\%$	$13 \pm 40\%$	$7 \pm 90\%$
Ethylène glycol	$3 \pm 92\%$	$4 \pm 100\%$	$3 \pm 93\%$
moyenne	11	13	8

Tableau 2-3 : Valeurs de γ_s^{AB} pour les substrats avec leur pourcentage d'incertitude avec les trois liquides possédant une composante polaire.

Les valeurs de $\sqrt{\gamma_s^{AB}}$ obtenues par ces trois déterminations sont très différentes (ce qui provient d'une grande incertitude pour θ). Ceci est dû à plusieurs facteurs, tels que l'hétérogénéité des états de surface, les différentes polarités des liquides et le caractère simplificateur du modèle. Il est difficile de faire une moyenne tant les écarts sont importants (de l'ordre de 80%). Pourtant pour les calculs à venir, il est indispensable d'avoir une idée même très approximative de cette tension

interfaciale, c'est pourquoi, la construction de la Figure 2-3 est de nouveau réalisée avec les valeurs des angles d'avancée et de recul (Figure 2-4) pour déterminer quelles sont les valeurs d'incertitude (Tableau 2-3).

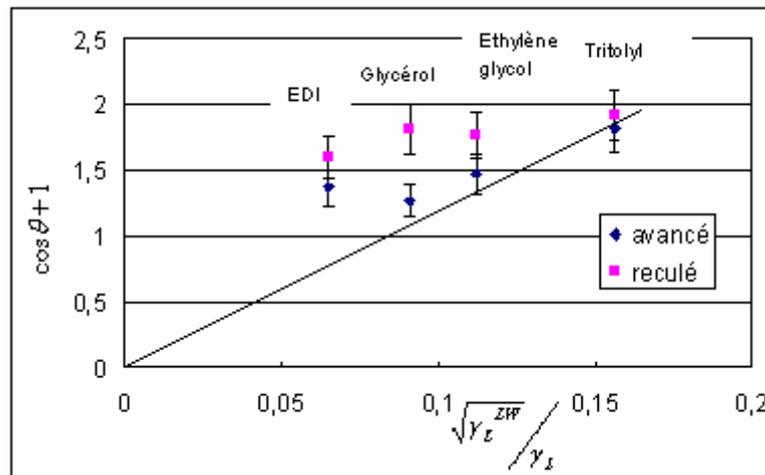


Figure 2-4 : Données pour la surface d'aluminium anodisé pour la détermination de la tension de surface à partir des angles d'avancée et de recul.

Le Tableau 2-4 donne les valeurs des tensions superficielles des substrats avec une incertitude de 10% (25% d'incertitude sur les angles moyens donnent 10% sur la valeur de $1 + \cos \theta$). Les valeurs du cosinus de l'angle moyen substrat-eau (Équation 2-4) seront utilisées au chapitre 4 lors du développement de l'amélioration des nettoyages par addition de tensioactifs.

Le traitement de surface du substrat joue un rôle primordial quant à la détermination de la tension superficielle d'un solide. Ainsi, un substrat de silice avant traitement thermique possède une tension superficielle de $32,8 \text{ mN.m}^{-1}$ et après traitement thermique à 800°C , $\gamma_S = 70,1 \text{ mN.m}^{-1}$ [Gotzinger, 2004]. C'est pourquoi une comparaison avec la littérature est difficile, mais une valeur de $44,8 \text{ mN.m}^{-1}$ est donnée pour la céramique par [Yildirim, 2001].

Matériaux	Cos θ de l'eau	Tension de surface (mN.m^{-1}) γ_S	Composante dispersive (mN.m^{-1}) γ_S^{LW}	Composante polaire (mN.m^{-1}) γ_S^{AB}
Saphir	$0,70 \pm 0,07$	41 ± 5	30	11
Céramique	$0,71 \pm 0,07$	43 ± 5	30	13
Al anodisé	$0,65 \pm 0,07$	42 ± 5	34	8

Tableau 2-4 : Valeurs expérimentales du cos θ (eau-substrat) et des tensions superficielles de nos substrats.

Malgré une grande dispersion dans les mesures à cause de l'hétérogénéité des surfaces, il a été possible de déterminer des moyennes de tension de surfaces γ_S des substrats aux alentours de 42 mN.m^{-1} pour tous les substrats saphir, céramique et aluminium anodisé. La nature chimique, alumine, de ces surfaces et surtout le même traitement de nettoyage peuvent expliquer cette valeur quasiment identique. Cette valeur identique correspond à une composante dispersive de 34 mN.m^{-1}

une composante polaire moyennée de 11 mN.m^{-1} . Le cosinus de l'angle de contact moyen de l'eau sur les substrats est de 0,7.

La tension superficielle de l'eau est de $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$, celle de l'interface substrat-vapeur environ 42 mN.m^{-1} et le cosinus de l'angle de contact substrat- eau est de 0,7, nous pouvons utiliser l'équation d'Young ($\gamma_{SL} = \gamma_S - \gamma_L \cos \theta$).

L'application numérique de cette expression donne $\gamma_{SL} = -9 \text{ mN.m}^{-1}$. Une valeur négative n'est pas concevable pour une tension de surface. Les différences entre les angles d'avancée et de recul sont très importantes. Le modèle de Owens et Wendt pour la détermination des composantes dispersives et polaire de la tension superficielle des substrats a sans doute atteint ses limites de validité. Nous ne pouvons pas utiliser cette méthode pour déterminer la force d'adhésion.

Il est donc nécessaire d'affiner cette détermination de la force d'adhésion en utilisant la théorie DLVO.

2.2. Caractérisation chimique des substrats et des particules

Afin d'exploiter numériquement la théorie DLVO, il est nécessaire de connaître un certain nombre de propriétés physico-chimique des substrats que sont l'aluminium anodisé et la céramique. L'étude du retrait de particules d'un substrat impose des connaissances aussi bien du substrat que des particules. Les particules provenant des surfaces sont appelées particules "résiduelles". Pour modéliser le contact entre un substrat et une particule, il a été choisi deux sortes de particules dites "modèles" d'alumine et de saphir. La caractérisation des substrats et des particules regroupe des analyses chimiques (MEB-EDX et diffraction X), mécanique (dureté et rugosité) et physiques (comportement électrostatique). Les mesures de rugosité des substrats et les mesures de comportement électrostatiques sont des paramètres importants de cette étude, ils font l'objet de deux paragraphes distincts.

2.2.1. Caractérisation chimique des substrats

Ce travail porte essentiellement sur deux substrats, la céramique et l'aluminium anodisé. Ces deux substrats sont des pièces réelles utilisées par la société 40-30. Avant de décrire la série d'analyses réalisées, la fabrication de ces deux matériaux est commentée succinctement. Pour compléter les expériences de ces surfaces rugueuses, un substrat de saphir (société RSA Le Rubis, 38 Jarrie) est utilisé comme modèle.

2.2.1.1. Mode de fabrication industrielle des substrats de l'étude

Les deux substrats sont de natures très différentes. L'aluminium anodisé provient d'un traitement de surfaces de l'aluminium. Quant à la céramique, c'est un matériau massif.

L'aluminium anodisé est fabriqué par électrolyse de l'aluminium dans un bain d'acide selon les réactions :

A la cathode : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \leftrightarrow \text{H}_2$

A l'anode : $\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^{3+} + 3 \text{e}^-$ puis, $4 \text{Al}^{3+} + 3 \text{O}^{2-} \leftrightarrow 2 \text{Al}_2\text{O}_3$

Trois couches constituent l'anodisation de l'aluminium (Figure 2-5) : une première couche barrière de 15 nm compacte, une couche poreuse de 10 à 40 μm et une dernière couche formée lors du "colmatage" : l'anodisation est portée dans l'eau bouillante, pour "boucher" les pores [Gazapo, 1994].

L'électrolyse de l'aluminium est généralement réalisée dans un bain d'acide sulfurique concentré. La croissance d'alumine résulte de la compétition entre deux phénomènes [Safrany, 2001] : l'attaque chimique de l'alumine créée et la croissance des couches. De plus, cette compétition engendre les défauts de surface sur la couche barrière et donne naissance à la couche poreuse. Lors du colmatage, la pièce anodisée est portée dans de l'eau bouillante, l'alumine s'hydrate pour former de la boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3, \text{H}_2\text{O}$), les pores sont bouchés.

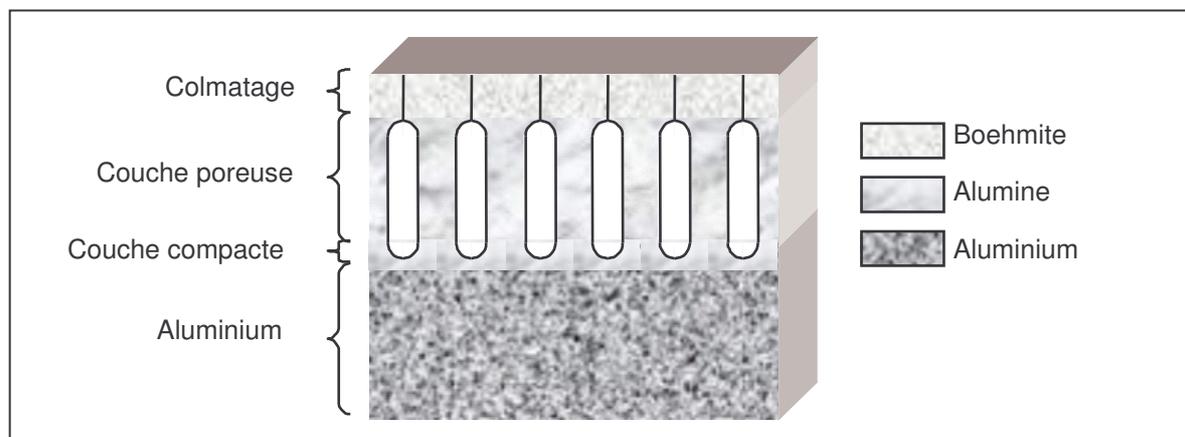


Figure 2-5: Schéma de coupe de la structure de l'aluminium anodisé (non à l'échelle).

La croissance d'une épaisseur d'anodisation supérieure à 30 μm permet une grande résistance de l'aluminium vis à vis des attaques chimiques et une bonne tenue en température, cette anodisation est appelée "dure".

La céramique est obtenue par frittage : une poudre pure d'alumine α mélangée avec de l'eau, des agents organiques liants et anti-floculants est moulée en fonction de la géométrie de la pièce désirée, cette dernière est appelée pièce crue. Puis la pièce crue est portée à une température d'environ 600°C pour éliminer l'eau et les molécules organiques. Par la suite la pièce est placée dans un four à 1700°C, il y a création de liaisons chimiques, le matériau devient dense et composé à 99,6% d'alumine. Pour la finition, les pièces sont polies par des feutres et/ou par de la pâte diamantée [Haussonne, 1996].

Ces modes de fabrication des substrats de l'étude montre que l'aluminium anodisé est une structure par couche et que l'endommagement de cette anodisation peut faire apparaître différentes structures de couches. Si l'érosion est très forte, la surface d'aluminium peut être atteinte. La céramique est fabriquée dans la masse, les propriétés physico-chimiques sont homogènes dans tout le matériau et une abrasion de surface n'entraîne pas de changement important excepté sur la rugosité si un effort particulier est porté sur la finition.

Les deux substrats sont des alumines mais de formes différentes : alumine hydratée (ou bohémite) pour l'aluminium anodisé et alumine pour la céramique.

2.2.1.2. Obtention des échantillons de substrat

Deux pièces de réacteur en aluminium anodisé et en céramique ont été découpées pour réaliser une quinzaine d'échantillons rectangulaires de 20*20*5 mm. Elles ont été utilisées plusieurs fois dans un réacteur de l'atelier gravure (atelier de microélectronique) et nettoyées par la société 40-30. Les échantillons sont nettoyés de la même manière que les pièces traitées habituellement. Ce nettoyage représente le niveau de nettoyage requis pour les besoins actuels des clients.

Les échantillons sont frottés par tampons abrasifs avec de l'eau désionisée puis rincés à débordement avec de l'eau déionisée ensuite séchés avec un chiffon imbibé d'éthanol et de nouveau séchés dans une étuve à 80°C pendant une heure. Les échantillons sont ensuite emballés individuellement dans une gaine plastique en polyéthylène. Nous définissons cette succession d'étapes comme le nettoyage primaire. Ce nettoyage est effectué par la société 40-30 de manière à représenter au mieux la réalité du nettoyage industriel.

Les échantillons proviennent de pièces usagées, les différentes analyses suivantes permettent de vérifier l'état de surface des substrats tant chimique que physique par rapport à leur mode de fabrication.

2.2.1.3. Analyse chimique par diffraction des rayons X

L'appareil utilisé est un goniomètre D5000 de Bruker. Le diagramme de diffraction X de l'aluminium anodisé en incidence rasante (rayon X envoyé sur la surface avec un angle de 1°) ne présente pas de phase cristallographique, la surface de l'aluminium anodisé est amorphe.

L'analyse de l'échantillon en céramique révèle une masse de corindon (fiche JCPDS 46-1212*³), appelé aussi α alumine.

2.2.1.4. Analyse par MEB-EDX

L'analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) permet d'avoir une idée de la morphologie des substrats. De plus couplé avec une microsonde X (EDX : Energy Dispersive X ray), l'analyse MEB permet l'analyse élémentaire des atomes présents à la surface. Les clichés sont réalisés sur un microscope haute résolution Hitachi S.5000 (1996) couplé à un analyseur X Kevex.

L'aluminium anodisé présente deux textures de surface à différentes zones de la surface analysée : une lisse qui donne par l'analyse élémentaire de l'aluminium et de l'oxygène et une texture

³ Joint Committee on Powder Diffraction Standards : Fiche standardisée de structure cristallographique (l'étoile signifie que la fiche est vérifiée)

alvéolaire (Figure 2-6) qui présente des pics aluminium, oxygène et soufre. La présence de soufre montre que l'anodisation est une anodisation sulfurique, c'est-à-dire que le bain d'électrolyse est composé d'acide sulfurique. La Figure 2-6 montre la texture alvéolaire de l'aluminium anodisé, lorsque le faisceau d'électrons est centré sur une rayure.

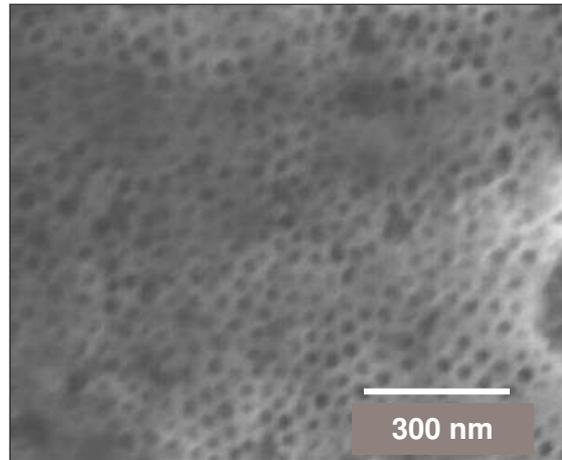


Figure 2-6 : Photographie MEB d'une surface d'aluminium anodisé

L'analyse de cette photographie montre que les pores ont une taille avoisinant les 15 nm et ont une densité d'environ 15 % (soit 40 à 80 10^9 pores.cm⁻²). La présence de ces petites aspérités implique une micro rugosité qui peut représenter un piège à particules.

Pour la céramique, l'analyse qualitative donne de l'aluminium et de l'oxygène. Les quantités d'aluminium et d'oxygène (53 et 47%, respectivement) correspondent exactement à la formule de l'alumine : Al₂O₃ sans impuretés macroscopiques (inférieurs à 1%).

Ces informations sur les propriétés chimiques des substrats permettent de vérifier que les échantillons sont bien des formes d'alumines et que la surface d'aluminium anodisé est plus sensible aux traitements de nettoyage primaire que la céramique. Ainsi, les substrats représentent des surfaces assez hétérogènes.

2.2.1.5. Détermination du module d'Young

La valeur du module d'Young est utile pour la détermination de l'énergie d'adhésion (paragraphe 1.2.4) des substrats lors de leur contact avec une particule. Cette propriété mécanique a été déterminée par nano indentation. Cette méthode délivre les caractéristiques de dureté et de module d'Young. Son principe consiste à faire pénétrer une pointe de géométrie connue (l'indenteur) sur de faibles épaisseurs dans la surface d'un matériau et à suivre l'évolution du déplacement en fonction de la charge appliquée sur l'indenteur. Les conditions opératoires sont une bille de 200 nm de diamètre enfoncée dans le matériau avec une force de 20 mN.min⁻¹. Pour les deux matériaux, la rugosité est très importante, il en résulte des valeurs très dispersées.

Le module d'Young (ou d'élasticité) de l'aluminium anodisé est d'environ 150 GPa. Cette valeur est basse par rapport à une anodisation dure mais les nettoyages de la surface ont du rendre la

surface plus tendre (influence de l'aluminium au dessous de la couche). Le module d'Young de la céramique est mesuré à 320 GPa.

Selon la littérature, le module d'Young du saphir est d'environ 420 GPa.

2.2.2. *Caractérisation chimique des particules*

Après la caractérisation des substrats, la caractérisation chimique des particules permet une approche de leur provenance. En effet, les particules de surfaces sont-elles des résidus de contamination avant et/ou pendant le nettoyage primaire, ou proviennent-elles du substrat par usure des pièces ?

Deux types de particules sont à caractériser, les particules dites "résiduelles" provenant de la surface des substrats d'aluminium anodisé et de céramique après le nettoyage primaire et les particules appelées " modèles " qui serviront à représenter les particules résiduelles lors des mesures d'adhésion (chapitre 3) mais avec des compositions et des tailles connues.

2.2.2.1. Les particules "résiduelles"

Les particules proviennent des substrats après nettoyage primaire, elles sont récupérées par immersion dans un bain d'eau avec des ultrasons. Elles sont appelées particules résiduelles. Elles sont petites (majorité de diamètre inférieur à 0,5 μm) et peu nombreuses pour réaliser les analyses. Elles sont conservées dans un flacon.

Pour permettre, l'analyse élémentaire par MEB-EDX de ces particules, il faut préparer une surface de silicium avec une goutte de solution puis sécher cette goutte. Les résultats sur les deux sortes de particules des substrats (Figure 2-7) montrent des particules non sphériques, de diamètre inférieur à 0,5 μm , en faible quantité (comptage au chapitre 4) et d'aspect assez homogène. Les analyses EDX sur les plus gros spécimens (>1 μm) présente des atomes d'aluminium et d'oxygène sans trace d'autres éléments.

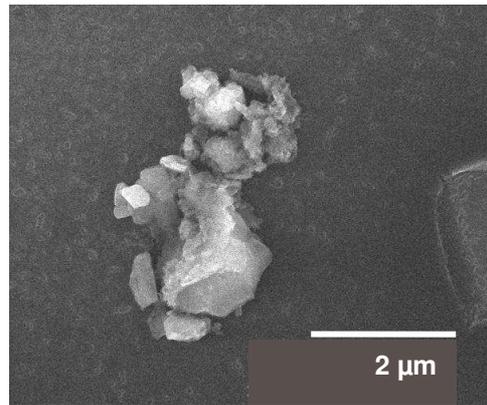


Figure 2-7 : Exemple de particule résiduelle provenant de la surface de céramique.

2.2.2.2. Les particules "modèles"

Deux sortes de particules ont été étudiées, des particules d'alumine (fournisseur Alpha Aesar, Allemagne) de diamètre environ 40 μm et des particules de saphir (fournisseur RSA Le Rubis, 38 Jarrie, France) de diamètre environ 25 μm . Il n'a pas été possible de remonter aux modes de fabrication de ces particules. Néanmoins, l'observation par imagerie MEB (Figure 2-8) de la particule de saphir est lisse et compacte. Par contre, la particule d'alumine montre un agglomérat de petites particules.

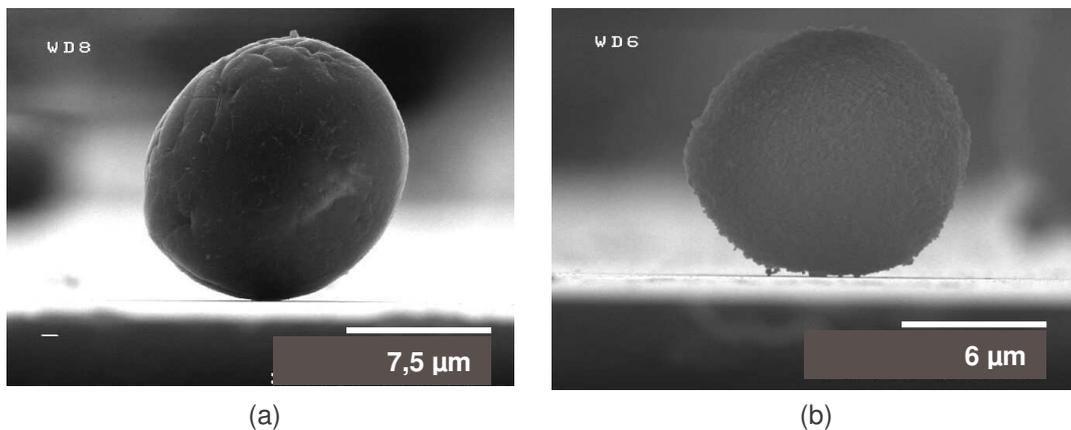


Figure 2-8 : Particules de saphir (a) et d'alumine (b) vues au MEB.

Une analyse par diffraction X montre que les particules de saphir est un mélange de deux phases, essentiellement provenant de la fiche JCPDS4 86-1410^c et en moindre quantité de la fiche 46-1212^{*} et les particules d'alumine sont du corindon (fiche JCPDS 46-1212^{*}).

⁴ " c " correspond à une fiche de structure calculée

2.3. Comportement électrocinétique

Etudier le comportement électrocinétique d'une surface, c'est déterminer le potentiel de surface des substrats et des particules. Pour cela, il faut travailler sur le plan hydrodynamique qui se situe dans la double couche électrostatique, Figure 2-9.

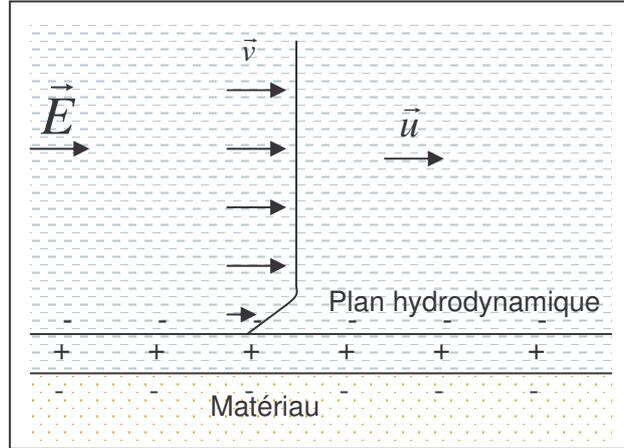


Figure 2-9 : Représentation d'un champ électrique au voisinage d'une surface chargée négativement dans un fluide chargé.

En présence d'un champ électrique, il y a une force en volume qui s'exerce sur le fluide chargé :

$$\vec{f} = \rho \vec{E}$$

Avec ρ la densité de charge dans le volume donnée par l'équation de Poisson : $\Delta V(z) = -\frac{\rho(z)}{\epsilon}$

L'équation hydrodynamique pour un fluide visqueux est :

Équation 2-5

$$\eta \Delta \vec{v} = \vec{f} = -\epsilon \Delta V(z) \vec{E}$$

Où \vec{v} la vitesse du fluide est parallèle à la surface : $\vec{v} = v(z) \vec{u}$. La résolution de l'Équation 2-5 donne :

$$v(z) = -\frac{\epsilon}{\eta} \vec{E} [V(z) - V(z_H)]$$

Où z_H est le plan parallèle à la surface tel que $v(z_H)=0$. Ce "plan hydrodynamique" est celui à partir duquel le fluide s'écoule. On définit ainsi $V(z_H)$ comme le potentiel zêta (ζ). Au cœur du fluide $V(z)=0$ donc $\vec{v} = \text{constante}$ et :

$$\vec{v} = \frac{\epsilon \vec{E}}{\eta} \zeta$$

Avec η , la viscosité (Pa.s)

2.3.1. Notion sur le potentiel zêta

Le potentiel zêta (ζ) a une valeur absolue en principe moindre que le potentiel de surface (V) du fait des charges du liquide qui forme un écran sur la surface, ainsi, $|V| > |\zeta|$. Néanmoins, bien qu'étant une valeur intermédiaire, le potentiel zêta est considéré comme plus accessible expérimentalement que le potentiel de surface.

Les utilisations de la mesure du potentiel zêta sont variées, elles sont connues dans des applications biomédicales (caractérisation de cellules, bactéries ...) et pharmaceutiques (synthèse de médicaments) mais aussi dans les traitements de minerais (séparations par floculation ou par flottation), de l'eau (purification), dans la fabrication d'émulsion et de peinture, dans le procédé d'électrodéposition (sur surface métallique chargée) et enfin dans le domaine de la détergence pour la prévention de la re- déposition des contaminations après retrait.

Comme pour le potentiel de surface, le potentiel zêta varie en fonction du pH de la solution. Le pH où le potentiel ζ est nul est appelé point isoélectrique (PIE). Le changement de force ionique affecte la valeur du potentiel zêta mais il affecte peu son signe [Andersson, 2001], [Prélot, 2001]. En effet, si la force ionique augmente, le nuage d'ions environnant la surface augmente et le potentiel zêta augmente sans changer (ou peu) le point isoélectrique.

Deux moyens sont accessibles pour obtenir ζ :

- 1- Soit un champ électrique est appliqué parallèlement à la surface au moyen d'une différence de potentiel aux extrémités du système, les charges libres de la double couche sont en mouvement, entraînant le fluide et provoquant un écoulement.
- 2- Soit un écoulement est créé dans le cœur du fluide, par l'intermédiaire par exemple d'un gradient de pression appliqué à la cellule d'étude. Le courant hydrodynamique met alors en mouvement les charges de la couche diffuse, introduisant un courant électrique, le courant d'écoulement. On montre que ce courant d'écoulement est fonction de la pression, de la géométrie de la cellule, de la viscosité et de la constante diélectrique de la solution et du potentiel zêta par [Hunter, 1981, p68]:

$$I_e = \zeta \Delta P S \frac{\epsilon}{\eta}$$

Avec I_e , le courant d'écoulement, ΔP , gradient de pression dans la cellule, S , la section de la cellule et η , la viscosité du liquide.

Nous avons utilisé pour la mesure du potentiel zêta, la mesure du potentiel d'écoulement pour les substrats et l'électrophorèse pour les particules.

2.3.2. Mesure par potentiel d'écoulement

2.3.2.1. Principe de la mesure

Le principe de la mesure du potentiel d'écoulement est le suivant : En fonction du gradient de pression appliquée à un liquide qui s'écoule entre deux surfaces, un nano-voltmètre mesure le potentiel apparaissant aux bornes du système. Cette différence de potentiel résulte du fait que le courant d'écoulement induit au niveau des surfaces par l'écoulement du liquide, doit être compensé en régime permanent par un courant électrique opposé au cœur du liquide. Ce courant est déterminé en fonction du déplacement en aller-retour des charges. Le potentiel d'écoulement est donné par la somme du courant d'écoulement et du courant retour lié au milieu liquide et à la géométrie de la cellule. Le second terme est déterminé par mesure de référence préalable. Ainsi, à partir du courant d'écoulement il est possible de remonter à la valeur du potentiel zêta des surfaces. La relation qui lie le potentiel d'écoulement au potentiel zêta dépend de la pression appliquée, des données relatives au milieu et de la géométrie de la cellule de mesure. L'appareil utilisé pour cette technique est un analyseur électrocinétique de la société Anton Paar.

2.3.2.2. Préparation des solutions pH

Le mode opératoire de l'obtention des solutions pH est identique pour toutes les solutions du même type dans ce manuscrit.

La solution à pH neutre est de l'eau déionisée. Lors de son exposition à l'air ambiant, la valeur de pH est d'environ 6 à cause du CO_2 contenu dans l'air qui se dissout dans l'eau en se transformant en acide carbonique (H_2CO_3).

Les solutions acides sont réalisées à partir d'acide chlorhydrique concentré à 37% avec les proportions suffisantes pour obtenir des solutions à $\text{pH} = 2$ et $\text{pH} = 4$, soit des solutions de 10^{-2} et 10^{-4} mol.L^{-1} de $[\text{H}_3\text{O}^+]$ et $[\text{Cl}^-]$, respectivement. De même pour les solutions basiques où nous avons utilisé une solution d'hydroxyde de sodium à 10%. Pour obtenir le $\text{pH} = 8$ et $\text{pH} = 10$, des solutions en concentration 10^{-6} et 10^{-4} mol.L^{-1} , respectivement, sont préparées.

Dans toutes les solutions sont ajoutées un électrolyte de chlorure de sodium à 10^{-3} mol/L de force ionique. En effet, si la force ionique est trop faible, le nuage électronique est large, la longueur de Debye grande et le potentiel zêta trop élevé en valeur absolue pour être mesuré.

2.3.2.3. Résultats obtenus par mesure du potentiel d'écoulement

Bien que ces trois surfaces soient de l'alumine, leur comportement électrocinétique est très différent. Le point isoélectrique (PIE) de la céramique est 3, celui de l'aluminium anodisé, 8 et celui du saphir 7 (Figure 2-10).

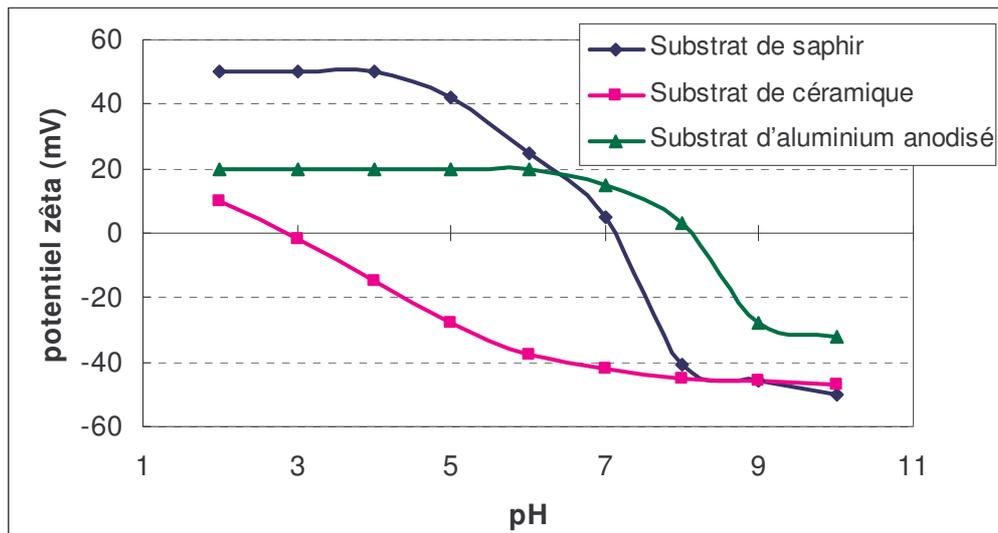


Figure 2-10 : Courbes de potentiel zêta en fonction du pH des trois surfaces étudiées.

Ces résultats ne confirment pas les valeurs généralement admises par la littérature. L'étude de cette dernière montre que l'alumine en poudre ou une surface d'alumine présente un point isoélectrique de 9 [Modi, 1954]. Néanmoins, le PIE du saphir est relevé à 5 par différents auteurs [Parks, 1964], [Larson, 1997], [Antelmi, 1999], [Meagher, 1999], qui expliquent ce phénomène par les différentes manières de nettoyer les surfaces. Mais pour Franks et al. [Franks, 2003], il semblerait que malgré la même composition chimique, la poudre d'alumine possède un PIE aux alentours de pH = 9 alors que le PIE du saphir avoisine pH = 5, quelque soit l'orientation cristalline. L'explication donnée par les auteurs suit le raisonnement suivant : dans un système ordonné, l'atome d'oxygène en surface est lié virtuellement avec trois atomes d'aluminium ce qui rend la liaison O-H de surface extrêmement faible, il faut donc augmenter assez peu le pH pour que ce proton se sépare de la surface de saphir. A l'inverse, dans un système rugueux, désordonné, l'atome d'oxygène est lié à un seul atome d'aluminium rendant ainsi la liaison pendante avec le proton beaucoup plus forte, il est nécessaire d'augmenter beaucoup plus le pH pour atteindre la représentation normale de l'alumine.

Cette explication semble convenir à nos surfaces, la céramique possède une surface très ordonnée puisque lors de la fabrication les grains d'alumine sont portés à haute température qui engendre une réorganisation de la surface. L'aluminium anodisé ne présente pas de structure cristalline comme l'a montré l'analyse par diffraction X, cette surface est désordonnée, elle présente un PIE élevé. Quant à la surface de saphir, son comportement électrocinétique et surtout son PIE est difficilement explicable.

2.3.3. Mesure du potentiel zêta par électrophorèse

2.3.3.1. Principe de la mesure

Le principe de la mesure consiste à faire passer une solution (généralement aqueuse) contenant des particules (10^6 à 10^9 par mL) dans une cellule capillaire polarisée. Les particules sont éclairées par

un laser, ce qui les fait scintiller et les rend ainsi visibles quel que soit leur diamètre ($> 0,1 \mu\text{m}$). Lorsqu'une tension (80 V) est appliquée aux bornes de la cellule, les particules et leur double couche électrique sont en mouvement. Leur vitesse est appelée vitesse électrophorétique, elle est liée au potentiel zêta. La relation communément utilisée est l'équation de Smolukowski (équation ci-dessous) mais elle est souvent affinée par d'autres relations plus compliquées (équations de Hückel, Henry et O'Brien) [Prélot, 2001] qui ne sont pas détaillées ici.

$$\mu = \frac{\varepsilon\zeta}{\eta}$$

Avec μ , la mobilité électrophorétique ($\text{m}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$).

L'appareil utilisé est un zétamètre : un zetaphoremeter III (société CAD, 78 Les Essarts Le Roi, France). Il est composé d'un générateur de courant et de tension, d'une cellule de mesure en quartz, d'un microscope (objectif X20), d'une caméra CCD et d'un logiciel de traitement d'images et de calculs.

Le passage de la tension, engendre deux phénomènes. Le premier phénomène est le déplacement des particules dans la solution sous l'influence d'un champ électrique, c'est le phénomène d'électrophorèse. Le second phénomène est inhérent à la cellule de quartz. Pour mesurer la mobilité électronique des particules (qui est défini par rapport à une solution au repos) il est nécessaire d'effectuer la mesure des charges dans le fluide qui équilibrent les charges du quartz. Cet effet met en mouvement l'ensemble du liquide dans la cellule par électro-osmose. Or la cellule est fermée en ces extrémités, le débit total doit rester nul, il se crée donc un gradient de pression qui induit un contre écoulement qui a une forme parabolique [Prélot, 2001]. La vitesse du liquide au cœur de la cellule est donc de signe opposé à la vitesse du liquide près de la surface de quartz. Il existe de part et d'autre, deux plans dits stationnaires, où la vitesse du liquide est nulle (Figure 2-11).

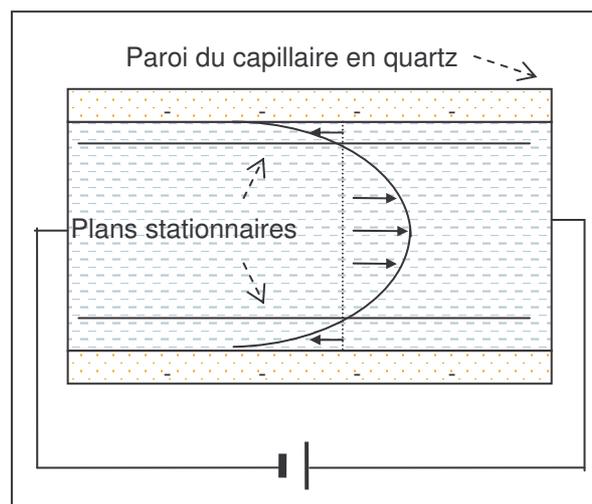


Figure 2-11 : Représentation schématique de la mesure du potentiel zêta des particules par électrophorèse dans un capillaire en quartz.

La distance de ces plans stationnaires varie en fonction de la géométrie de la cellule, elle est donnée par le fournisseur de l'appareil. La mesure de la vitesse électrophorétique est réalisée autour d'un des plans stationnaires là où la vitesse du fluide est nulle.

2.3.3.2. Résultats des mesures par électrophorèse

Nos solutions de particules sont d'une part les solutions de particules résiduelles et d'autre part les particules modèles mises en suspension dans les solutions pH. La mesure du potentiel zêta par électrophorèse de ces particules est particulièrement difficile à cause des faibles quantités présentes en solution ($<10^6$ particules.mL⁻¹). Il est quand même possible d'obtenir une mesure de potentiel zêta en fonction du pH (Figure 2-12). Le point isoélectrique est pour des particules résiduelles d'aluminium anodisé de 8,5, celui des particules de céramique de 6.

Les particules modèles d'alumine et de saphir sont trop grosses pour réaliser une analyse de potentiel zêta par électrophorèse. Mais le calibrage de ces particules rend compte d'une gamme assez large en taille et il est possible, après une légère décantation d'une solution de ces particules dispersées dans de l'eau, de réaliser une bonne observation des phénomènes électrocinétiques dans la cellule de mesure. Des particules d'alumine de diamètre 0,4, 1 et 40 μm ont le même comportement en fonction du pH. Le PIE des particules d'alumine est 9 et celui des particules de saphir, 7.

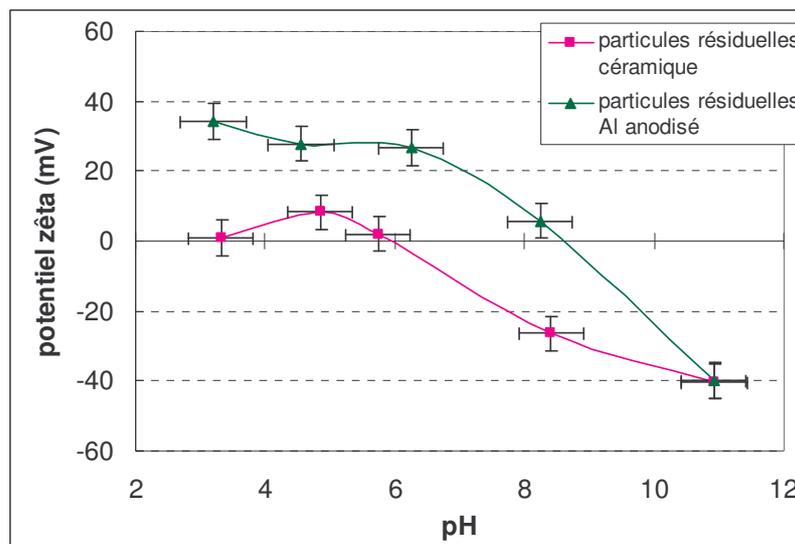


Figure 2-12 : Courbes du potentiel zêta des particules résiduelles en fonction du pH.

2.3.4. Récapitulatif des données de potentiel zêta

Le Tableau 2-5 regroupe toutes les valeurs de potentiels zêta obtenues par électrophorèse et par potentiel d'écoulement sur les surfaces et les particules utilisées dans cette étude, et le Tableau 2-6 les valeurs des points isoélectriques. Ces données sont relatives à des solutions avec un électrolyte en chlorure de sodium à 10^{-3} mol.L⁻¹.

pH de la solution	2	4	6	8	10
Substrat de saphir	50	50	25	-41	-50
Substrat de céramique	10	-15	-38	-45	-47
Substrat d'aluminium anodisé	20	20	20	-20	-32
Particules résiduelles de céramique	/	8	0	-23	-35
Particules résiduelles d'aluminium anodisé	/	30	28	10	-23
Particules modèles de saphir	18	18	8	-6	-22
Particules modèles d'alumine	60	60	60	20	-20

Tableau 2-5 : Récapitulatif des valeurs de potentiels zêta en mV des substrats et particules de l'étude.

	Substrats	Particules résiduelles	Particules modèles
Saphir	7,2	/	7,2
Alumine	/	/	9,2
Céramique	3,0	6,0	/
Aluminium anodisé	8,3	8,5	/

Tableau 2-6 : Récapitulatif des valeurs obtenues des points isoélectriques des substrats et des particules de l'étude.

2.3.4.1. Données relatives au substrat de céramique

Le PIE de la surface de céramique est de 3 et celui de ses particules résiduelles de 6 conformément à ce qui est indiqué dans le Tableau 2-6. L'analyse par EDX montre la présence l'aluminium et d'oxygène dans les particules résiduelles. Par conséquent, ces particules sont des particules d'alumine.

La littérature donne généralement le PIE de l'alumine à une valeur de 9. Parfois, la valeur 5 est trouvée mais il n'a pas été rencontré de valeur de 3. Ce qui met en doute la validité des résultats de potentiels d'écoulement sur le substrat de céramique.

Néanmoins, nous considérons dans la suite de l'exposé que les particules résiduelles proviennent de l'usure du substrat de céramique malgré que leur PIE soit différent.

2.3.4.2. Données relatives au substrat d'aluminium anodisé

Malgré quelques écarts sans doute dus aux différences d'appareillages de mesure du potentiel zêta, il semble que les particules résiduelles et le substrat d'aluminium anodisé ont le même PIE (environ 8). De plus, les analyses EDX montre qu'ils possèdent de l'aluminium et de l'oxygène. Ce qui suggère que les particules résiduelles proviennent de la surface du substrat d'aluminium anodisé.

2.3.4.3. Données relatives aux particules modèles

Les particules modèles d'alumine et de saphir sont de nature totalement différentes. Elles n'ont pas les mêmes formes (poreuse et massive, respectivement), pas les mêmes structures cristallographiques (corindon pour l'alumine et mélange de deux phases pour le saphir) et pas les mêmes points isoélectriques (9 et 7).

2.3.4.4. Etablissement des systèmes modèles

Au chapitre 3, nous allons utiliser un système modèle pour décrire un système réel. Les particules modèles et les particules résiduelles n'ont pas exactement les mêmes comportements électrocinétiques. Mais nous utiliserons le système particule de saphir-substrat de céramique comme modèle du système réel particule résiduelle-substrat de céramique. De même pour le système particule d'alumine-substrat d'aluminium anodisé qui représentera le système réel particule résiduelle-substrat d'aluminium anodisé.

2.4. Rugosité

La mesure de la rugosité est réalisée par deux appareils différents, un profilomètre pour la "macro rugosité" et un microscope à force atomique (AFM) pour la "micro rugosité". Ces mesures sont effectuées sur l'aluminium anodisé, la céramique et le saphir. Travaillant avec des surfaces réelles, les deux techniques sont indispensables pour rendre compte des profils des substrats.

2.4.1. Macro rugosité

L'appareil est un profilomètre, un stylet diamant pivotant de 1 gramme dessine des lignes sur la surface. L'aire mesurée est 1*1 mm. La première valeur de rugosité quadratique est donnée par la valeur Rq, elle est définie par l'équation :

$$Rq = \sqrt{\frac{1}{L} \int_{x=0}^{x=L} (z - z_{moyen})^2 dx}$$

L'autre paramètre est Rt, maximum pic à vallée, définie par :

$$Rt = z_{\max} - z_{\min}$$

Les paramètres x, z et L sont définis comme sur la Figure 2-13 :

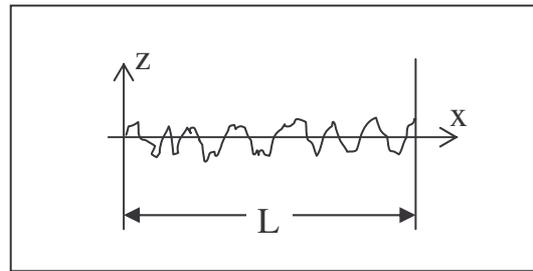


Figure 2-13 : Schéma représentatif d'une surface pour le calcul des deux paramètres de rugosité (Rq et Rt).

La valeur Rq donne un aperçu global de la rugosité pour une surface donnée, c'est aussi, cette valeur qui est souvent utilisée comme valeur standard. La valeur Rt est plus singulière mais elle permet de rendre compte des amplitudes d'altitudes.

Les mesures sont répertoriées dans le Tableau 2-7, les faibles valeurs observées sur le saphir de $0,02 \mu\text{m}$ représentent la limite inférieure des mesures réalisables par le profilomètre.

2.4.2. Micro rugosité

La mesure de la "micro rugosité" par microscope à force atomique n'est pas aisée, à cause de la grande rugosité des substrats de céramique et surtout d'aluminium anodisé. En effet, l'aluminium anodisé provenant directement de l'industriel n'a pas pu être mesuré, la rugosité tellement importante a rendu l'utilisation de l'AFM impossible. C'est pourquoi, les échantillons d'aluminium ont été décapés de leur anodisation (acide phosphorique à chaud) pour retrouver la surface d'aluminium qui après polissage "miroir" ($Rq = 0,02 \mu\text{m}$) ont été ré-anodisés dans les conditions supposées identiques au fabricant par un sous traitant (société Catidom, 74 Seynod). Après observation au microscope électronique à balayage, le substrat des échantillons ré-anodisés ne présente plus de rayure ni de pore.

Le microscope utilisé est l'appareil Topometrix Explorer en mode imagerie, son fonctionnement est détaillé au chapitre 3. Les fenêtres de mesure sont $2 \times 2 \mu\text{m}$ pour le saphir et $5 \times 5 \mu\text{m}$ pour la céramique et l'aluminium anodisé.

Bien que les substrats de céramique et d'aluminium anodisé soient très rugueux et très hétérogènes, il a été possible d'imager les surfaces (cf. Figure 2-14).

Les mesures pic à vallée sont des crevasses pour l'appareil, il semble peu probable que la pointe du levier atteigne toujours le fond des cratères de la surface. Il n'est pas possible de part la grande sensibilité du microscope d'affirmer que les images et les valeurs de rugosité sont tout à fait représentatives des substrats. Néanmoins, c'est la seule information microscopique que nous ayons pu obtenir.

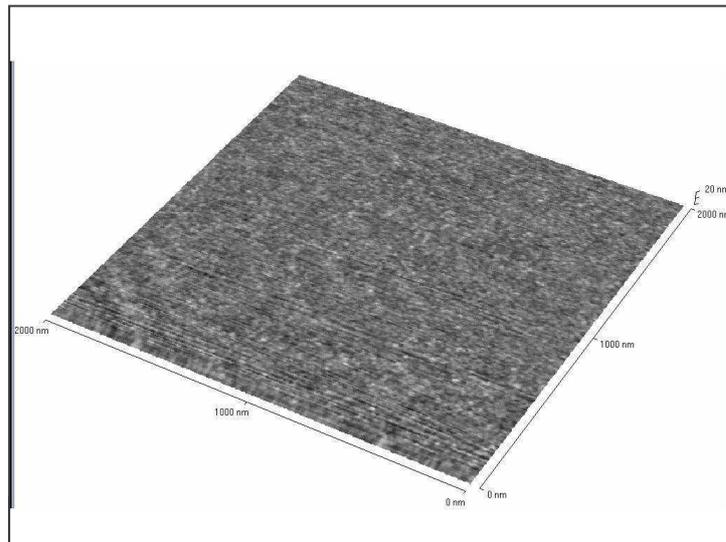
Les résultats des valeurs de micro rugosité sont donnés dans le Tableau 2-7.

Appareil	Profilomètre		AFM	
	Substrat	Rq (μm)	Rt (μm)	Rq (nm)
Saphir	0,02	0,03	0,06	0,5
Céramique	0,49	4,68	0,55	5,1
Al anodisé	2,49	17,95	1,95	11,3

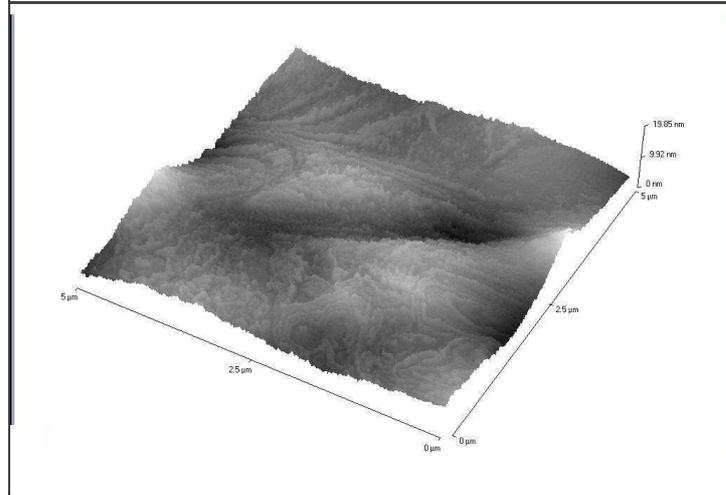
Tableau 2-7 : Résultats des mesures de rugosité effectuées par profilomètre et à l'AFM sur les substrats étudiés.

Les valeurs de rugosité des substrats que sont la céramique et l'aluminium anodisé sont importantes (supérieures à 5 nm en valeur pic à vallée), il ne semble pas possible de corrélérer avec des études précédemment réalisées ([Rumph, 1990] et [Mori, 2002]) sur des rugosités de faibles valeurs (quelques dixièmes de nanomètres) pour obtenir les corrections sur les forces de van der Waals.

Saphir
2x2 μm



Céramique
5x5 μm



Aluminium anodisé
5x5 μm

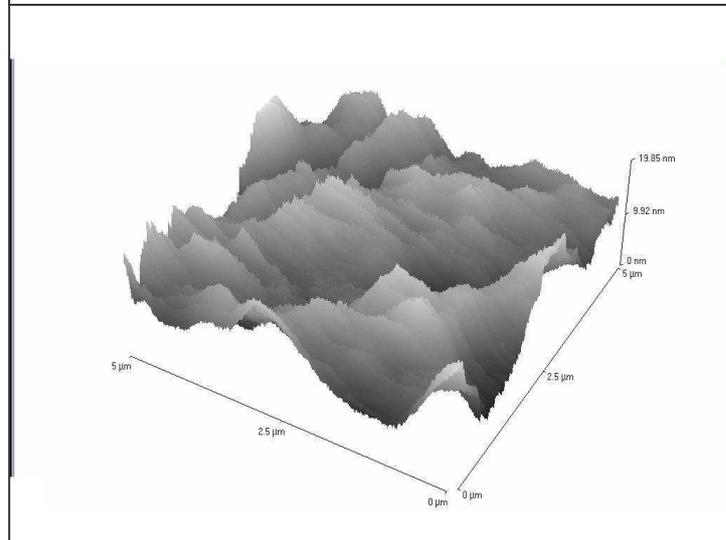


Figure 2-14 : Images AFM des surfaces de saphir, de céramique et d'aluminium anodisé avec hauteur d'échelle en z à 20 nm.

2.5. Applications numériques de la théorie DLVO à l'étude

Bien que la théorie DLVO ne soit développée que pour un système particule sphérique-substrat lisse (Équation 1-17), il est possible de d'imaginer l'application numérique des équations sur un système réel rugueux afin d'estimer les forces d'adhésion en présence.

$$\text{Équation 1-17} \quad \mathcal{V}_{DLVO} = \mathcal{V}_{vdW} + \mathcal{V}_{elec} = -\frac{A}{24\pi d_0^2} + \frac{\epsilon\kappa}{4 \sinh \kappa l_0} \left[2V_1V_2 - (V_1^2 + V_2^2) \exp(-\kappa l_0) \right]$$

La caractérisation des particules et des substrats de l'étude permet la détermination des valeurs numériques. Ce paragraphe regroupe les différentes informations précédemment acquises pour calculer la valeur de l'adhésion entre les systèmes particule et substrat pour l'aluminium anodisé et la céramique.

2.5.1. Détermination de la constante de Hamaker

Il n'existe pas de mesure directe de la constante de Hamaker, il s'agit généralement d'utiliser les équations théoriques ou d'extraire cette constante à partir de mesure de force. Le Tableau 2-8 regroupe les différentes valeurs trouvées dans la littérature de la constante de Hamaker pour le système qui nous intéresse alumine-eau-alumine.

Référence bibliographique	Mode d'obtention	Conditions	Valeur de A
[Hough, 1980]	Calcul	Théorie de Lifshitz	5,3 10 ⁻²⁰ J
[Yildirim, 2001]	Calcul	Calcul par équation 1-5	4,2 10 ⁻²⁰ J
[Horn, 1988]	Mesure	Mesure SFA	6,7 10 ⁻²⁰ J

Tableau 2-8 : Liste des différentes valeurs de la littérature de la constante de Hamaker (A) du système alumine-eau-alumine.

La théorie de Lifshitz donne la valeur la constante de Hamaker (A) par la résolution de l'Équation 1-5. Cette théorie utilise un ensemble d'approximations permettant d'obtenir une valeur approchée. Ainsi, la constante se formule avec la somme des interactions de Keesom-Debye (premier terme) et de London (second terme) :

$$\text{Équation 1-5} \quad A_{131} \approx \frac{3}{4} k_B T \left(\frac{\epsilon_1 - \epsilon_3}{\epsilon_1 + \epsilon_3} \right)^2 + \frac{3h_p \nu_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}$$

L'indice 1 représente l'alumine et l'indice 3, l'eau. De plus, ϵ est la constante diélectrique du milieu considéré, n est son indice de réfraction et ν est sa fréquence d'absorption (en général 3.10¹⁵ s⁻¹). Avec $\epsilon_1 = 80$, $\epsilon_3 = 11,6$, $n_1 = 1,333$ et $n_3 = 1,75$ [Israelachvili, 1992, p186], le calcul à partir de cette équation donne comme indiqué par [Yildirim, 2001] : 4,2.10⁻²⁰ J.

La valeur de constante de Hamaker donnée par [Hough, 1980] provient de la même théorie de Lifshitz mais certaines des valeurs de paramètres diffèrent, ce qui explique le léger écart avec Yildirim.

Horn *et al.* [Horn, 1988] ont réalisé des expériences avec la machine à force d'Israelachvili (détail au chapitre 3) entre deux surfaces de monocristal de saphir (orientation (0001)) dans des solutions aqueuses. Les solutions ont une force ionique en chlorure de sodium à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et elles sont au nombre de 4 entre les pH 6,7 et 11. Les points sont reliés par la théorie DLVO (Figure 2-15) ; avec les forces électrostatiques prises en compte, il ressort de ces expériences la mesure de la constante de Hamaker à $6,7.10^{-20} \text{ J}$. Horn *et al.* n'observent pas d'effet de solvatation, c'est-à-dire que les interactions de courte portée ne semblent pas dévier l'application de la théorie DLVO.

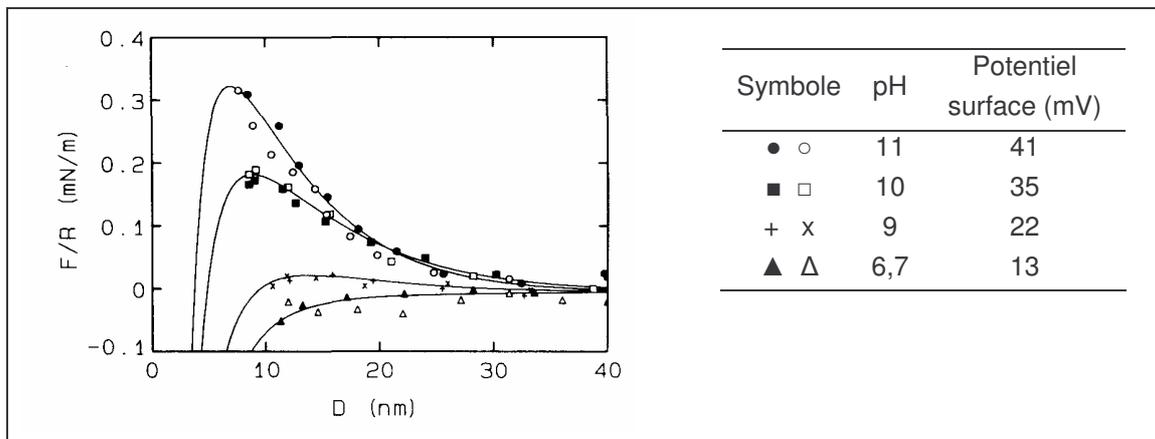


Figure 2-15 : Points mesurés en SFA entre deux surfaces de saphir à différentes valeurs de pH des solutions, les courbes correspondent à l'application de la théorie DLVO avec une constante de Hamaker de $6,7.10^{-20} \text{ J}$, par [Horn, 1988].

D'autres déterminations de la constante de Hamaker sont réalisées par mesure de force par microscopie à force atomique, elles sont détaillées au paragraphe 3.1.3.

Avec une autre approximation (Équation 1-6) et la valeur de la constante de Hamaker de l'eau ($= 3,7.10^{-20} \text{ J}$) et celle de l'alumine ($= 14.10^{-20} \text{ J}$), il est possible de remonter à la constante du système alumine/eau/alumine :

Équation 1-6

$$A_{131} \approx \left(\sqrt{A_{11}} - \sqrt{A_{33}} \right)^2$$

Soit $A_{131} = 3,3.10^{-20} \text{ J}$.

Avec les différentes valeurs rencontrées, nous faisons le choix de la valeur de la constante de Hamaker utilisée par la suite, elle sera de $A = 4.10^{-20} \text{ J}$.

Sur l'Équation 1-17, lorsque h tend vers 0, la composante de van der Waals diverge, il faut donc trouver une valeur limite (la distance de coupure) où l'expression peut être résolue. La distance de coupure est donnée par Israelachvili [Israelachvili, 1992, p203] pour les alcanes, sa valeur est de 0,165 nm. Dans le cas des liquides polaires, cette détermination est plus compliquée du fait de la

présence des composantes dispersive et polaire. Dans les milieux aqueux cette distance est généralement donnée à 0,4 nm [Rimai, 2001]. Ainsi, la distance de coupure est prise à $d_0 = 4.10^{-10}$ m.

Enfin, l'Équation 2-6 énoncée par [Israelachvili, 1992, p202] et par [van Oss, 1996, p14] permet le lien entre la constante de Hamaker et la composante dispersive (γ_{SL}^{LW}) du matériau i. Cette expression résulte de la combinaison de l'Equation 1-2 et de l'Equation 1-3 :

Équation 2-6

$$A_{ii} = 24\pi\gamma_i^{LW} d_0^2$$

Avec les valeurs de constantes de Hamaker et de distance de coupure choisies et l'Équation 2-6, la valeur de la composante dispersive de la tension interfaciale solide-liquide est 3,3 mN.m⁻¹. Horn *et al.* [Horn, 1988] ont mesuré cette valeur par SFA, la tension interfaciale saphir-eau est comprise entre 3,2 et 4,3 mN.m⁻¹. Cette valeur peut être comparée à la valeur $\gamma_{Al_2O_3/eau}^{LW}$ calculée à partir de l'équation d'Young et des valeurs d'angle de contact du tritolyl phosphate que nous avons déterminé au Tableau 2-2 :

$$\gamma_{Al_2O_3/eau}^{LW} = \gamma_{Al_2O_3}^{LW} - \gamma_{tritolyl}^{LW} \cos 35^\circ (\pm 10^\circ)$$

soit,

$$\gamma_{Al_2O_3/eau}^{LW} = 34-40,9 * \cos 35^\circ = 0,5 \pm 3,5 \text{ mN.m}^{-1}.$$

Ainsi, malgré le manque de précision de cette dernière estimation, pour le système alumine-eau-alumine, les deux valeurs $\gamma_{Al_2O_3/eau}^{LW}$ par résolution de l'Équation 2-6 et par tensiométrie et de sont du même ordre de grandeur.

2.5.2. Influence du pH sur les forces électrostatiques

Le pH des solutions joue deux rôles dans la théorie DLVO. Il fait d'abord varier le potentiel de surface et donc les valeurs de potentiel zêta (paragraphe 2.3.4). Cette variation du potentiel zêta, nous l'avons vu (paragraphe 1.3.1), est le seul paramètre pouvant faire varier significativement les forces électrostatiques. Par ailleurs, le second rôle du pH des solutions est que lorsque aucun sel n'est ajouté au milieu, il joue également sur la force ionique.

Malgré sa faible importance dans l'expression des forces électrostatiques, la longueur de Debye et par conséquent la force ionique (Equation 1-8) déterminent la portée des interactions électrostatiques. En effet, lorsque la force ionique du milieu augmente, la longueur de Debye diminue, Tableau 2-9.

Force ionique (mol.L ⁻¹)	10 ⁻⁷	10 ⁻⁶	10 ⁻⁵	10 ⁻⁴	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁻¹	1
Longueur de Debye (nm)	1361.6	430.6	136.2	43.1	13.6	4.3	1.4	0.4

Tableau 2-9 : Valeurs la longueur de Debye (épaisseur de la double couche électrique) en fonction de la force ionique du milieu dans le cas d'un électrolyte 1:1.

Ainsi, la portée des interactions électrostatiques est d'autant plus faible que la force ionique est élevée. Ce paramètre de force ionique est donc intéressant à faire varier. Néanmoins, le contexte microélectronique de l'étude implique l'utilisation restreinte d'ions en solution. La présence d'ions sur les plaquettes de silicium peut provoquer de graves dommages sur les circuits intégrés. C'est pourquoi, la variation de la force ionique n'est pas abordée directement et que dans la suite de l'étude, aucun sel n'est ajouté aux solutions. Seul le pH des solutions rend compte de la force ionique.

A partir d'eau ultra pure (EDI), en ajoutant les quantités adéquates d'acide ou de base, sans ajout d'autre électrolyte, il est possible de changer le pH et la force ionique. Ainsi, une solution à pH=2 présente une concentration en ions hydronium de 10⁻² mol.L⁻¹ (par $pH = -\log[H_3O^+]$) qui correspond à la même valeur de force ionique (Equation 1-9). Et une solution à pH=12 présente une concentration en ions hydroxydes de 10⁻² mol.L⁻¹ (par $pH = 14 + \log[OH^-]$) qui correspond à la même valeur de force ionique. La Figure 2-16 représente les correspondances entre valeur de pH d'une solution avec la force ionique.

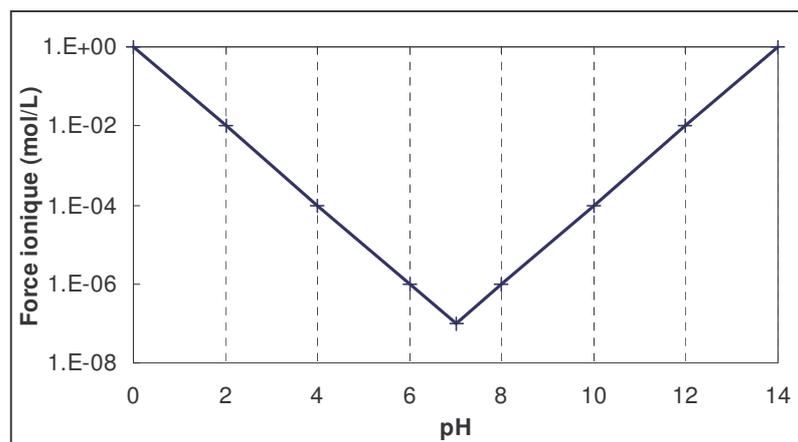


Figure 2-16 : Correspondances entre le pH d'une solution et la force ionique.

2.5.3. Calcul de l'adhésion par la théorie DLVO

Une fois la constante de Hamaker déterminée, il est possible de calculer les forces de van der Waals par la relation vue au chapitre 1.

La formule utilisée pour le calcul des forces électrostatiques à potentiel de surface fixe du substrat et de la particule en contact dans l'eau est celle donnée en chapitre 1 (Équation 1-15). L'hypothèse faite est que le potentiel zêta est égal au potentiel de surface.

Le calcul des forces de la théorie DLVO suppose l'addition des forces attractives (par convention de signe négatif) de van der Waals et des forces répulsives électrostatiques. Les calculs sont réalisés sur différents systèmes particule-substrat à différentes valeurs de pH des solutions.

Le pic d'adhésion maximal donné par la théorie DLVO sur différents systèmes en fonction du pH de la solution, n'est pas toujours centré sur la solution de pH 6 (Figure 2-17 et Tableau 2-10). En effet, cela est dû aux différences entre les potentiels zêta des substrats et des particules. La valeur d'adhésion correspond à la contribution de van der Waals est $-3,3 \text{ mN.m}^{-1}$ et cette valeur est constante quelque soit le pH de la solution.

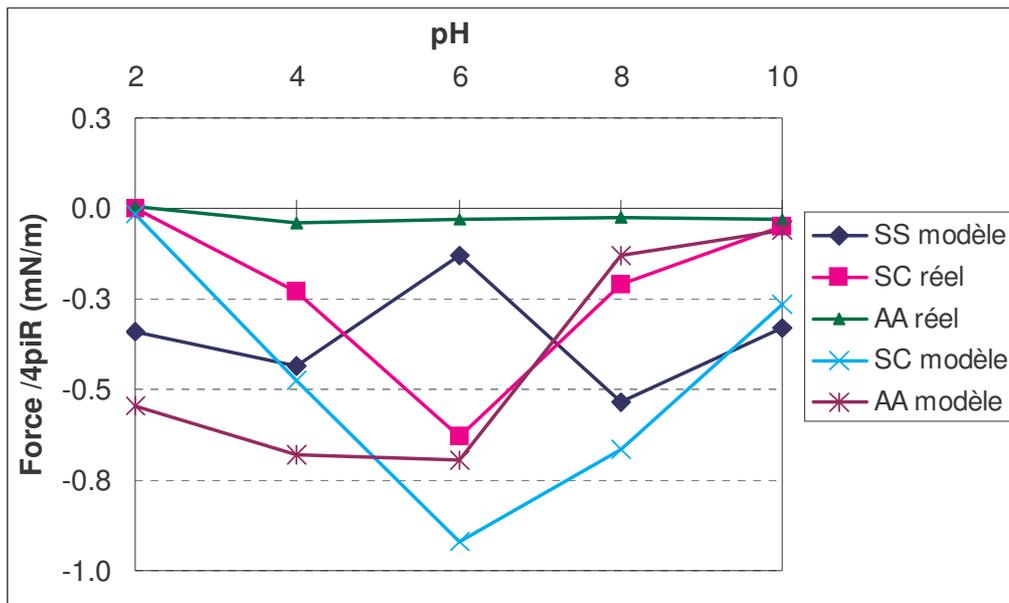


Figure 2-17: Adhésion prédite par la théorie DLVO avec le pH de la solution pour différents systèmes. Les surfaces sont considérées en contact lorsque leur distance est de $h=d_0=0,4 \text{ nm}$. Les notations SC réel et modèle correspondent aux systèmes particule résiduelle et modèle de saphir avec substrat de céramique, AA réel et modèle : particule résiduelle et modèle d'alumine avec substrat d'aluminium anodisé et SS modèle : particule modèle de saphir sur substrat de saphir.

10^{-3} mN/m	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
SS modèle	-339	-437	-129	-534	-332
SC réel	1	-232	-630	-212	-52
AA réel	3	-42	-31	-25	-32
SC modèle	-15	-474	-922	-663	-264
AA modèle	-543	-682	-697	-698	-60
van der Waals	-3316	-3316	-3316	-3316	-3316

Tableau 2-10 : Valeurs des forces d'adhésion $/4\pi R$ correspondant à la figure ci dessus, en $10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$.

Les valeurs de l'adhésion calculée par la théorie DLVO pour les systèmes étudiés, sont comprises entre $1.10^{-3} \text{ mN.m}^{-1}$ pour la solution à pH 2 du système saphir-céramique réel et au maximum de -1 mN.m^{-1} pour le système particule résiduelle d'aluminium anodisé et son substrat au pH=6 de l'eau. En règle générale, l'adhésion est maximum lorsque le système est plongé dans l'eau et est minimum lorsque la solution est à un pH extrême.

L'adhésion entre les particules résiduelles et nos substrats, est calculée avec la théorie DLVO d'une particule sphérique avec un substrat lisse lorsqu'un seul point de contact les sépare.

2.5.4. Commentaires généraux sur l'adhésion calculée par la théorie DLVO

A partir des expériences d'angles de contact, il a été calculé une valeur négative de la tension interfaciale solide-liquide, ce qui révèle une limitation du modèle utilisé. Néanmoins, l'ordre de grandeur est comparable aux calculs réalisés à partir de la théorie DLVO, d'environ $0,5 \text{ mN.m}^{-1}$.

La contribution des forces de van der Waals est très importante. Elle est constante en fonction des solutions de pH. Elle représente à la distance de contact la majorité de l'adhésion (valeur toujours négative), soit une valeur de l'adhésion de $-3,3 \text{ mN.m}^{-1}$. Les forces électrostatiques sont donc toujours répulsives mais elles ne parviennent pas à compenser les forces de van der Waals, et dans nos systèmes, il y a toujours contact entre la particule et le substrat.

Le système modèle particule de saphir et substrat de saphir représente le système le plus lisse c'est à dire le système le plus proche de la configuration particule sphérique sur surface lisse. Il est l'exception des calculs, l'adhésion la plus faible est obtenue au pH de l'eau. Les valeurs des points isoélectriques de ces solides autour de ce pH et identiques pour la particule et la surface, expliquent ce phénomène.

Le système "particule modèle de saphir" avec le substrat de céramique (SC modèle) représente le système réel de particules résiduelles avec son substrat de céramique (SC réel). En comparant les données d'adhésion, il s'avère que leur comportement est le même et que l'adhésion est un peu plus élevée avec le système modèle. Par contre, si l'on considère le contact d'une particule résiduelle sur son substrat d'aluminium anodisé (AA réel) par rapport au système modèle (AA modèle) lui correspondant, les profils d'adhésion sont différents. Finalement, l'adhésion d'un système modèle reste supérieure à celle d'un système réel.

L'adhésion est plus élevée sur les systèmes modèles que réels. Par conséquent, si l'on parvient à vaincre l'adhésion des systèmes modèles, on retire d'autant plus les particules résiduelles de nos systèmes réels. Sur la base de cette conclusion, les expériences menées au chapitre suivant n'utiliseront que les données des systèmes modèles.

L'énergie d'adhésion peut être calculée à partir de la tension interfaciale solide-liquide, du rayon de la particule et de la dureté des matériaux, paragraphe 1.2.4 :

$$W_{\text{Totale}} = W_E + W_A + W_S$$

$$\text{Avec les équations 1.19, 1.22 et 1.23 : } W_E = \frac{8 (3\pi\gamma_{SL})^{5/3} R^{4/3}}{15 E^{*2/3}}, W_S = -\frac{4 (3\pi\gamma_{SL})^{5/3} R^{4/3}}{3 E^{*2/3}} \text{ et}$$

$$W_{DLVO} = -\frac{AR}{6d_0} + \varepsilon\pi R \left[(V_1^2 + V_2^2) \ln(1 + \exp(-2\kappa d_0)) + 2V_1V_2 \ln\left(\frac{1 + \exp(-\kappa d_0)}{1 - \exp(-\kappa d_0)}\right) \right]$$

Ainsi, par exemple, si l'on considère le système modèle particule de saphir avec le substrat de céramique qui est le système le plus adhésif au pH de l'eau, nous avons :

Rayon des particules, $R = 0,2 \mu\text{m}$

Valeur de l'adhésion, $\gamma_{SL} = 1 \text{ mN.m}^{-1}$

Module d'Young, $E = 320 \text{ GPa}$ donc $E^* = 340 \text{ GPa}$

Potentiel de surface du substrat au pH de l'eau $V_1 = -38 \text{ mV}$

Potentiel de surface des particules dans de l'eau $V_2 = 8 \text{ mV}$

L'application numérique donne une énergie d'adhésion de 7.10^{-18} J . La variation des paramètres avec les valeurs de notre étude joue assez peu sur cette valeur d'adhésion, l'ordre de grandeur est toujours conservé.

2.6. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons déterminé l'adhésion entre une particule et une surface par deux approches.

La première mesure de l'adhésion est effectuée par tensiométrie par la technique de l'angle de contact. Cette approche permet une mesure de la tension interfaciale solide-liquide globale. Cependant, nous avons calculé une tension de surface négative, le modèle de Owens et Wendt utilisé ne semble pas vraiment convenir à nos applications. Néanmoins, avec les faibles valeurs trouvées avec la théorie DLVO, il est possible d'imaginer que la méthode par mesure des angles de contact a atteint ses limites.

La seconde approche est le calcul de l'adhésion à partir de la théorie DLVO. Ce calcul nécessite la caractérisation physico-chimique de nos substrats et des particules. Il s'est avéré que les particules résiduelles proviennent des substrats et que l'unique matériau utilisé dans cette étude est l'alumine mais sous différentes formes cristallographiques. Une analyse par électrophorèse et par potentiel d'écoulement donne les potentiels zêta des surfaces solides en présence. Le comportement électrocinétique est assez différent entre les substrats de saphir, de céramique et d'aluminium anodisé ainsi que les particules résiduelles ou modèles. Aucune explication claire n'a pu être donnée.

Nous avons choisi une constante de Hamaker pour nos systèmes alumine-eau-alumine à 4.10^{-20} J et une distance de coupure de $0,4 \text{ nm}$. Par ailleurs, en égalant les potentiels de surface aux potentiels zêta mesurés, l'ordre de grandeur des calculs de la force d'adhésion est d'environ -1 mN.m^{-1} soit une énergie d'adhésion de l'ordre de 10^{-18} J . Une nette tendance se profile : une forte adhésion est remarquée au pH de l'eau et peu d'adhésion aux solutions de pH extrêmes. Les forces de van der Waals représentent une valeur constante sur la gamme de pH des solutions. Par conséquent, seuls les potentiels zêta sont les paramètres qui influent fortement sur l'adhésion.

De par leur ressemblance chimique (Al_2O_3), électrocinétique (à peu près même PIE) et l'adhésion calculée plus élevée, le système particule modèle de saphir et substrat de céramique représentera, dans la suite de ce travail, le système réel du substrat de céramique avec ses particules résiduelles. De même que le système particule modèle d'alumine et substrat d'aluminium anodisé représentera le système réel de l'aluminium anodisé avec ses particules résiduelles.

Au chapitre suivant, nous allons réaliser des mesures directes de forces d'adhésion en collant une particule sur un levier d'AFM. Mais les particules résiduelles sont trop petites, il s'agit donc de "représenter" le système réel par le "modèle" associé.

CHAPITRE 3 :

Mesure des forces d'adhésion : comparaison avec la théorie

Ce chapitre est consacré à l'estimation de l'influence de la rugosité, afin de comparer les valeurs d'adhésion du système modèle particule sphérique sur un substrat plan. Deux approches sont expérimentées. Dans ces deux approches, nous avons privilégié une description statistique c'est-à-dire que les mesures ont été effectuées sur un grand nombre de points de contact différents, afin de pouvoir estimer la distribution des forces d'adhésion. D'abord la mesure directe des forces d'adhésion est réalisée par microscope à force atomique puis un calcul numérique est développé avec l'utilisation de la théorie DLVO sur des systèmes rugueux.

3. Mesure des forces d'adhésion : comparaison avec la théorie

L'adhésion entre une particule et une surface telle que nous avons calculé au chapitre 2 provient de l'application de la théorie DLVO à un système idéal particule sphérique-substrat lisses. On peut néanmoins penser qu'en réalité la rugosité joue un rôle essentiel dans l'adhésion. Nous avons donc tenté d'obtenir des valeurs réelles de forces d'adhésion. Pour cela deux approches ont été suivies.

La première approche est la mesure directe de l'adhésion par microscopie à force atomique pour un système réel constitué d'une particule modèle et des substrats de notre étude.

La seconde approche est le calcul numérique de la théorie DLVO en tenant compte de la rugosité réelle des éléments du système. Chaque expérience est menée sur un grand nombre de points de contact différents afin de parvenir à une étude statistique. Ces travaux exploratoires ont pour but ultime de dégager une loi de probabilité permettant de prédire quelle est l'adhésion de n'importe quelle particule sur un substrat quel qu'il soit en fonction de leur nature physico-chimique et de leur rugosité.

De nombreux chercheurs utilisent aujourd'hui le microscope à force atomique (AFM) pour mesurer les forces d'adhésion entre une particule et une surface. Nous souhaitons dans ce travail quantifier les forces présentes entre un substrat et ses particules résiduelles. Malheureusement, ces particules sont trop petites (en moyenne, diamètre = 0,4 μm) pour utiliser une technique de mesure de force. C'est pourquoi, nous avons utilisé des particules modèles (diamètre $\sim 20 \mu\text{m}$) que sont les particules de saphir et d'alumine décrites au chapitre 2, comme sonde de mesure. Dans le cadre des théories existantes, la force d'adhésion est proportionnelle au rayon, on peut donc espérer que ce système donnera des résultats représentatifs utilisables. Il est néanmoins indispensable pour valider cette approche de vérifier cette dépendance en taille ne serait-ce que sur la gamme limitée des rayons de particules sondes utilisables sur l'AFM. Nous n'avons pas effectué cette étude dans le cadre de ce travail pour des raisons de temps. Dans la suite, nous présenterons néanmoins les résultats en terme de force d'adhésion normalisée, définie comme la force d'adhésion divisé par $4\pi R$ en supposant acquis que cette quantité est la quantité d'intérêt pour prédire l'adhésion sur notre système réel : particule résiduelle-surface.

Pour commencer, nous exposons les différentes méthodes développées dans la littérature pour les mesures de forces d'interactions. Par la suite, nous décrivons les expériences réalisées par AFM, à savoir le fonctionnement de l'AFM Explorer, le mode opératoire utilisé pour le collage d'une particule sur un levier et les résultats obtenus. Dans la troisième partie, nous décrivons le principe du calcul statistique numérique de la force d'interaction à partir du relevé de rugosité (ou topographique) des substrats et des particules. Enfin, les expériences par AFM et les calculs numériques sont comparés.

3.1. Généralités sur les mesures de forces d'adhésion

De nombreuses techniques ont été mises au point pour mesurer l'interaction entre deux matériaux. Les premières techniques ont été des mesures indirectes [Larson, 2002]. Depuis une vingtaine d'années, des méthodes directes de mesures des forces d'interactions à l'échelle colloïdale ont été développées. Dans la plupart des cas, la difficulté principale de mise en œuvre porte sur le couplage du système à étudier à la technique de mesure.

3.1.1. Mesures directes

Les méthodes directes de mesure des forces d'adhésion prennent leur racine dans les travaux de Derjaguin qui développa une balance à force dans les années 1950 [Larson, 2002]. Cet équipement contenait une lentille convexe mobile proche de la surface, qui était reliée à une balance. Lorsque la distance entre la lentille et la surface diminuait, la déflexion du fléau de la balance était mesurée par une source lumineuse. Les faibles distances entre les surfaces étaient mesurées par les motifs des anneaux d'interférences de Newton. La précision descendait à 10 nm. Les résultats concernant l'amplitude des forces de van der Waals étaient, dans ces travaux, environ 20 fois inférieures aux prédictions de la théorie. Derjaguin a expliqué ces différences par les effets de retard dans les forces de van der Waals, qui interviennent lorsque les surfaces sont à des distances plus importantes que la dizaine de nanomètres.

3.1.1.1. Pincés optiques

Si une particule d'un matériau est placée dans un milieu liquide au point de focalisation d'un faisceau laser, la pression électrostatique exercée par le rayonnement, peut dans certaines conditions piéger la particule. Cet effet est d'autant plus important que la différence entre la constante diélectrique du matériau et celle du liquide est grande. Des puissances de faisceau de l'ordre du watt sont nécessaires. Ce piégeage peut être utilisé pour déplacer la particule avec ces "pincés" optiques. Cette technique a été développée en 1984 dans les laboratoires Bell. Elle est aujourd'hui très utilisée pour le maniement de grosses molécules biologiques telle que l'ADN (acide désoxyribonucléique) [Meiners, 2000].

Le piégeage de la bille traduit la présence de forces qui tendent à la ramener au point de convergence du faisceau laser. En calibrant ces forces, on peut alors accéder à la force d'interaction s'exerçant sur une bille au voisinage d'une surface ou d'une seconde bille par exemple à partir du déplacement de la bille parallèlement à l'axe du faisceau, [Henderson, 2001], [Owen, 2001], [Crocker, 1999].

Cette technique est délicate à mettre en œuvre, notamment en ce qui concerne la calibration des forces. Nous n'avons pas envisagé d'utiliser cette technique pour nos expériences.

3.1.1.2. Appareil à mesure de force

A la fin des années 1970, Israelachvili *et al.* ont développé l'appareil à mesure de force (Surface Force Apparatus, SFA), premier équipement capable de mesurer directement les forces d'adhésion à faible distance de séparation. Le principe de la mesure repose sur le contact entre deux cylindres croisés, correspondant géométriquement à une particule en contact avec une surface plane. Le premier cylindre est attaché à un petit ressort double lame et le second, à un cristal piézoélectrique.

Cette technique nécessite des surfaces lisses. La distance de séparation entre les deux surfaces est déterminée par interférométrie et peut être mesurée avec une résolution de 0,1 nm. Utilisant la constante de raideur du ressort, la force agissant sur le levier est calculée à partir de sa déflexion.

Avec le grand rayon de courbure (~ 1 cm) des deux cylindres croisés, le SFA permet de mesurer de grandes valeurs de force (typiquement 10^{-8} N). Grâce à l'approximation de Derjaguin $\gamma = F/4\pi R$, une très bonne résolution sur γ est atteinte (10^{-4} mN.m⁻¹).

Ainsi, par exemple, il est possible de mesurer les forces d'adhésion entre des surfaces de mica et de silice [Israelachvili, 1992], de déterminer expérimentalement la valeur de la constante de Hamaker des matériaux [Horn, 1988] et de connaître d'influence de la force ionique sur l'adhésion [Horn, 1989].

Cependant, l'utilisation de l'interférométrie dans l'appareil de mesure de force de Israelachvili oblige de travailler avec des matériaux transparents ou semi transparents. Il est aussi nécessaire d'avoir des surfaces très lisses, c'est pourquoi, l'appareil à mesure de force n'a été utilisé que sur le mica, la silice et l'alumine.

3.1.1.3. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique (AFM, atomic force microscopy) a été développée en 1986 par Binnig, Quate et Gerber, dans la continuité de la microscopie à effet tunnel (STM, scanning tunneling microscopy) qui ne fonctionne qu'avec des échantillons conducteurs.

a. Description

Le principe de l'AFM (Figure 3-1) est de mesurer avec un laser, la déflexion angulaire d'un micro levier en interaction avec la surface à analyser. Le levier mesure environ 100 μ m, il est fixé sur un support et il est caractérisé par sa constante de raideur k de l'ordre du N.m⁻¹. Il est muni à son extrémité d'une pointe de faible rayon de courbure (typiquement 50 nm) ce qui permet de sonder la surface de manière fine. Le laser est réfléchi sur le bout du levier pour suivre précisément le déplacement de la pointe, ensuite le faisceau est dirigé vers un photodétecteur à quadrant. Le photodétecteur permet de positionner (en coordonnées X,Y) le centre du faisceau dans son plan. L'une des coordonnées, x par exemple donne accès à la déflexion du levier dans la direction verticale, perpendiculaire à la surface, l'autre coordonnée donne la torsion du levier. Un signal proportionnel aux forces d'interactions normale et tangentielle est donc obtenu. Le signal tangentiel est non nul lorsque l'appareil est utilisé en mode "friction", c'est-à-dire que la pointe est en contact avec la surface et se déplace à vitesse finie ; nous ne l'utiliserons pas dans ce travail.

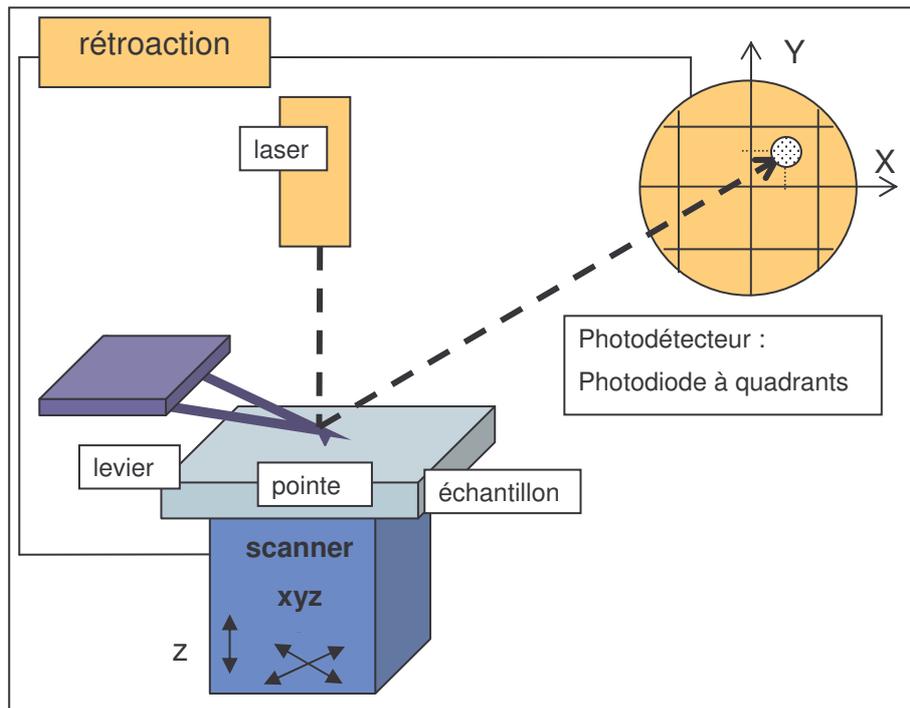


Figure 3-1: Illustration schématique du microscope à force atomique.

b. Utilisation

Les déplacements horizontaux x et y du cristal piézoélectrique permettent de réaliser un balayage horizontal de la pointe sur l'échantillon. Le couplage de l'élément piézoélectrique avec le signal retour du photodétecteur assure le mouvement vertical, il permet de balayer à force constante la surface de l'échantillon, c'est le mode imagerie. En chaque point x et y du balayage, la valeur z obtenue mesure la hauteur de la surface si l'on considère que la nature des interactions et les propriétés mécaniques du substrat sont uniformes.

Ce mode permet d'acquérir des images tridimensionnelles de la surface d'un échantillon en maintenant une force constante entre la pointe et la surface. Lors de cette acquisition, la pointe peut être en contact ou non avec la surface étudiée. Si la pointe est en contact, plus elle est fine, meilleure est la définition de l'image mais elle doit rester en interaction avec la surface.

Il est aussi possible de travailler en un point x, y donné de la surface, en déplaçant celle-ci dans la direction de z uniquement, à vitesse contrôlée du piézoélectrique. On accède ainsi à la valeur de la force d'interaction en fonction du déplacement de la pointe par rapport à la surface. C'est le mode spectroscopique. Connaissant la constante de raideur (k en N.m^{-1}) du levier et le déplacement de la pointe (Δz en mètre) dans la direction normale à la surface, la force d'interaction (F en newton) est mesurée par :

Équation 3-1

$$F = k\Delta z$$

La résolution en force est fonction de la raideur du levier. En effet, c'est la résolution du déplacement Δz qui est une caractéristique de l'appareil, 0,1 nm pour l'Explorer que nous avons

utilisé. Pour un levier de $0,1 \text{ N.m}^{-1}$, la résolution en force est donc de 10^{-9} N . Les pointes des leviers ont un rayon approximatif de 50 nm , il est difficile de réaliser des mesures quantitatives de forces pour deux raisons :

- La valeur exacte du rayon de courbure est difficilement atteignable.
- L'approximation de Derjaguin n'est plus valable pour des dimensions de rayon si faibles.

Par ailleurs, les pointes sont composées généralement de nitrure de silicium qui ne correspond pas à la nature de la sonde en alumine que nous souhaitons modéliser.

Si on remplace la pointe fine du levier par une particule de plus grand rayon, cette méthode est utilisable. Typiquement, avec un rayon de sonde de $10 \mu\text{m}$, on peut espérer une résolution de $10^{-2} \text{ mN.m}^{-1}$, la résolution de la tension interfaciale solide-milieu est très améliorée.

3.1.2. Utilisation d'une particule comme sonde pour la mesure de force par AFM

Les premiers travaux de mesure de force avec une particule en guise de pointe ont été réalisés en 1992 [Ducker, 1992]. La particule était une sphère de silicium de $3,5 \mu\text{m}$ de diamètre (exemple Figure 3-2). Ces travaux précurseurs ont permis par la suite de développer un grand nombre d'études sur les mesures des forces d'adhésion. D'autres travaux plus exotiques, utilisent le collage de particules sur un levier AFM pour réaliser des mesures de force entre une particule et une bulle [Preuss, 1999] ou pour étudier les effets de la cavitation [Barrow, 2002]. Toutes sortes d'objets peuvent être collés sur le levier, des études ont été réalisées avec des fibres d'alumine [Meagher, 1999], des poudres de lactose [Sindel, 2001], des protéines [Rossell, 2003] et des nanotubes de carbone [Cho, 2002].

Néanmoins, la plupart des études portent sur le collage de particule sphérique, soit en silice [Yalamanchili, 1998], [Veeramasuneni, 1996], [Giesbers, 1998], [Giesbers, 2002], [Larson, 1997], soit en alumine [Veeramasuneni, 1996] ou soit en polystyrène [Yalamanchili, 1998].

Outre la nature de la particule, d'autres paramètres différencient ces études. Le substrat, est généralement lisse (silice, saphir, calcite, or) et la force ionique du milieu et le pH des solutions varient. Dans certaines de ces études de mesures de forces entre une particule sphérique et un substrat plan lisse, lorsque ces paramètres sont introduits dans l'application de la théorie DLVO, il ressort que l'expérience est tout à fait en concordance avec la théorie.

Par cette méthode de collage de particule sur un levier AFM, il est aussi possible de remonter à la constante de Hamaker. Andersson *et al.* [Andersson, 2002] ont ainsi déterminé des constantes de Hamaker pour des systèmes d'oxyde de tungstène et d'oxyde de cobalt dans l'eau.

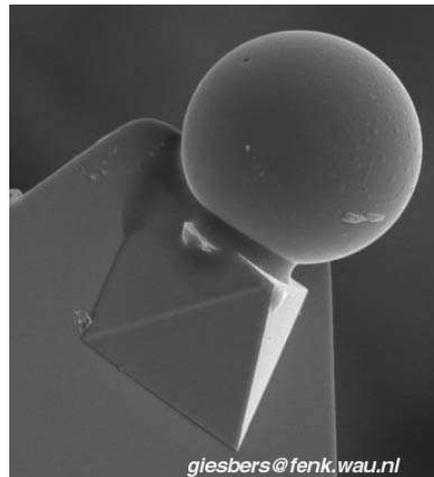


Figure 3-2 : Particule de silice (diamètre 4 μm) collée sur un levier AFM [Giesbers, 2001]*.

3.1.3. Application à la surface d'alumine avec particule d'alumine

Les études de mesures de force en AFM avec une surface d'alumine sont nombreuses dans la littérature, mais généralement la particule collée sur le levier est une particule de silice [Veeramasuneni, 1996], [Larson, 1997], [Franks, 2003].

Des systèmes de particules d'alumine en interaction avec des surfaces d'alumine sont étudiés dans quelques articles de la littérature.

Götzinger *et al.* [Götzinger, 2003] ont réalisé des mesures de force avec une particule de α alumine de 11 μm de diamètre, collée sur un levier d'AFM dans l'air. Les forces mesurées sont trop élevées pour l'appareil (1 μN). Les auteurs optent donc pour des mesures entre particules, une collée sur le levier, l'autre sur une surface de verre. Ils déterminent la constante de Hamaker alumine-air-alumine à $11 \cdot 10^{-20}$ J. Après calculs à partir de la règle de l'Equation 1-6, Gotzinger *et al.* donnent une constante de Hamaker du système alumine-eau-alumine de $3,75 \cdot 10^{-20}$ J.

Deux fibres de α alumine cylindriques sont utilisées pour réaliser des mesures de force dans différentes solutions pH avec une force ionique constante de 10^{-3} mol.L⁻¹ en bromure de potassium (KBr). Meagher *et al.* [Meagher, 1999] ont travaillé avec une fibre cylindrique (diamètre 10-12 μm) polycristalline (150 μm de longueur) collée sur un levier et une autre fibre d'alumine collée sur un support de α alumine. Les deux fibres sont orientées de manière à ce qu'elles se croisent. Il semble que les résultats soient en accord avec la théorie DLVO. La constante de Hamaker est déterminée par les expériences à $5,1 \cdot 10^{-20}$ J. Les auteurs ont également déterminé le point isoélectrique de ces fibres à 5,5.

Karaman *et al.* [Karaman, 1997] ont travaillé sur une surface de α alumine. Ils ont procédé à partir d'une particule de silice (5 μm) qu'ils ont recouvert d'aluminium (épaisseur 300 nm) par

* Courtoisie de l'auteur

déposition sous vide puis cet aluminium est oxydé naturellement sur 20 nm d'épaisseur. Pour les auteurs, les résultats sur un substrat de α alumine, à $\text{pH} < 7$, sont conformes au comportement prévu par la théorie DLVO avec la constante de Hamaker de $5,3 \cdot 10^{-20}$ J prédite à partir du calcul de Hough [Hough, 1980]. Les auteurs utilisent la solution numérique de l'équation Poisson Boltzmann non linéaire pour un électrolyte 1 :1, malheureusement, le détail de leur calcul n'est pas explicité.

Le comportement de la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) est étudié [Addai-Mensah, 1998] par AFM avec une particule comme pointe pour rendre compte de la forte répulsion entre une particule de gibbsite et une surface monocristalline de gibbsite dans une solution à pH élevée. La vitesse d'approche de la pointe sur la surface est comprise entre 1 et $11,5 \mu\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$. Il ressort de ces expériences que les forces de van der Waals et électrostatiques sont négligeables et que les forces présentes (stérique et hydrodynamique) ne sont que répulsives.

Il semble donc que la théorie DLVO s'applique bien sur ces expériences et que le choix d'une constante de Hamaker de $4 \cdot 10^{-20}$ J est en accord avec les résultats de la littérature (3,75, 5,1 et $5,3 \cdot 10^{-20}$ J).

Toutes ces expériences nécessitent des études préliminaires tels que l'analyse chimique élémentaire des particules et/ou des substrats. On peut citer que des analyses EDX et XPS sont utilisées pour vérifier la nature chimique des surfaces, des analyses XRD pour connaître les phases cristallographiques en interactions. De plus, des analyses électrocinétiques (électrophorèse, électroacoustique, potentiel d'écoulement) sont menées pour déterminer les potentiels de surface. Ces différentes analyses ont été réalisées au chapitre 2 pour nos systèmes.

3.2. Mesure des forces d'adhésion particule-substrat par microscopie à force atomique

Comme nous venons de le décrire, le microscope à force atomique est l'appareil qui répond aux contraintes liées de l'étude, diamètre des particules, substrats avec rugosité.

3.2.1. Principe de la mesure de force par AFM

Pour cette étude, seul le travail en mode spectroscopique est exploité. Le mode imagerie a été utilisé séparément pour caractériser la rugosité des substrats (paragraphe 2.4.2).

3.2.1.1. Appareil Explorer

Contrairement à d'autres appareils, le cristal piézoélectrique de l'AFM Explorer de Topometrix, est placé au dessus du levier et non sous l'échantillon (Figure 3-3). Ce positionnement permet d'utiliser toutes sortes de substrats quelque soit leur taille et leur hauteur (50x50 mm et 10 mm de haut maximum). De plus, l'appareil permet de travailler en immersion dans un liquide sans cellule spécifique. Cet AFM se compose de deux parties, la tête mobile et le support. La tête mobile est

composée d'un ensemble d'éléments qui comprend les positionneurs piézoélectriques qui soutiennent le levier et le laser avec son système de détection. La tête comprend aussi l'interface électronique vers l'ordinateur et une caméra pour visualiser la pointe avec un léger grossissement. L'échantillon est installé sur un support immobile.

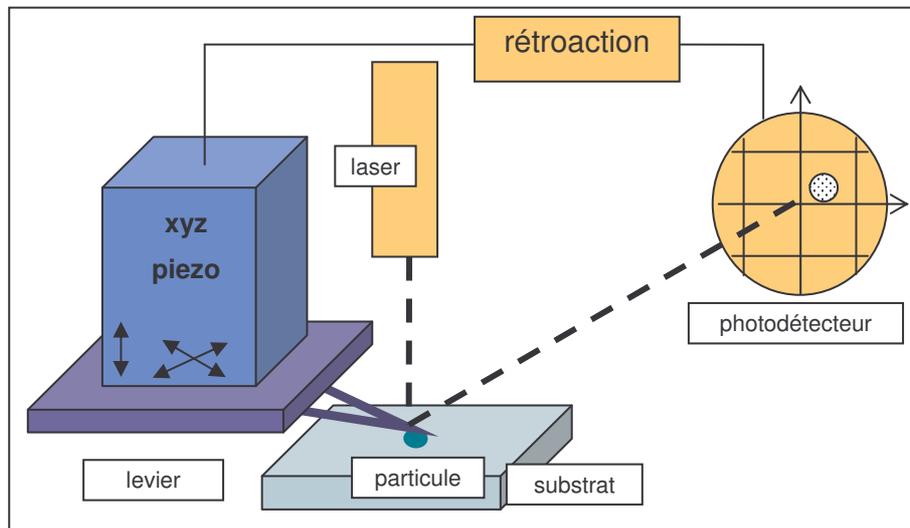


Figure 3-3 : Schéma de principe de l'appareillage AFM avec particule collée sous le levier.

3.2.1.2. Détail de la mesure

Une fois le levier fixé sur son support et le laser précisément réglé sur le bout du levier, il s'agit d'approcher et de retirer à vitesse constante une particule collée sur un levier d'AFM vers le substrat de l'étude (saphir, céramique et aluminium anodisé).

La vitesse choisie pour tous les résultats présentés dans ce travail est de $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$. Nous avons observé qu'une vitesse plus lente ($0,2 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) n'influait pas les courbes de forces obtenues mais allongeait le temps d'acquisition, et qu'une vitesse plus rapide (2 à $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) nous faisait perdre l'adhésion observée à $0,6 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$.

Deux signaux sont enregistrés : le déplacement du piézoélectrique et la déflexion du levier. Le déplacement des céramiques piézoélectriques est obtenu à partir du potentiel qui lui est appliqué et d'une calibration. Ce déplacement (valeur en nm) est aussi celui de la base du levier. En principe, il est donc égal à la distance particule-surface à un offset près (z_0). La déflexion du levier est proportionnelle à l'un des deux signaux issus de la photodiode (courant électrique en nA).

3.2.1.3. Détermination de la constante de raideur des leviers

La détermination de la constante de raideur du levier est indispensable pour obtenir une valeur de force.

Les leviers sont des leviers en "V". La valeur donnée pour la constante de raideur par le fournisseur est d'environ $0,12 \text{ N.m}^{-1}$. Cette valeur est mesurée par la méthode la plus couramment utilisée, celle de la méthode dite du "bruit thermique". Cependant, lorsqu'un levier est équipé de la particule collée, il faut remesurer cette raideur car la colle a pu la modifier.

La méthode du bruit thermique consiste à mesurer le spectre temporel de la déflexion verticale du levier lorsque ce dernier n'est soumis à aucune force d'interaction avec une surface (Figure 3-4).

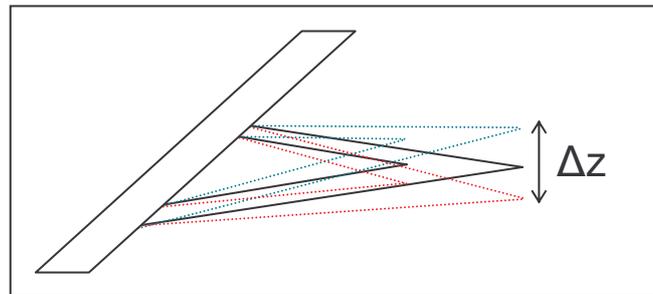


Figure 3-4 : Représentation du levier AFM pour la mesure du bruit thermique

Lorsque les vibrations induites par l'environnement sont négligeables, le mouvement vertical est dû à l'agitation thermique et le théorème d'équipartition permet de déduire la raideur k du levier par la relation suivante :

Équation 3-2

$$k = \frac{k_B T}{\langle |\Delta z(f)|^2 \rangle}$$

Dans cette relation, k_B , la constante de Boltzmann, T , la température, $\Delta z(f)$ la transformée de Fourier de la déflexion du levier en fonction du temps et $\langle |\Delta z(f)|^2 \rangle$ la valeur moyenne de l'aire de la densité du spectre de puissance sur la gamme de fréquence s'étendant jusqu'au premier mode d'oscillation.

Pourtant, la détermination des constantes de raideur des leviers AFM par le bruit thermique est souvent discutée. Il a été montré par une méthode de simulation des éléments finis des modes de vibration d'une pointe triangulaire que l'Équation 3-2 devait être multipliée par un coefficient 0,764 [Stark, 2001]. Néanmoins, cette méthode reste la moins contraignante à mettre en œuvre. La plupart des AFM possèdent cette fonctionnalité dans leur programme.

Nous avons réalisé les mesures sur les leviers de l'étude par cette méthode de bruit thermique à partir de l'AFM Explorer dans l'air et dans l'eau, les résultats sont donnés dans le Tableau 3-1.

	Dans l'air	Dans l'eau
Levier vierge	0,149	/
Levier avec particule de saphir	/	0,070 ± 98 %
Levier avec particule d'alumine	/	0,175 ± 164 %

Tableau 3-1 : Valeurs moyennes des constantes de raideurs (N.m^{-1}) obtenues par l'AFM Explorer sur trois leviers. Les pourcentages correspondent à l'écart type sur une quinzaine de mesures.

La valeur obtenue pour un levier vierge dans l'air est cohérente avec la valeur donnée par le fournisseur. Dans l'eau, les constantes de raideur lorsqu'une particule est collée sur le levier, sont mesurées une quinzaine de fois. Bien que leur valeur soit de l'ordre de la constante mesurée dans l'air, elles sont très dispersées et il est difficile de valider une mesure plutôt qu'une autre. C'est pourquoi, nous avons utilisé la constante de raideur donnée par le fournisseur à $0,12 \text{ N.m}^{-1}$.

3.2.1.4. Types de courbes obtenues

Lorsque la sonde est déplacée par le piézoélectrique à vitesse constante vers le substrat, le levier fléchit sous l'influence des interactions particule-substrat. La représentation de la déflexion du levier (nA) en fonction du déplacement de la base du levier est donnée par la Figure 3-5.

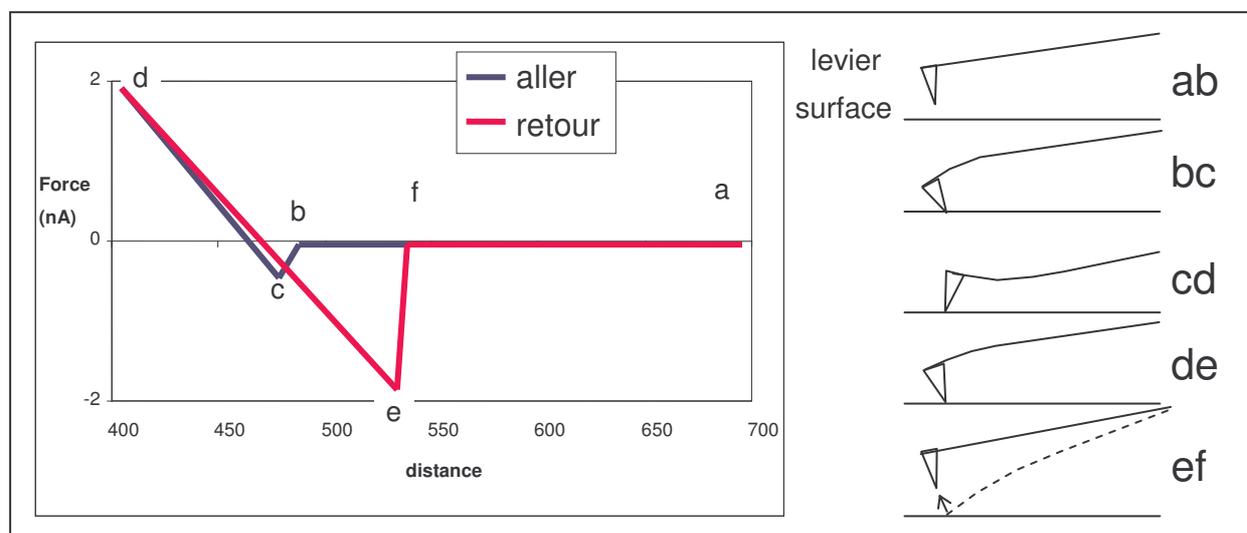


Figure 3-5 : Courbes brutes force (nA) – déplacement de la surface (nm). Les schémas de droite illustrent la forme du levier sur les différents segments de la courbe.

Le segment -ab- représente l'approche de la pointe vers la surface, il n'y a pas d'interaction entre la surface et la pointe.

Le segment -bc- est due à la force attractive de la surface sur le levier, ce segment n'est présent que lorsque l'adhésion entre la surface et la pointe est forte.

Le segment -cd- est le déplacement de la pointe en contact avec la surface.

Le segment -de- représente le début du décollement de la pointe de la surface.

Le segment -ef- correspond au mouvement du levier de la surface vers le point de déflexion nulle, son amplitude représente la force totale d'adhésion entre la pointe et la surface.

Le segment -fa- correspond au retour du levier à sa position de départ.

3.2.1.5. Traitement des données

A partir des courbes brutes (force en nA en fonction du déplacement de la surface en nm), il est possible de remonter aux courbes de force d'adhésion normalisée entre la particule et le substrat en mN.m^{-1} . Pour cela, quatre étapes sont nécessaires, trois étapes pour le passage de la réponse électrique (en nA) à l'adhésion (en mN.m^{-1}) et une étape pour obtenir la vraie distance entre le levier et le substrat.

Il faut d'abord redresser la courbe de nA en nanomètre pour obtenir la déflexion du levier ce qui est possible à partir de la sensibilité de la photodiode. Cette sensibilité est constante d'une courbe à l'autre puisque seul l'ensemble du levier a bougé d'une expérience à l'autre. Elle correspond à la pente des segments [cd] et [de] de la Figure 3-5.

La seconde étape est le passage de la déflexion du levier à une force d'interaction, elle s'effectue par la multiplication des données en nm par la constante de raideur (N.m^{-1}).

Enfin, avec l'approximation de Derjaguin et le diamètre de la particule, la force d'adhésion normalisée est obtenue en divisant la force par la quantité $4\pi R$.

La dernière étape consiste à déterminer la distance levier-substrat à partir du déplacement du levier imposé par la céramique piézoélectrique et la déflexion du levier. Pour cela, il faut soustraire la déflexion du levier obtenue à la première étape précédente, au déplacement de ce même levier mesuré par AFM (distance brute).

La Figure 3-6 représente les courbes avant et après traitement pour un contact adhésif (adhésion à l'aller et au retour).

La mesure de l'adhésion est effectuée sur la courbe retour par l'amplitude du saut du levier lorsqu'il se décroche brusquement de la surface. L'adhésion est directement lisible sur cette courbe. Par exemple, sur la Figure 3-6 après traitement, la force d'adhésion normalisée est de $-3,4 \text{ mN.m}^{-1}$.

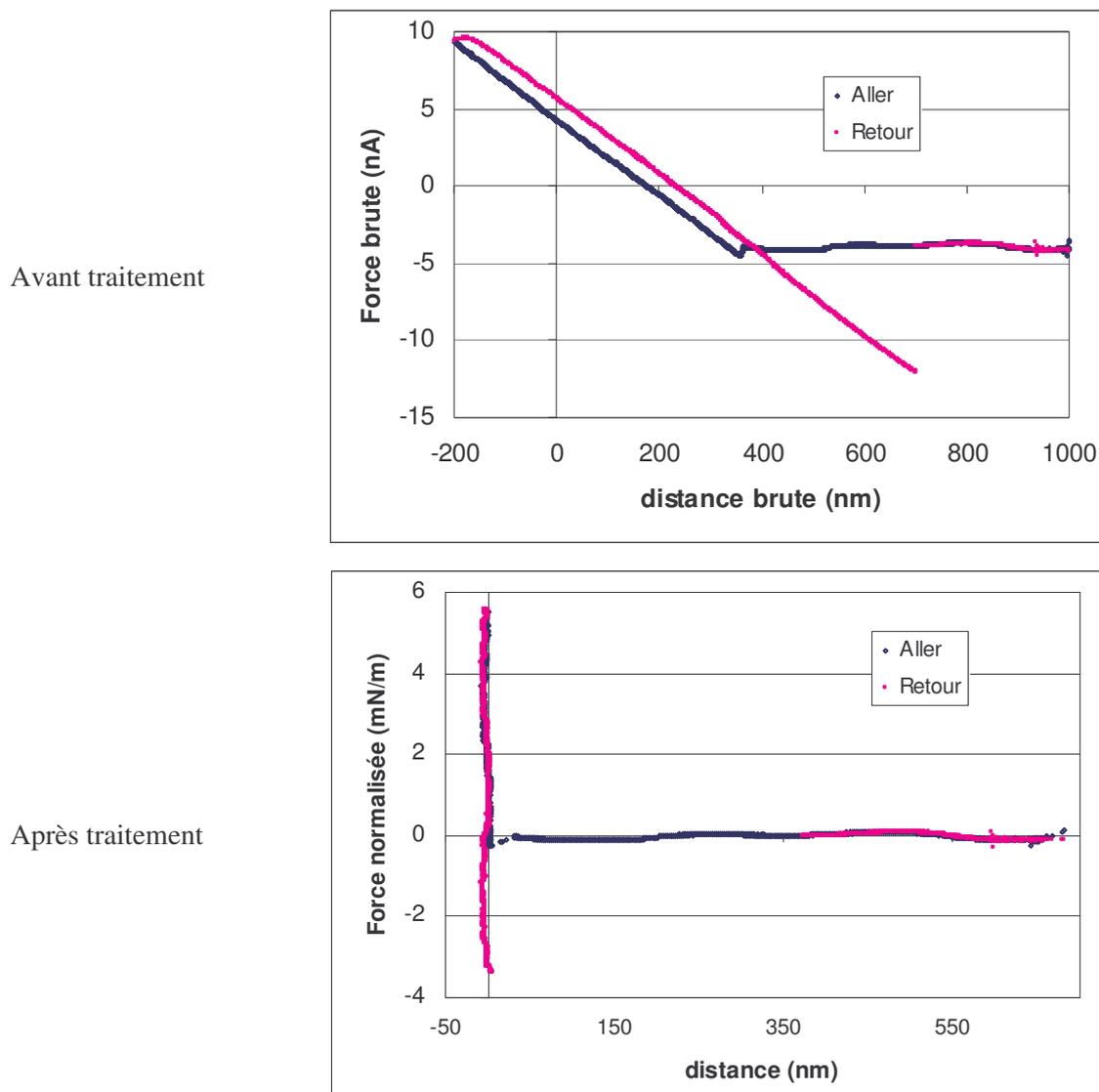


Figure 3-6 : Courbes d'approche – retrait par AFM avant et après traitement des données.

3.2.2. Manipulations

3.2.2.1. Collage d'une particule sur un levier AFM

Le collage des particules est réalisé avec les particules modèles de saphir et d'alumine. Le diamètre de ces particules est d'environ 20 μm . Les leviers sont de géométrie triangulaire (Figure 3-7).

Selon plusieurs articles [Ducker, 1992], [Veeramansuni, 1996], [Anderssen, 2002], la colle époxy type Araldite® convient bien au collage d'une particule sur le levier AFM. Cette colle (composée d'une résine et d'un durcisseur, a une prise rapide, 10 min) est suffisamment visqueuse pour un emploi aisé, devient très dure après séchage et résiste à l'eau.

Le collage s'effectue sous un microscope optique, le levier et les particules déposées sur une lame de verre, sont maintenus par des micromanipulateurs. La colle est disposée délicatement sur le

levier avec une fine pointe (fibre optique), enfin, à l'aide du micromanipulateur, le levier est approché d'une particule choisie et la particule est collée.

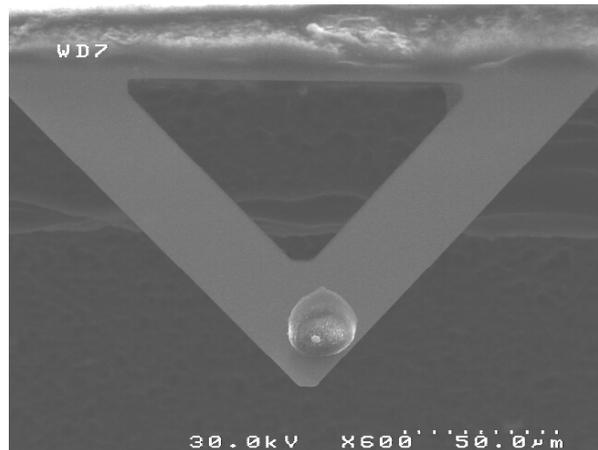


Figure 3-7 : Exemple de collage d'une particule d'alumine sur un levier AFM.

Pour les expériences, un seul levier avec une particule d'alumine et un seul levier avec une particule de saphir ont été utilisés. La particule de saphir a un diamètre de 16 μm et celle d'alumine de 22 μm .

3.2.2.2. Imagerie des substrats

Il a été possible d'imager les surfaces en mode imagerie au contact, malgré l'importance de la rugosité des surfaces de céramique et surtout l'aluminium anodisé. Les leviers utilisés sont surmontés de pointes fines de nitrure de silicium (leviers NP-020 de la société Veeco, Dourdan, France). Il apparaît directement que les substrats de céramique et d'aluminium anodisé sont très rugueux et très hétérogènes (cf. chapitre 2).

3.2.2.3. Les sondes et les substrats

Les expériences se sont portées sur le contact particule modèle d'alumine sur les trois substrats que sont le saphir, la céramique et l'aluminium anodisé. Cinq systèmes sont testés pour présenter trois types de résultats :

- Le système modèle de particule de saphir et substrat de saphir est sensé correspondre au système le plus lisse et donc il peut être directement comparé aux calculs de l'application numérique de la théorie DLVO réalisé au chapitre 2.
- Les systèmes saphir-céramique et alumine-aluminium anodisé représentent nos systèmes réels (chapitre 2).
- Enfin les systèmes avec la particule d'alumine devraient permettre d'observer l'influence de la rugosité du substrat sur l'adhésion.

La Figure 3-8 montre schématiquement les différentes expériences.

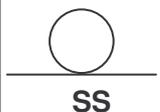
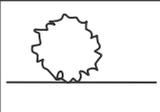
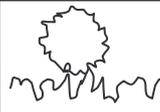
substrat particule	Saphir (S)	Céramique (C)	Al anodisé (A)
Saphir (S)	 SS	 SC	
Alumine (A)	 AS	 AC	 AA

Figure 3-8 : Représentation schématique des différents systèmes sonde- substrat étudiés et leur symbolique.

Les échantillons sont des substrats d'environ 15x15 mm. Ils sont nettoyés par la société 40-30 par frottement avec un tampon abrasif avec de l'eau désionisée, rincés abondamment, séchés en étuve et emballés individuellement dans un film plastique. De par l'extrême fragilité des sondes, les particules sur les leviers ne subissent aucun traitement de nettoyage après collage.

3.2.2.4. Les solutions

Les substrats sont d'abord plongés dans de l'eau désionisée, sans aucun autre ajout. La caractéristique de l'eau désionisée est une résistivité électrique de 18,2 M Ω .cm. Par ailleurs, cette eau est très propre puisqu'elle ne contient que des quantités infimes de métaux (<100 ppt), d'ions (concentration en sodium et chlorure <50 ppt) et de particules (<500 /L de diamètre >0,1 μ m). Cette eau ultra pure se carbonate rapidement avec le CO₂ de l'air, le pH de l'eau désionisée est donc difficile à obtenir puisqu'il varie en fonction du temps. La valeur qui est généralement utilisé est 6,2. Pour cela, la force ionique est donnée à la valeur de 5.10⁻⁷ mol.L⁻¹. Par la suite, cette eau est nommée "pH 6".

Les solutions de différents pH utilisées sont des mélanges d'eau ultra pure avec de l'acide chlorhydrique (37%) pour les solutions d'acides de pH = 2 et pH = 4 et de l'hydroxyde de sodium en pastille (ou soude) pour les solutions basiques de pH = 8 et pH = 10. Aucun autre sel n'a été ajouté. La force ionique des mélanges est donc déterminée par le pH. La solution de pH 8 étant difficile à maintenir stable, il a fallu ajuster avec la solution de soude pour obtenir une solution à pH 8. La force ionique n'est donc pas de 10⁻⁶ mol.L⁻¹ mais de 10⁻⁴ mol.L⁻¹.

Le Tableau 3-2 donne les différents noms attribués aux solutions et leur force ionique correspondante.

Solution	pH	Mélange	Force ionique associée
pH2	2 ± 0,5	Eau+HCl	2.10 ⁻² mol.L ⁻¹
pH4	4 ± 0,5	Eau+HCl	2.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
pH6	6 ± 0,5	Eau	5.10 ⁻⁶ mol.L ⁻¹
pH8	8 ± 0,5	Eau+NaOH	1.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹
pH10	10 ± 0,5	Eau+NaOH	2.10 ⁻⁴ mol.L ⁻¹

Tableau 3-2 : Description des différentes solutions pH utilisées pour l'étude.

L'ajout d'acide et de base dans l'eau rajoute des particules en suspension dans le mélange. En effet, les spécifications sur ces produits ont des valeurs plus hautes que pour l'eau. Nous avons mesuré que plus il y a d'acide ou de base, plus il y a de particules dans les solutions (Figure 3-9). Il faut noter que pour les solutions différentes de pH 6, la concentration en particules est plus importante que dans l'eau ce qui peut introduire un biais dans les mesures d'adhésion.

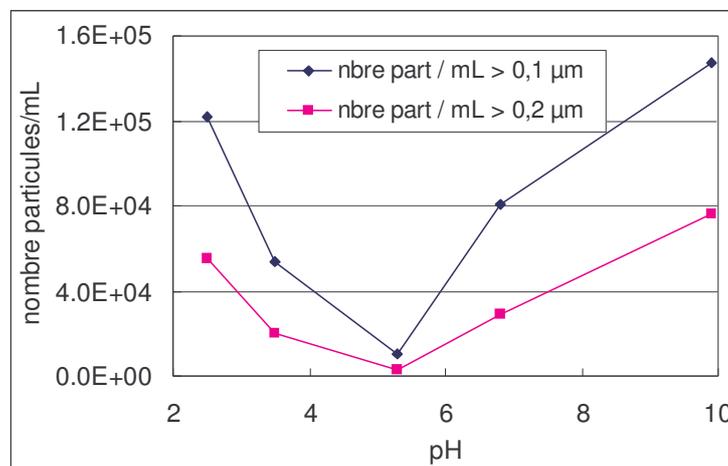


Figure 3-9 : Exemple du nombre de particules contenues dans différentes solutions pH (le pH = 5,3 correspond à de l'eau ultra pure).

3.2.2.5. Déformation de la particule

Ce paragraphe est destiné à vérifier que seuls les paramètres particule-substrat dans des solutions de différents pH, que nous allons faire varier interviennent dans la mesure de la force. En effet, lorsque le levier équipé de la particule est au contact du substrat, deux effets peuvent être néfastes :

- La charge avec laquelle la pointe est appuyée
- La vitesse avec laquelle le levier atteint le substrat.

La Figure 3-10 présente la force d'adhésion (F_{adh}) mesurée en fonction de la force maximale (F_{max}) appliquée sur le levier (point "d" de la Figure 3-5). Le système particule d'alumine et substrat de céramique à la solution de pH 6 a été utilisé pour ce test : c'est un système avec de la rugosité et à ce pH, la force a des valeurs significatives.

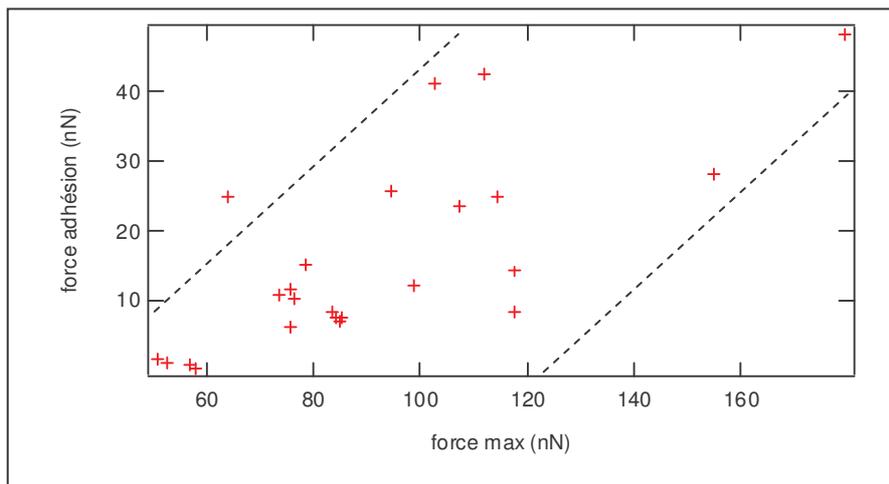


Figure 3-10 : Influence de la charge maximale imposée (F_{max}) à la particule sur la force d'adhésion (F_{adh}). Système alumine-céramique à pH 6.

Sur cette figure, on observe un nuage de points. Ces points sont regroupés dans une bande, il semble donc qu'une légère corrélation est possible entre la force d'adhésion (F_{adh}) et la force maximale (F_{max}). Ceci étant, la majeure partie des charges maximales observées dans l'étude est comprise entre 80 et 120 nN, là où la dispersion est la plus grande. Ainsi, de part cette dispersion, nous supposons que la force maximale n'a pas d'influence sur nos résultats de mesure de force d'interaction.

3.2.3. Résultats et discussion sur les expériences

Pour un substrat avec une particule donnée, un minimum de 100 courbes a été enregistré en différents points du substrat. Sur chaque point, environ trois courbes d'approche-retrait ont été réalisées. Malgré l'attention portée à la réalisation des courbes, un certain nombre d'entre elles ne ressemblent pas à la Figure 3-5, elles sont inexploitables. Ce nombre est de 2% pour les expériences avec la particule de saphir et de 10 % pour celle d'alumine.

3.2.3.1. Programme de dépouille automatique

Aux vues des nombreuses courbes obtenues (>3000), un programme de dépouillement automatique est utilisé. Il s'agit d'un programme permettant :

- de tester sur chaque courbe retour si la forme standard (Figure 3-5) est réalisée, sinon, elle est considérée inexploitable. L'ajustement de cette courbe est réalisé avec une fonction de la forme $f(D)=\text{constante}$ si $D>e(x)$ et $f(D)=-aD+b$ si $D<e(x)$, e étant le point de contact d'adhésion sur la Figure 3-5, ce point a pour coordonnées $e(x)$ et $e(y)$.
- de mesurer la sensibilité ou la pente (a) en nA.nm^{-1} et de vérifier qu'il n'y a pas de dérive entre F_{max} et $e(y)$.
- de mesurer le pic d'adhésion en utilisant la sensibilité et la constante de raideur du levier ($0,12 \text{ N.m}^{-1}$).

Malgré le terme "automatique", il a été nécessaire de visionner une à une toutes les courbes afin de vérifier qu'il n'y avait pas de courbes inexploitables.

Pour obtenir la résolution de cette mesure d'adhésion, il faut déterminer la limite d'observation des pics d'adhésion sur les courbes des expériences. Ainsi, avec la dépouille des résultats, nous pouvons évaluer le plus petit pic d'adhésion de l'ordre de 3.10^{-3} mN.m⁻¹, ce qui représente la résolution de nos expériences.

3.2.3.2. Valeurs moyennes des forces d'adhésion normalisées

Les résultats représentant la moyenne des adhésions obtenues pour chaque valeur de pH sont donnés à la Figure 3-11 et au Tableau 3-3. Les valeurs de forces d'adhésion normalisées sont données en mN.m⁻¹ par l'approximation de Derjaguin.

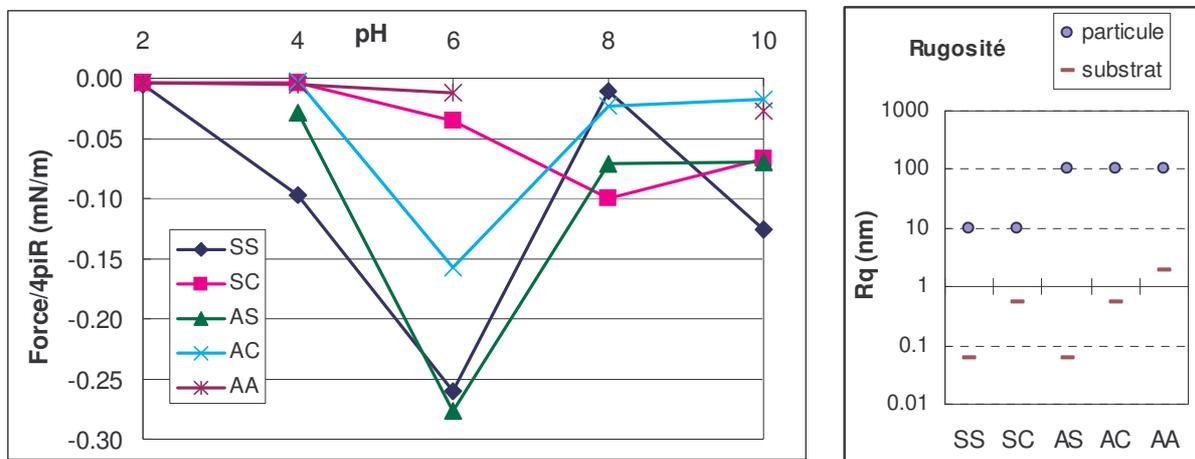


Figure 3-11 : Forces d'adhésion normalisées obtenues en fonction du pH de la solution et correspondant à la valeur moyenne de $F_{adh}/4\pi R$ (mN.m⁻¹). La légende correspond pour la première lettre à la nature de la particule, S : saphir et A : alumine et la seconde lettre à la nature du substrat, S : substrat de saphir, C : céramique et A : aluminium anodisé. A droite, est représenté les valeurs de rugosité Rq pour tous les systèmes des particules et des substrats.

10^{-3} mN/m	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
SS	-6 ± 81%	-97 ± 111%	-260 ± 57%	-10 ± 313%	-131 ± 155%
SC	-5 ± 63%	-4 ± 56%	-36 ± 201%	-100 ± 123%	-67 ± 187%
AS		-28 ± 125%	-280 ± 14%	-71 ± 152%	-70 ± 57%
AC		-3 ± 55%	-160 ± 86%	-23 ± 136%	-17 ± 113%
AA	-4 ± 78%	-5 ± 84%	-12 ± 226%		-27 ± 236%

Tableau 3-3 : Valeurs de force d'adhésion normalisée mesurée (10^{-3} mN.m⁻¹) et écart type exprimé en pourcentage pour les expériences effectuées sur différents systèmes en fonction du pH de la solution.

Sur la Figure 3-11, les valeurs des forces d'adhésion, pour un même système, sont très différentes d'une valeur de pH à une autre. Dans un système donné, les interactions de van der Waals n'évoluent pas en fonction du pH (cf. chapitre 2). Ici, de part les variations importantes des forces

d'adhésion qui sont observées, on prévoit que les interactions électrostatiques représentent la seule contribution qui a une influence sur les résultats.

Il est difficile de comparer directement ces résultats expérimentaux sur des surfaces rugueuses aux calculs de la théorie DLVO développés au chapitre précédent sur des surfaces lisses. Nous pouvons néanmoins réaliser une comparaison qualitative. Pour cela, nous comparons les calculs de la théorie pondérés par un facteur arbitraire (FL : facteur pour les surfaces lisses) pour ramener les valeurs dans le même ordre de grandeur que la moyenne des expériences réalisées en AFM, Figure 3-12.

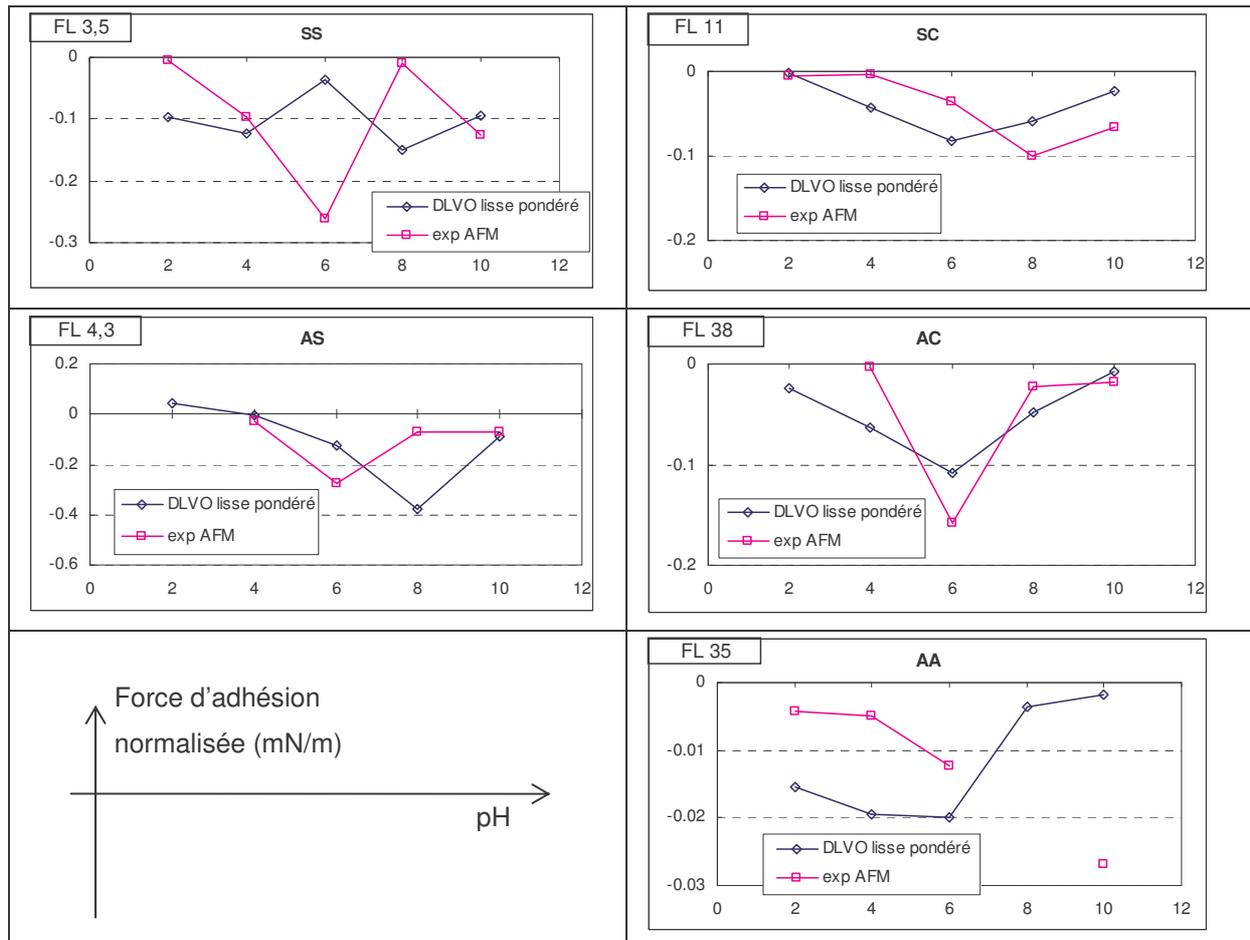


Figure 3-12 : Forces d'adhésion normalisées en fonction du pH des solutions pour les systèmes de l'étude : comparaison entre la valeur expérimentale et la valeur obtenue par la théorie DLVO entre surfaces lisses divisée par le facteur de pondération (FL) indiqué en haut à gauche.

Il apparaît que les tendances sont *grossièrement* correctes excepté pour le système particule de saphir-substrat de saphir où nous ne comprenons pas l'effet des interactions électrostatiques aux solutions de pH 6 et 8. Les valeurs mesurées sont très différentes que celles calculées.

Par ailleurs sur la Figure 3-11, il semble que les substrats de même nature donnent le même type d'interaction. Ainsi, les systèmes saphir-saphir et alumine-saphir se ressemblent avec des facteurs, FL, d'environ 4. Les systèmes saphir-céramique et alumine-céramique ont tous les deux peu d'adhésion et le système alumine-aluminium anodisé donne le moins d'adhésion, le facteur de

pondération est supérieur à 10. La rugosité des systèmes est probablement la cause de ces valeurs d'adhésion. De plus, il semble que les interactions évoluent plus en fonction de la rugosité de la particule que du substrat. Plus la particule est lisse, plus nous observons d'adhésion.

Globalement, les mesures de forces d'adhésion par AFM donnent des valeurs entre -3.10^{-3} et $-0,3 \text{ mN.m}^{-1}$. Alors que les calculs réalisés par l'application numérique de la théorie DLVO donnent en moyenne une adhésion 10 fois supérieure. Le facteur de pondération qui est appliqué aux valeurs obtenues de la théorie, FL, est de 3,5 pour le système le plus lisse (système saphir-saphir) et il est supérieur à 30 pour les systèmes les plus rugueux, (les systèmes particule d'alumine avec les substrat de céramique et d'aluminium anodisé). Ainsi, la théorie DLVO s'applique mieux pour des systèmes lisses que pour les systèmes rugueux, c'est bien ce qui était attendu.

Par ailleurs, la tension interfaciale solide-liquide calculée à partir des mesures d'angles de contact au chapitre 2 donnait une valeur négative. Les adhésions sont donc des valeurs relativement faibles.

Dernier point général, les valeurs de forces d'adhésion mesurées sont très dispersées (cf. Tableau 3-3). Les écarts types relatifs sont importants, ils s'étalent de 14 à 313 %. Cette remarque est valable pour tous les systèmes quelque soit leur rugosité. Cette observation est étonnante car on s'attendait plutôt à une influence de la rugosité des systèmes sur les écarts types et donc une homogénéité des mesures pour le système saphir-saphir et une dégradation de ces valeurs dans les mesures des systèmes rugueux. Nous n'avons, malheureusement pas d'explication à cette remarque.

3.2.3.3. Résultats sous forme d'histogrammes

La solution de pH 6 est la solution où les forces d'adhésion sont les plus importantes, c'est pourquoi, nous représentons ici les histogrammes pour tous les systèmes à pH 6, Figure 3-13. De plus, le système modèle particule de saphir et substrat de saphir à tous les pH est discuté plus en détail, Figure 3-14. Les autres systèmes sont présentés au paragraphe 3.4.

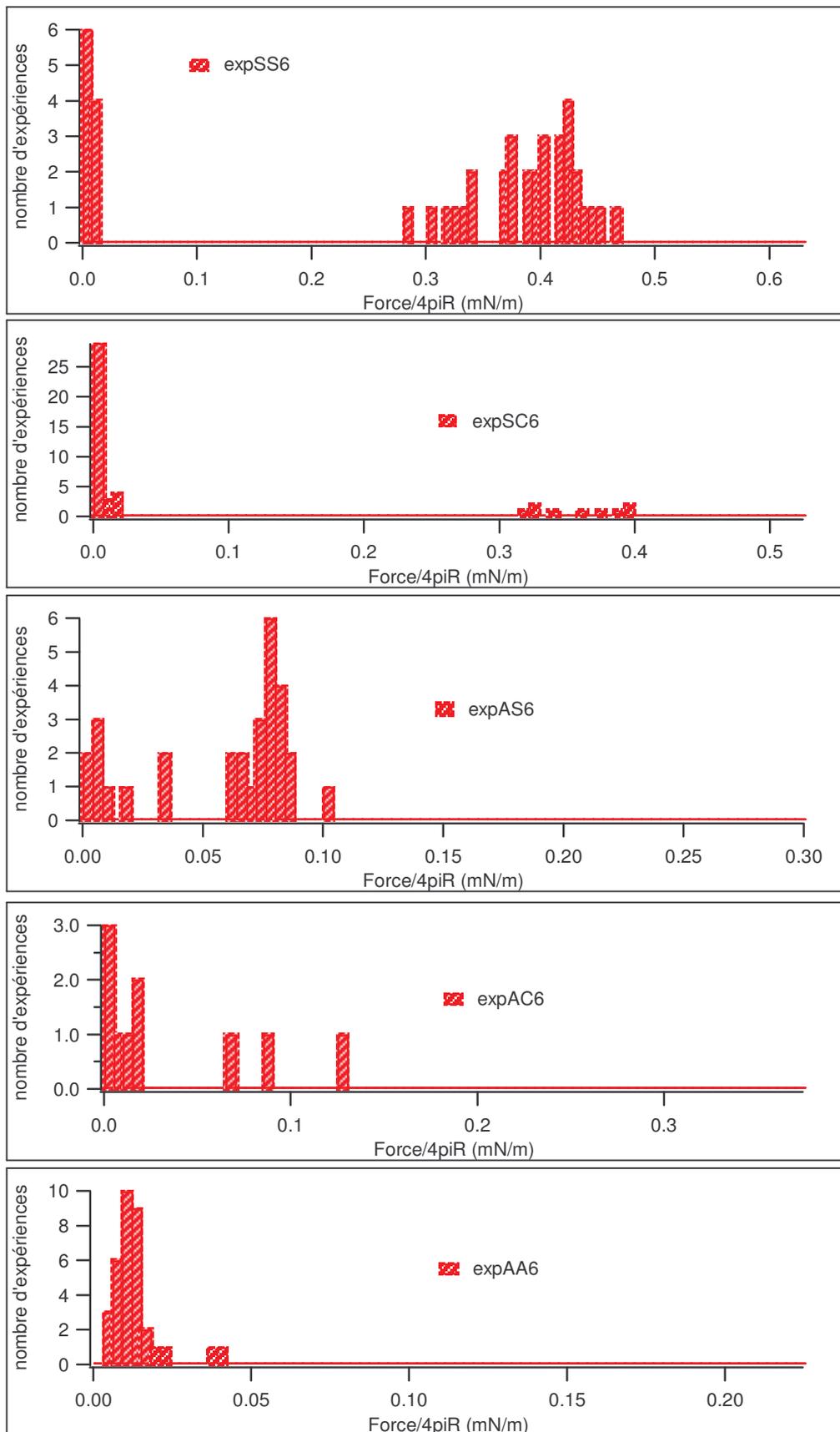


Figure 3-13 : Représentation sous forme d’histogrammes des forces d’adhésion normalisées ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) par mesure AFM de nos systèmes à la solution $\text{pH}=6$.

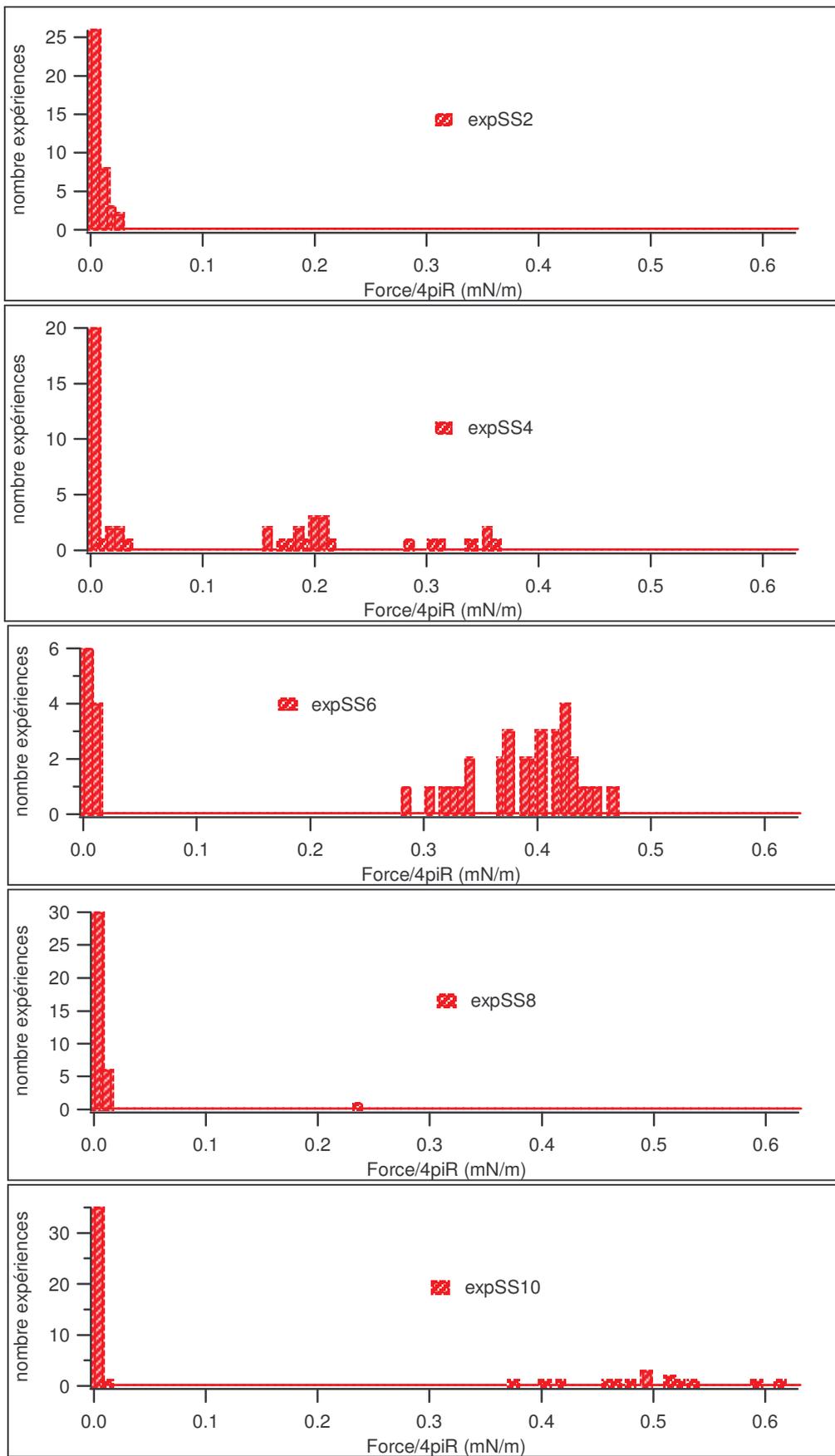


Figure 3-14 : Représentation en histogramme de la force d'adhésion normalisée ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) de la particule de saphir avec le substrat de saphir (SS) aux différentes solutions pH utilisés.

La première remarque générale est que les histogrammes sont très étalés. Il n'y a pas d'aspect de gaussienne qui permettrait d'avancer qu'un seul type d'adhésion existe entre la particule et le substrat.

Sur la Figure 3-13, les systèmes à pH 6, présentent au moins deux familles d'adhésion dont une où les forces d'adhésion sont nulles. Sur les systèmes rugueux, on comprend que la particule et le substrat puissent en différents points de contact donner des adhésions de valeurs assez dispersées. Mais le système où la particule est lisse et le substrat également, cette représentation bimodale de l'adhésion n'est pas prévisible. En effet, dans la théorie, une particule sphérique au contact d'une surface lisse ne présente qu'une aire de contact. Une hypothèse peut être avancée pour expliquer ce phénomène. Le plan cristallographique de surface du substrat de saphir peut présenter des "marches" et ainsi, en fonction de l'endroit où la particule entre en contact, les forces d'adhésion sont différentes. Si la particule est en contact avec un bord de la marche (Figure 3-15(a)), il n'y a pas d'adhésion, si la particule est positionnée sur le plat, il y a adhésion (Figure 3-15(b)).

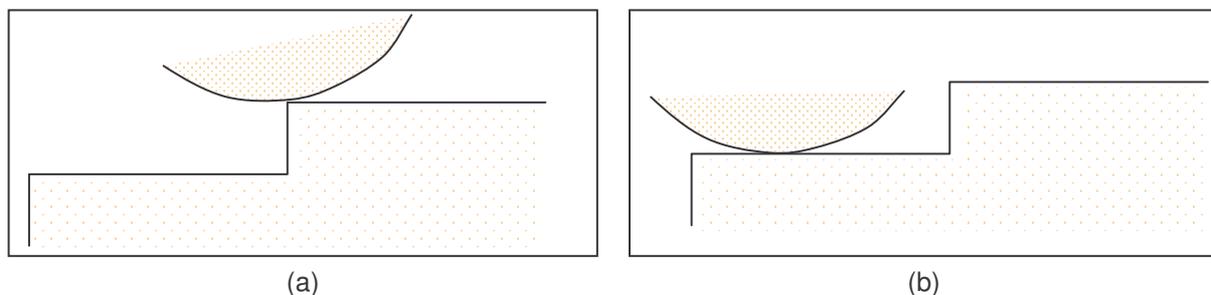


Figure 3-15 : Schéma du contact entre une particule et une portion de surface du substrat de saphir à l'échelle atomique. La particule est en contact avec le bord d'une "marche" (a), la particule est en contact sur une marche.

Cette hypothèse est appuyée lorsqu'on observe les histogrammes du système saphir-saphir à tous les pH (Figure 3-14). Les histogrammes du système montrent effectivement deux familles d'adhésion et ce quelque soit le pH de la solution excepté pour le pH 2, où l'adhésion est toujours faible.

Pour affiner cette hypothèse, il semble qu'une multiplication des points de mesure est nécessaire.

Les autres remarques concernant l'exploitation des données sont regroupées au paragraphe 3.4.

3.3. Calcul numérique de la force à partir du relevé de rugosité des surfaces

L'application de la théorie DLVO semble un bon point de départ pour rendre compte de l'adhésion mesurée par AFM. Cette théorie peut être affinée en tenant compte la rugosité de nos systèmes. Le but de ce paragraphe est de présenter notre calcul en fonction de la théorie DLVO et de la rugosité de nos systèmes. Pour cela, nous décrivons d'abord une tentative de modélisation réalisée

par Cooper à partir de relevés topographiques des substrats et des particules. Nous exposons ensuite notre calcul numérique en prenant en compte la rugosité réelle de nos surfaces de substrats et de particules. L'ensemble permet de comparer les histogrammes des expériences réalisées en AFM avec les histogrammes des calculs numériques.

3.3.1. Une approche de calcul développée dans la littérature

Cooper *et al.* [Cooper, 2001b], [Cooper, 2001], [Cooper, 2002] ont récemment réalisé une simulation sur des systèmes de particules et de surfaces lisses et rugueuses.

Ces auteurs ont d'abord imagé les surfaces de particules par AFM et les particules par microscopie électronique à balayage. Les particules sont soit du polystyrène lisse soit des particules de l'alumine rugueuses avec un diamètre de 4 μm . Cooper *et al.* ont ensuite reconstruit les surfaces rugueuses à partir d'un logiciel, transformant les rugosités en aspérités suivant les travaux de Bhattacharjee [Bhattacharjee, 2000]. Le modèle introduit la rugosité sous forme d'objets hémisphériques de rayon de courbure d'environ 20 nm avec des hauteurs de 10 nm. En prenant en compte la déformation des aspérités, les auteurs utilisent l'expression des forces de van der Waals sur des surfaces élémentaires (1 nm de diamètre) pour quantifier les forces d'adhésion entre une particule et une surface. Les mesures étant réalisées dans l'air, les forces électrostatiques ne sont pas calculées. Les valeurs de forces calculées concordent avec leurs expériences réalisées par AFM.

3.3.2. Principe du calcul numérique

Le calcul de la force d'adhésion maximale s'exerçant entre deux surfaces rugueuses à partir de la théorie DLVO est en principe assez complexe. Il faudrait idéalement :

- Résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann dans une configuration de contact donnée et calculer l'interaction de van der Waals dans la même configuration, de façon à obtenir la force locale agissant en chaque point de la surface.
- Résoudre le problème élastique obtenu en appliquant la force d'adhésion globale calculée précédemment.
- Répéter pour la nouvelle configuration obtenue jusqu'à convergence de la procédure.

Nous avons adopté une procédure beaucoup plus simplifiée, utilisant la théorie de l'adhésion de Derjaguin Muller et Toporov (DMT) pour des surfaces lisses courbées. Cette théorie montre que la *force d'adhésion* entre une sphère et un plan s'obtient en dérivant l'énergie d'interaction qu'aurait le système si les surfaces *ne* se déformaient *qu'*à l'endroit où elles sont en contact (Figure 3-16).

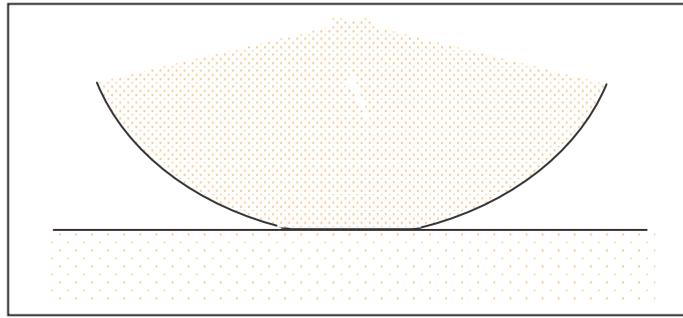


Figure 3-16 : Théorie de l'adhésion DMT, la force d'interaction est la dérivée de l'énergie qu'aurait la sphère si elle ne se déformait que dans la zone de contact et non en dehors.

Nous avons supposé cette propriété valable pour nos surfaces rugueuses, c'est-à-dire que nous avons procédé en calculant l'énergie d'interaction de deux surfaces en regard s'interpénétrant partiellement sans traiter le problème de la déformation élastique de ces surfaces.

Nous avons également simplifié le calcul de l'énergie d'interaction en supposant qu'aux endroits où les surfaces ne sont pas au contact (c'est-à-dire en pratique à une distance plus grande que la longueur de coupure d_0), l'énergie d'interaction pour chaque élément $dx dy$ de surface est égale à l'énergie DLVO entre deux surfaces planes parallèles de même aire $dx dy$ et distantes de $h(x,y)$.

3.3.3. Calcul de la force d'adhésion

Schématiquement, sur la Figure 3-17, la particule s'approche du substrat d'une distance h , c'est-à-dire point à point de $z(x,y) = h$ jusqu'à $z(x,y) = 0$.

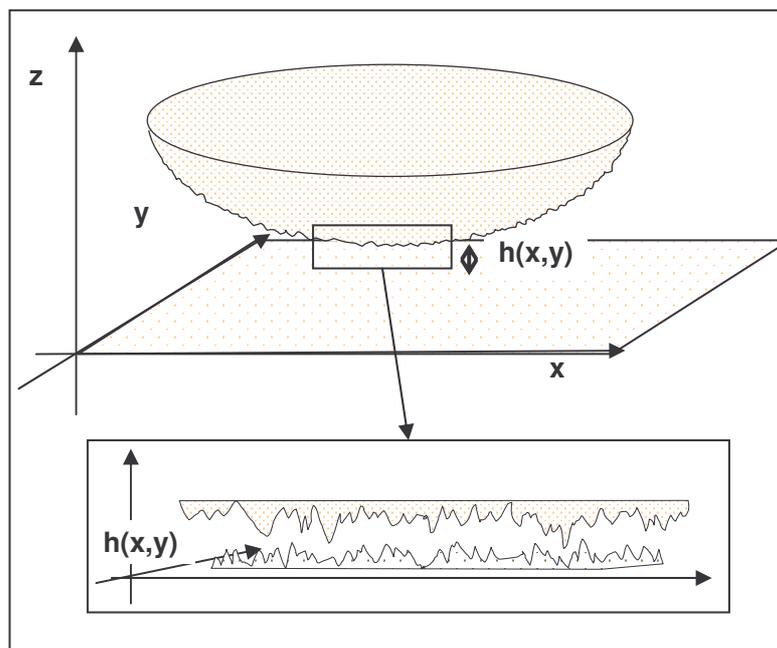


Figure 3-17 : Représentation schématique du contact particule-substrat. En chaque point de coordonnées (x,y) , la distance entre la particule et le substrat est noté $h(x,y)$.

Dans la procédure de la théorie DMT, on abaisse la surface supérieure de sorte que la distance minimum entre les surfaces soit inférieure à 0, sans tenir compte des déformations que subissent les surfaces réelles. Dans cette configuration, l'aire de contact ($a(h)$) entre deux surfaces est représentée par l'ensemble des points x,y tel que $h(x,y)$ soit inférieure à 0. L'énergie d'interaction entre les surfaces est alors :

Équation 3-3

$$\Delta W(h) = 2a(h)\gamma_{SL} + \int_{h=d_0}^{\infty} W_{DLVOplan}(h(x,y))dxdy$$

Tel que $2a(h)\gamma_{SL} = W_{DLVOplan}(h=d_0)$.

La force d'interaction est alors simplement :

$$F_{DLVO} = -\frac{dW_{DLVO}}{dh}$$

Pour effectuer ce calcul, nous avons besoin des relevés topographiques des surfaces.

3.3.4. Imagerie des substrats et des particules

Les images des substrats ont été réalisées par l'AFM Explorer (cf. chapitre 2).

Les particules de saphir et d'alumine sont observées par un autre AFM (Dimension 3100 de la société Veeco) par Denis Mariolle au CEA/LETI/SCPIO [Lee, 2004]. Ces particules ne sont pas exactement celles collées sur les leviers mais elles proviennent toutes de la même source. Vue par dessus (Figure 3-18), les particules de saphir et d'alumine apparaissent très différentes.

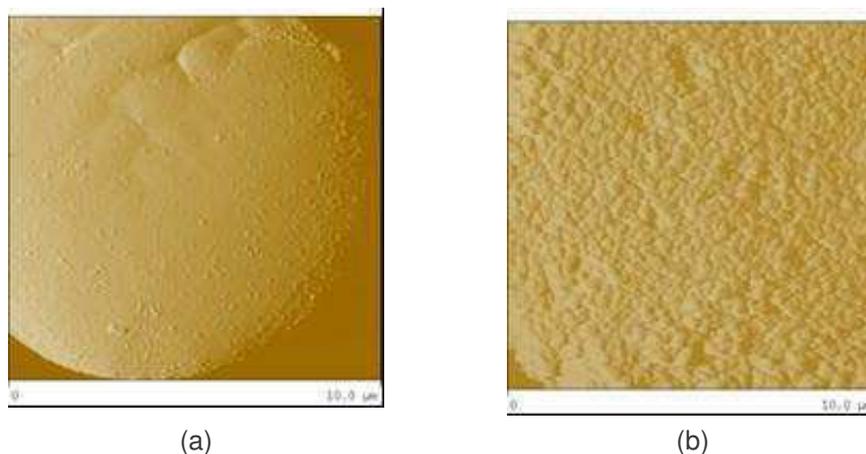


Figure 3-18 : Images AFM vue par dessus des particules saphir (a) et d'alumine (b), 10x10 μm .

Les diamètres des particules de saphir et d'alumine sont 14 et 20 μm , respectivement. Par ailleurs, après ajustement par une équation d'ordre 3 sur quelques arcs de cercle de la particule sphérique, la rugosité quadratique (R_q) est d'environ 10 nm pour la particule de saphir et de 100 nm pour la particule d'alumine sur 25 μm^2 .

Les relevés AFM sont des images pixellisées qui donnent la hauteur $z(x,y)$ d'un élément de surface $dx dy$ égal à 39×39 nm pour les particules et à 7×7 nm pour le substrat de saphir et 17×17 nm pour les substrats de céramique et d'aluminium anodisé.

3.3.5. Procédure de calcul de la force d'adhésion

Le logiciel utilisé pour ces applications est Igor Pro 5.0 (société WaveMetrics, Oregon USA), il est spécialement conçu pour les représentations en deux et trois dimensions et il est très commode pour les calculs longs.

La première étape du calcul est une "re-pixellisation" des surfaces en utilisant la fonction d'interpolation du logiciel de façon à obtenir des pixels de même dimension pour la particule et le substrat.

La Figure 3-19 représente un exemple de contact entre la particule de saphir et le substrat de saphir vu de dessus. Les "lignes de niveau" tracées correspondent aux points x et y tels que $h(x,y)$ est constants. La ligne notée "0" indique le contact entre deux surfaces.

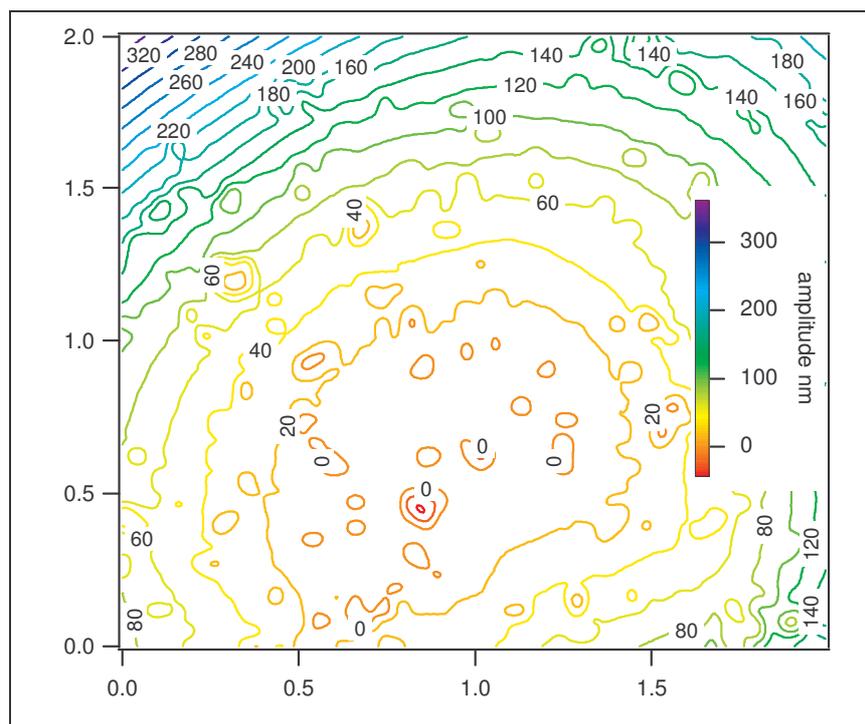


Figure 3-19 : "Lignes de niveau" (en nm) représentant le contact entre la particule de saphir et le substrat de saphir, image de 2×2 μm .

Après avoir "retourné" la surface de la particule pour retrouver la configuration de la Figure 3-17, les deux surfaces sont rapprochées jusqu'à ce que la distance minimum, notée h_{\min} , soit $h_{\min} = 0$. L'énergie d'interaction est ensuite calculée par l'Équation 3-3 pour h_{\min} variant de -4 à 0 nm par pas de $0,2$ nm. Lorsque la distance $h(x,y)$ en un point est inférieure à la distance de coupure d_0 , l'énergie est

calculée en prenant pour $h(x,y)$ cette valeur de coupure. La distance de coupure a été évaluée au paragraphe 2.5.1, sa valeur est de 0,4 nm.

Les valeurs de l'énergie sont ensuite tracées en fonction de la distance h_{\min} (Figure 3-20). On vérifie que c'est bien une droite. La force correspond à l'opposé de la pente de cette droite. Nous avons vérifié sur quelques points test que le choix de la gamme de variation de h_{\min} ne changeait pas significativement les résultats.

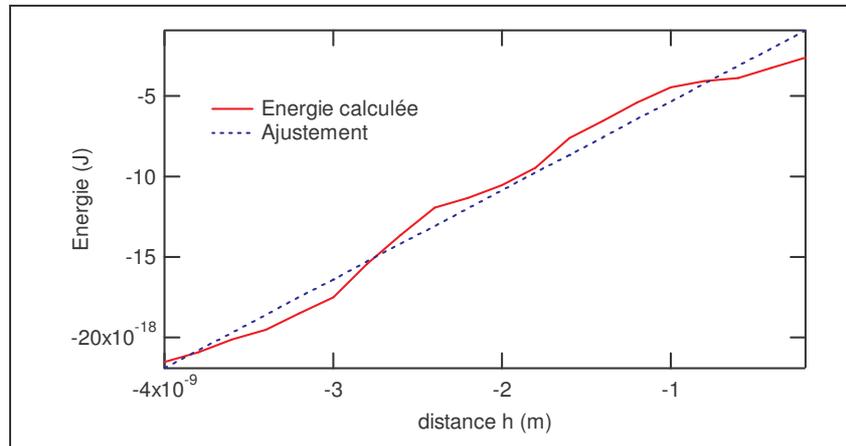


Figure 3-20 : Energie d'interaction calculée en fonction de la distance h de séparation entre la particule et le substrat.

Enfin, pour réaliser une statistique sur différentes zones du substrat, la particule est déplacée 100 fois. La Figure 3-21 présente l'ensemble des étapes de la procédure de calcul de la force entre une particule et un substrat.

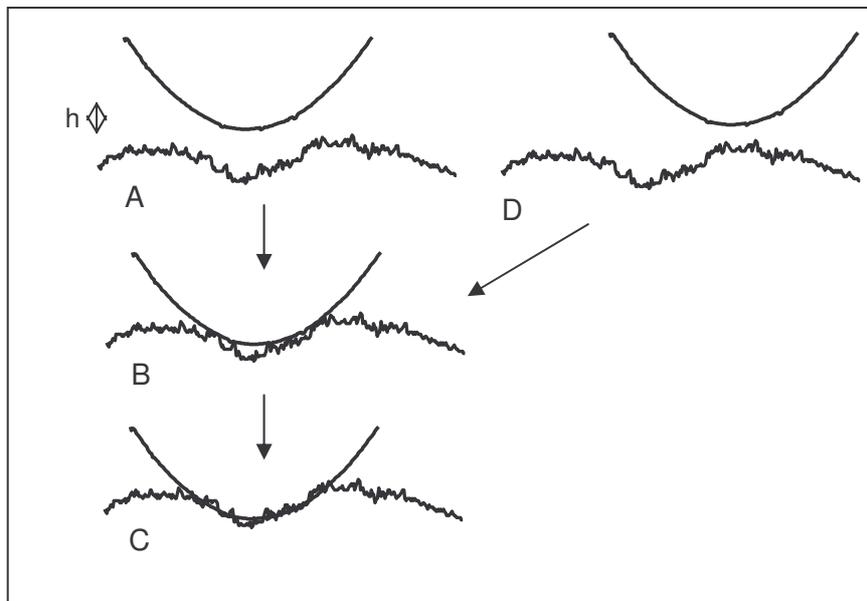


Figure 3-21 : Représentation des étapes du calcul numérique. A : approche de la particule sur le substrat, B : positionnement de la particule à la distance de départ du calcul à $h_{\min} = 0$, C : déplacement vertical de la particule à la distance de pénétration maximum, $h_{\min} = -4$ nm, D : déplacement horizontal de la particule sur le substrat pour une nouvelle mesure.

La représentation des résultats peut se faire soit en moyennant les 100 valeurs de la force d'adhésion obtenu avec leur écart type, soit en dessinant les histogrammes de la force d'adhésion pour garder toute l'information statistique.

3.3.6. Résultats des calculs numériques

Comme pour les expériences par AFM, les résultats des simulations sont représentés par la Figure 3-22 et le Tableau 3-4.

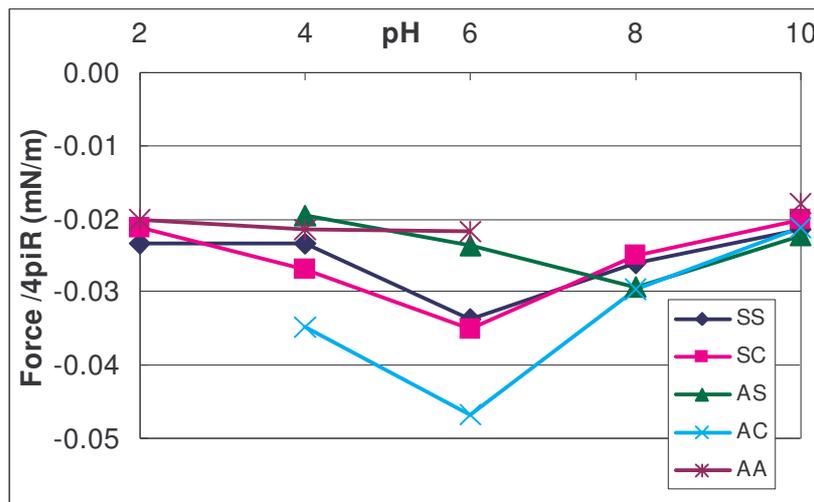


Figure 3-22: Courbes de forces moyennes obtenues en fonction du pH de la solution des calculs d'adhésion ($mN.m^{-1}$) avec pointe de saphir (SS : substrat de saphir, SC : céramique) et pointe d'alumine (AS : substrat de saphir, AC : céramique et AA : aluminium anodisé).

$10^{-3} mN/m$	pH 2	pH 4	pH 6	pH 8	pH 10
SS	-23,5 ± 78%	-23,4 ± 86%	-33,6 ± 68%	-26,0 ± 79%	-21,6 ± 90%
SC	-21,1 ± 78%	-26,9 ± 73%	-34,9 ± 66%	-25,1 ± 78%	-20,2 ± 90%
AS		-19,6 ± 85%	-23,6 ± 84%	-29,4 ± 84%	-22,3 ± 83%
AC		-34,9 ± 80%	-46,7 ± 79%	-29,7 ± 81%	-21,2 ± 81%
AA	-20,1 ± 75%	-21,4 ± 75%	-21,9 ± 74%		-17,9 ± 76%

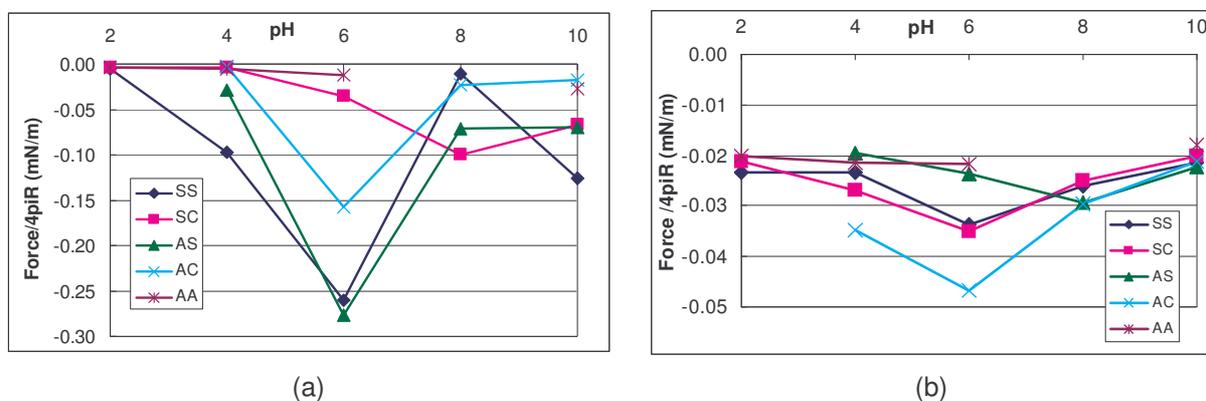
Tableau 3-4: Valeurs de tension interfaciale solide- liquide ($10^{-3} mN.m^{-1}$) et pourcentage d'écart type des différents calculs numériques, systèmes en fonction du pH de la solution.

La représentation sous forme d'histogrammes est donnée de la Figure 3-25 à la Figure 3-29 au paragraphe suivant.

3.4. Comparaison entre les expériences AFM et les calculs numériques

3.4.1. Comparaison avec les moyennes des résultats

Pour commencer, nous ferons un certain nombre de remarques générales. Ensuite, nous développerons trois points afin de comparer les résultats expérimentaux et numériques : nous discuterons initialement les résultats concernant le système modèle, particule de saphir sur substrat de saphir, système de référence car le plus lisse. Les systèmes saphir-céramique et alumine-aluminium anodisé qui rendent compte des systèmes réels seront ensuite comparés. Pour finir, nous aborderons l'influence de la rugosité de la particule d'alumine sur les trois substrats suivant : saphir, céramique et aluminium anodisé.



Rappel des figures de valeurs d'adhésion en moyenne pour les mesures par AFM (a) et les calculs (b).

3.4.1.1. Remarques générales

Nous observons sur les valeurs de force d'adhésion normalisée moyennes que les résultats expérimentaux et numériques suivent des tendances similaires avec une hiérarchie un peu modifiée. Dans notre calcul numérique, les forces d'adhésion sont trop diminuées par rapport aux expériences. En effet, si l'on définit FR (facteur pour le calcul prenant en compte la rugosité) comme le facteur de pondération lié au rapport des résultats expérimentaux sur les résultats numériques (cf. Figure 3-23), il s'avère que FR est inférieur à 1. Alors que le facteur FL définit lors de l'application de la théorie DLVO sur surfaces lisses est compris entre 3,5 et 38.

L'ordre de grandeur lors de l'application de la théorie DLVO au chapitre 2 prévoit une force d'adhésion normalisée moyenne autour de -1 mN.m^{-1} soit un ordre de grandeur supérieur à la valeur obtenue de l'expérience. Une diminution de l'adhésion est observée pour les systèmes rugueux. Ainsi, le calcul numérique prenant en compte la rugosité est plus proche de la réalité des expériences que l'application de la théorie DLVO sur surfaces lisses.

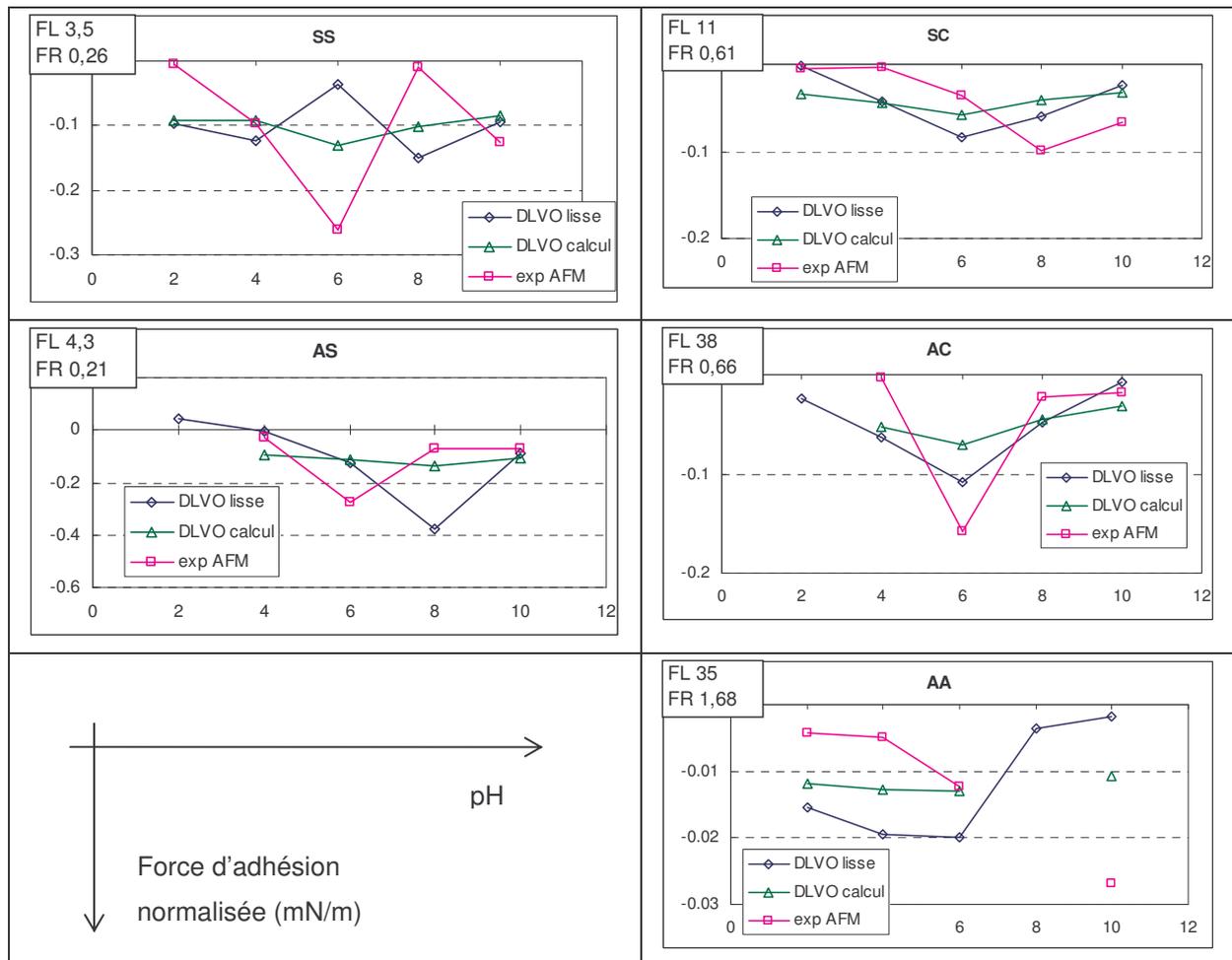


Figure 3-23 : Forces d'adhésion normalisées en fonction du pH des solutions pour les systèmes de l'étude : comparaison entre la valeur expérimentale et la valeur obtenue par la théorie DLVO entre surfaces lisses divisée par le facteur de pondération (FL) et comparaison entre la valeur expérimentale et la valeur obtenue par le calcul numérique divisée par l'autre facteur de pondération (FR) indiqué en haut à gauche.

On peut expliquer pourquoi les valeurs d'adhésion calculées sont plus faibles que les valeurs expérimentales. En effet, lors du calcul numérique, nous supposons que les potentiels zêta associés à chaque surface sont égaux aux potentiels de surface. Néanmoins la valeur du potentiel zêta est plus faible en valeur absolue que la valeur du potentiel de surface (paragraphe 2.3.1) ce qui engendre des valeurs des interactions électrostatiques calculées plus faibles que la réalité des expériences.

Notons, en dépit de ces valeurs plus faibles, que les forces d'adhésion déterminées numériquement ne sont jamais nulles, contrairement aux résultats expérimentaux. Ces valeurs varient aussi bien en fonction du pH que du type de système.

Le calcul numérique donne une gamme des écarts types resserrée autour de 85% alors que la gamme des résultats expérimentaux des écarts types s'étend de 14 à 313%. Une explication qualitative de ce phénomène pourrait être la surpondération expérimentale des configurations à haute adhésion, due aux possibles déplacements latéraux de la particule par rapport à la surface. En effet, quand la particule arrive au contact, il y a une faible distance de glissement de la particule sur le substrat qui peut favoriser le positionnement de la particule dans une configuration favorable. Il s'agit d'un

phénomène que nous n'avons pas abordé dans l'étude du calcul numérique. L'arrangement optimal de la particule sur le substrat correspond à une configuration plus adhésive que si le système est contraint comme le modèle du calcul numérique qui n'autorise pas de déplacement latéral, Figure 3-24.

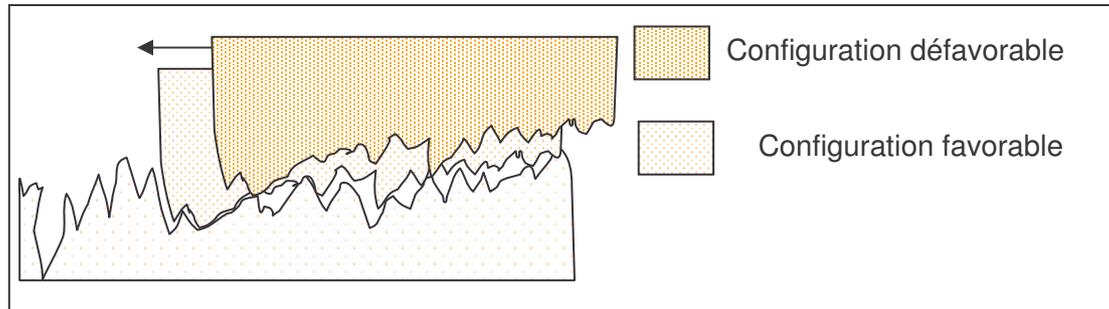


Figure 3-24 : Représentation du contact particule-substrat avec glissement de la particule sur la surface.

Une autre raison peut intervenir au niveau expérimental, elle concerne l'effet de la pollution difficilement contrôlable. Des effets de contamination chimique des surfaces de l'étude par les molécules organiques lorsque les surfaces sont dans l'air, et dans les solutions par les particules aux solutions de pH différentes de l'eau, ne peuvent pas être écartées.

3.4.1.2. Le système modèle saphir-saphir

La différence essentielle entre le calcul et l'expérience, pour le système saphir-saphir, est que l'aspect bimodal des histogrammes des expériences n'est pas retrouvé sur les histogrammes des calculs. Pourtant ce système est le plus lisse de tous nos systèmes. Un élément d'explication est la possible présence de "marches" sur la surface de saphir (paragraphe 3.2.3.3) qui ne seraient pas observées sur le relevé topographique de la surface du substrat de saphir par manque de résolution de l'image AFM (paragraphe 2.4.2).

Une autre explication peut être la présence de pollution sur les surfaces, le système saphir-saphir étant le plus lisse, il peut être plus sensible aux pollutions organiques de la particule et particulière des solutions pH.

3.4.1.3. Les systèmes réels saphir-céramique et alumine-aluminium anodisé

Le système particule de saphir et substrat de céramique ainsi que le système alumine-aluminium anodisé sont les systèmes les plus proches des systèmes réels des substrats de céramique et d'aluminium anodisé avec leurs particules résiduelles (cf. fin du chapitre 2).

a. Système saphir-céramique

Nous nous intéressons dans ce paragraphe à l'influence des potentiels de surface sur l'adhésion.

Avec les valeurs de PIE de la particule de saphir de 7 et du substrat de céramique de 3, l'adhésion maximum devrait être observée lorsque les potentiels zêta sont de signe opposé, c'est-à-dire aux solutions de pH 4 et 6. Or sur les expériences AFM, l'adhésion maximum est mesurée à pH 8. Par ailleurs, nous avons observé que le système saphir-céramique expérimental ressemblait au système alumine-saphir calculé comme s'il avait été échangé. Ces deux systèmes possèdent une surface de saphir avec un PIE de 7. Du fait de leur similitude d'aspect sur tous les pH, on peut penser que pour ces systèmes, l'alumine et la céramique ont le même comportement électrocinétique et donc que le PIE de la céramique ne serait pas de 3 mais de 9. Cette hypothèse permet d'émettre des doutes quant à la validité des mesures du potentiel zêta pour le substrat de céramique.

b. Système alumine-aluminium anodisé

Les valeurs d'adhésion pour le système alumine-aluminium anodisé sont cohérentes entre les calculs et les mesures. Elles sont parmi les valeurs les plus faibles de tous les systèmes. Les raisons de cette homogénéité dans la comparaison sont les valeurs de PIE et la rugosité. Les comportements électrocinétiques des potentiels zêta mesurés pour la particule d'alumine et d'aluminium sont les mêmes, leur PIE est de 9. Ainsi, sur toute la gamme de pH, l'adhésion devrait être minimum. De plus, ce système est le plus rugueux, ce qui entraîne que les points de contact de l'adhésion sont peu nombreux et donc que l'adhésion est faible.

3.4.1.4. Les systèmes avec la particule d'alumine : influence de la rugosité

Nous discutons, ici, l'influence de la rugosité sur les systèmes étudiés avec la particule d'alumine, soit les substrats de saphir, de céramique et d'aluminium anodisé. Nous avons déjà discuté que les potentiels de surface sont les paramètres qui influencent le plus sur l'adhésion. Pour cette raison, extraire l'influence de la rugosité est une opération délicate. Cependant, on observe une augmentation du facteur de pondération FR avec la rugosité. En effet, FR est égal à 0,21 pour le saphir, 0,68 pour la céramique et 1,68 pour l'aluminium anodisé. Cette tendance devra être vérifiée par les manipulations complémentaires.

3.4.2. Histogrammes des résultats expérimentaux et numériques

Les figures suivantes présentent les histogrammes des forces d'adhésion normalisées. Les histogrammes en rouge plein concernent les expériences AFM et les histogrammes en bleu concernent le calcul numérique (Figure 3-25 à Figure 3-29) pour tous les systèmes étudiés.

Rappelons que les particules utilisées pour les expériences en AFM ne sont pas exactement les mêmes que celles du calcul numérique.

Les histogrammes expérimentaux sont plus étalés que ceux des calculs numériques, plusieurs explications peuvent être envisagées :

- L'arrangement de la particule sur la surface permet d'imaginer un grand nombre de combinaisons sur un système réel (cf. Figure 3-24).
- La force maximale qui appuie sur le levier d'AFM, n'a pas été pris en compte dans notre exploitation du calcul numérique (3.2.2.5), il semble pourtant qu'elle a un léger effet sur les résultats des expériences de force d'adhésion.
- Les hypothèses de notre calcul simplifient beaucoup la réalité. Le défaut le plus flagrant de notre procédure est de ne pas résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann dans la géométrie des surfaces rugueuses ; ce qui est d'autant plus inexacte que la longueur de Debye est grande par rapport à la taille (hauteur et longueur) de la rugosité. Comme nous avons vu que les effets électrostatiques influencent beaucoup l'adhésion, c'est sans doute une cause importante de divergence entre les calculs numériques et les expériences.
- Pour le système le plus lisse (saphir-saphir), la résolution du relevé topographique qui n'était pas vraiment à l'échelle atomique peut masquer, lors du calcul numérique, certaines configurations adhésives observées dans les expériences.
- L'hétérogénéité chimique des surfaces réelles due à une ou des pollutions sur les surfaces.

Une tendance se dégage sur l'ensemble des histogrammes. Lorsqu'il y a adhésion, il existe deux familles de forces, une, autour de l'adhésion nulle et une autre valeur plus élevée. Cette observation est particulièrement vérifiée pour les systèmes avec la particule de saphir et pour le système particule d'alumine et substrat de saphir. Quelques exceptions sont néanmoins observées, dans le cas où l'adhésion est constamment nulle (saphir-saphir au pH 2, saphir-céramique au pH 2 et saphir-céramique au pH 4) ou maximal (alumine-saphir au pH 6). La présence de contaminations lors des expériences peut être la cause de ces observations.

Le fait de trouver une distribution bimodale sur les histogrammes expérimentaux avec des valeurs d'adhésion élevées peut provenir du mouvement latéral de la particule sur le substrat. Ainsi, les valeurs de forces d'adhésion sont "sur représentées" sur les expériences par rapport aux calculs numériques.

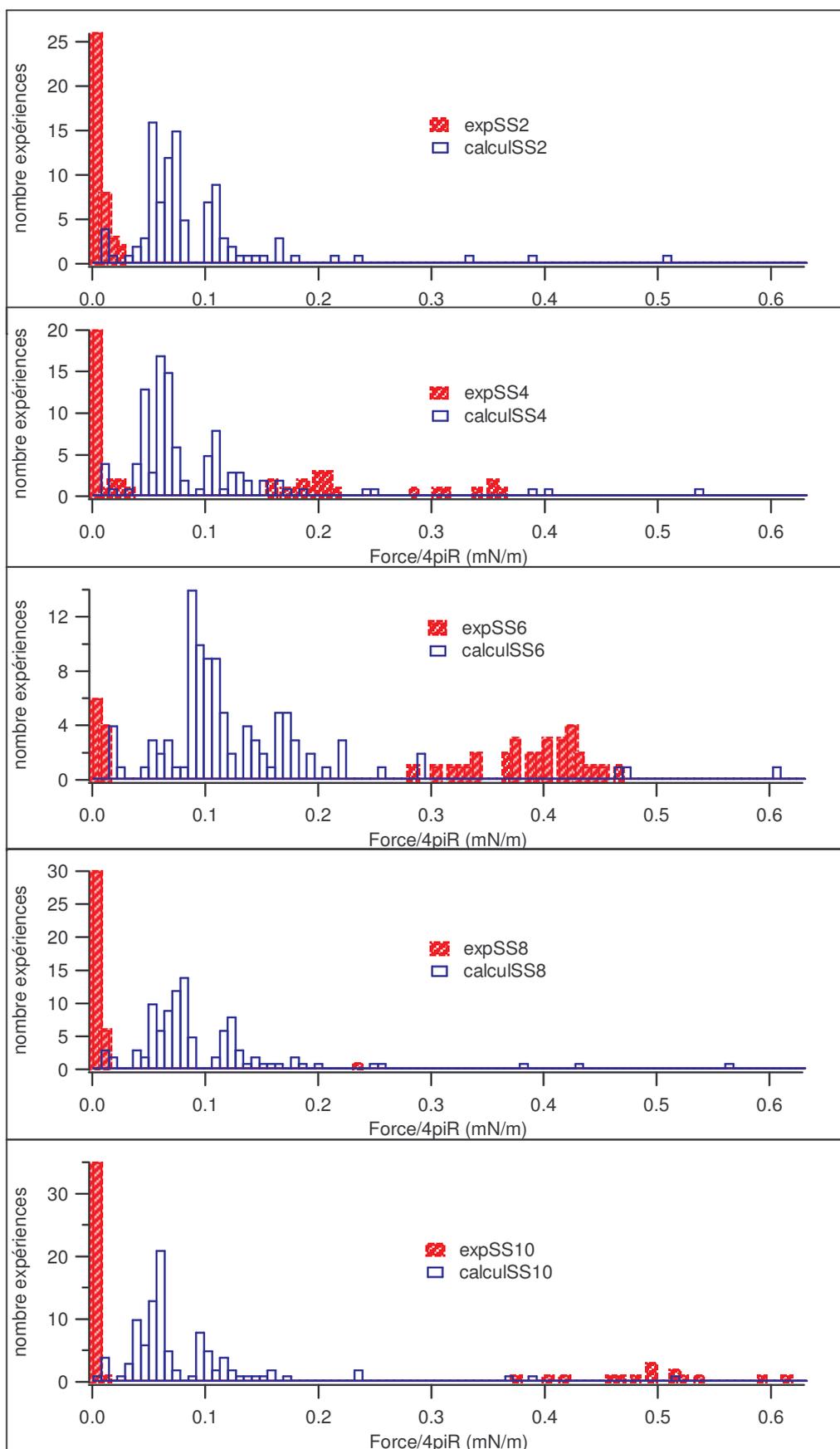


Figure 3-25 : Histogrammes du système saphir-saphir (SS) : nombre d'expériences en fonction de l'adhésion ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) pour les expériences AFM. Le calcul numérique est pondéré avec le facteur $FR=0,26$.

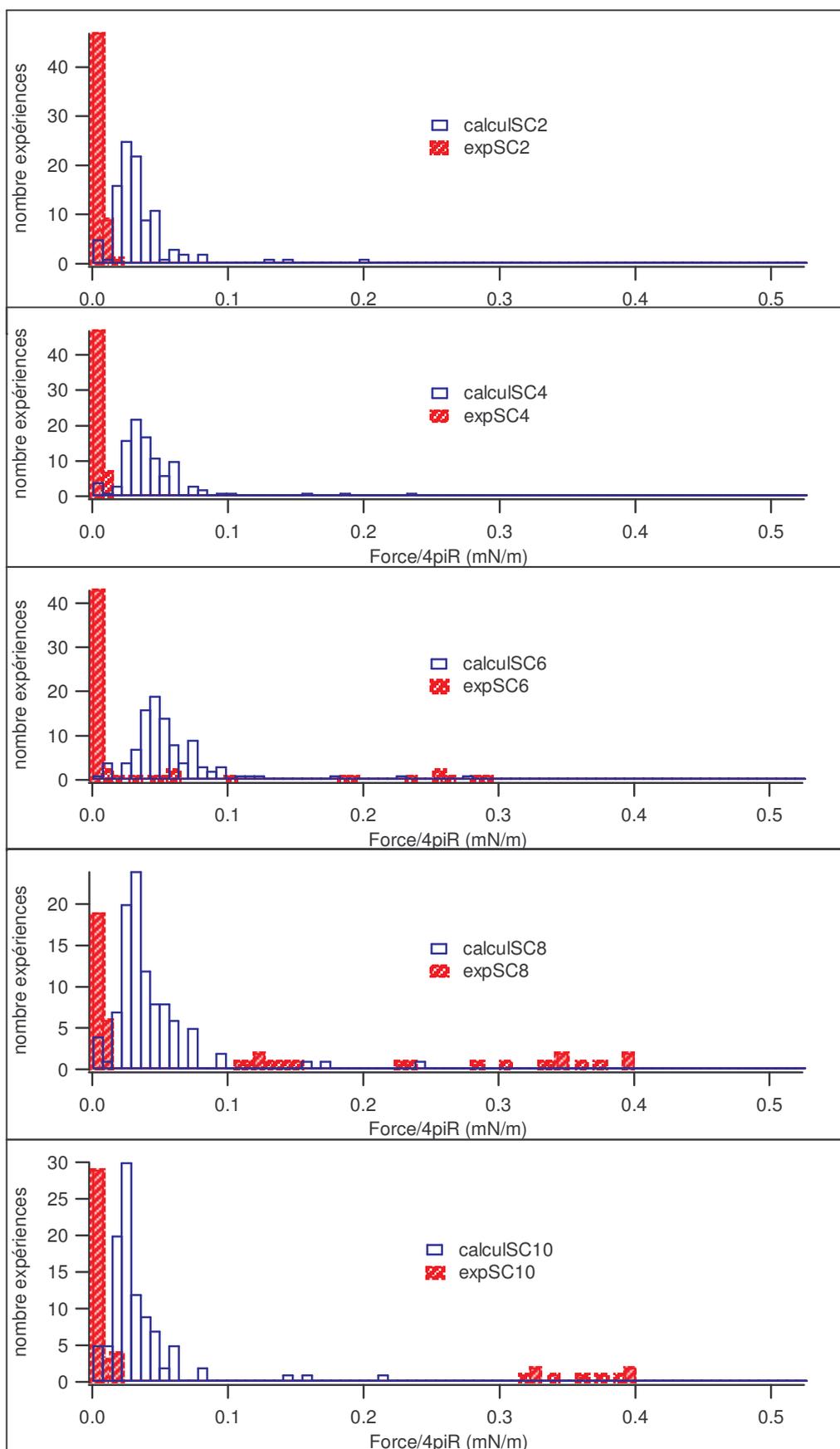


Figure 3-26 : Histogrammes du système saphir-céramique (SC) : nombre d'expériences en fonction de l'adhésion ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) pour les expériences AFM. Le calcul numérique est pondéré avec le facteur $FR=0,61$.

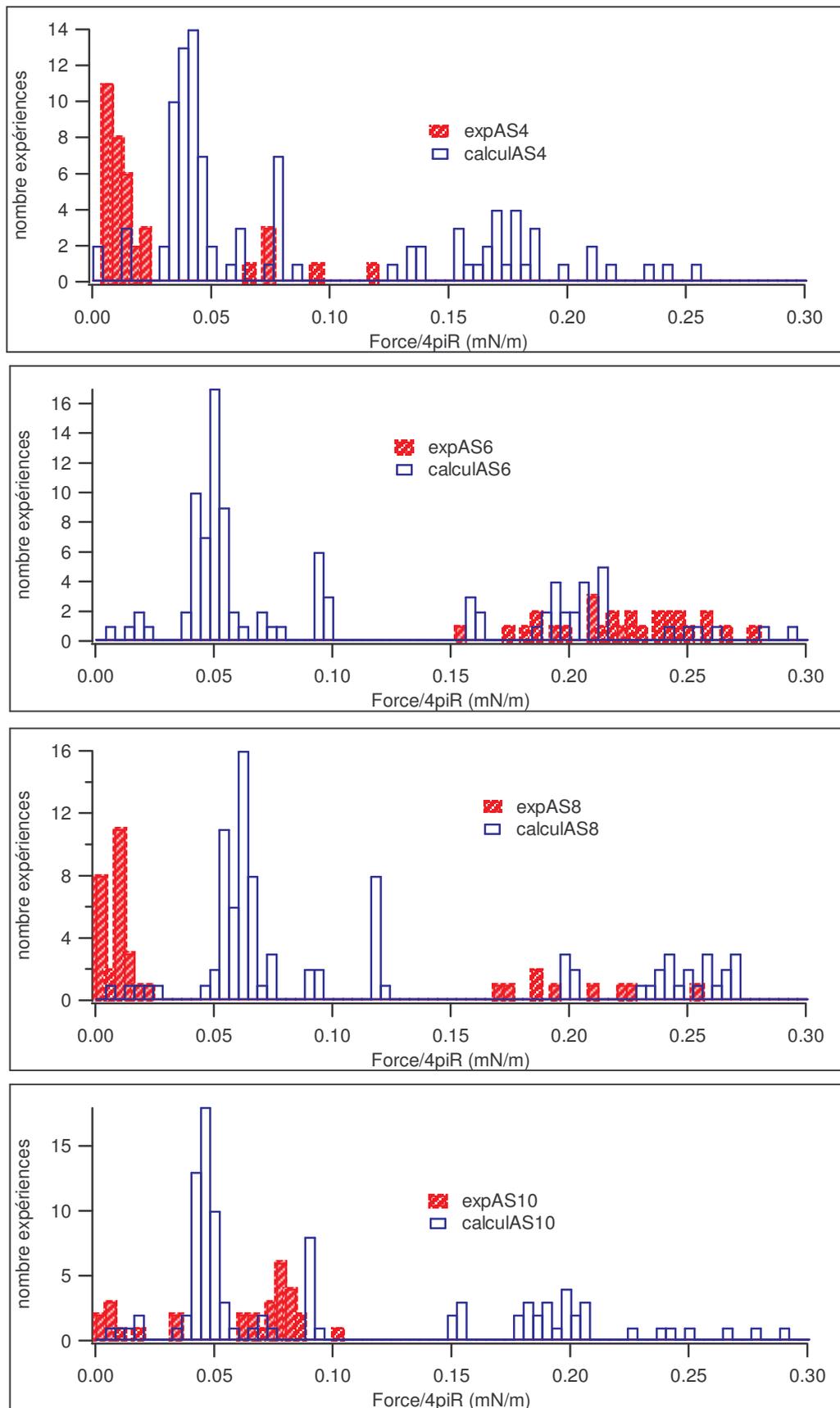


Figure 3-27 : Histogrammes du système alumine-saphir (AS) : nombre d'expériences en fonction de l'adhésion ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) pour les expériences AFM. Le calcul numérique est pondéré avec le facteur $\text{FR}=0,21$.

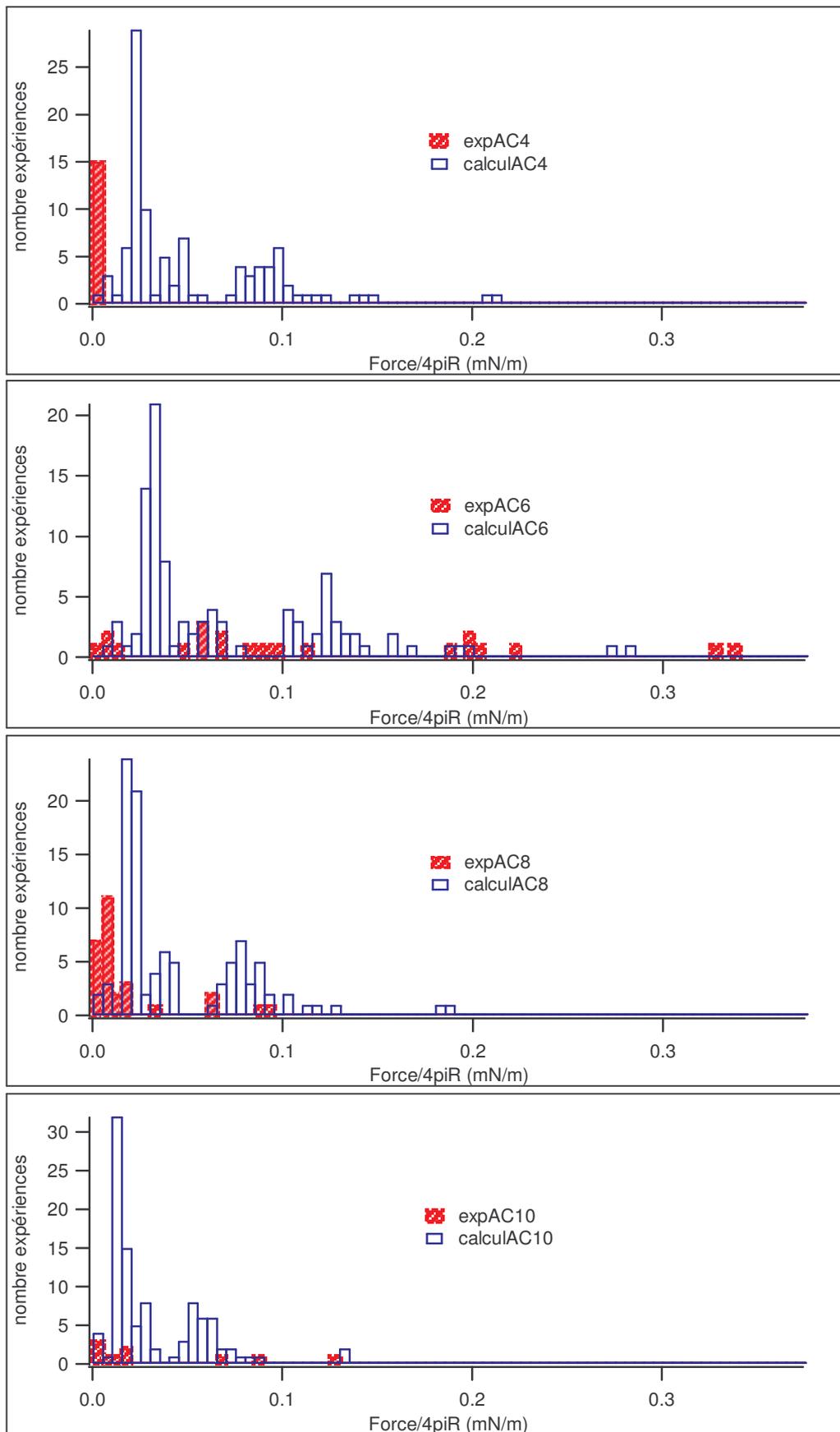


Figure 3-28 : Histogrammes du système alumine-céramique (AC) : nombre d'expériences en fonction de l'adhésion ($mN.m^{-1}$) pour les expériences AFM. Le calcul numérique est pondéré avec le facteur $FR=0,66$.

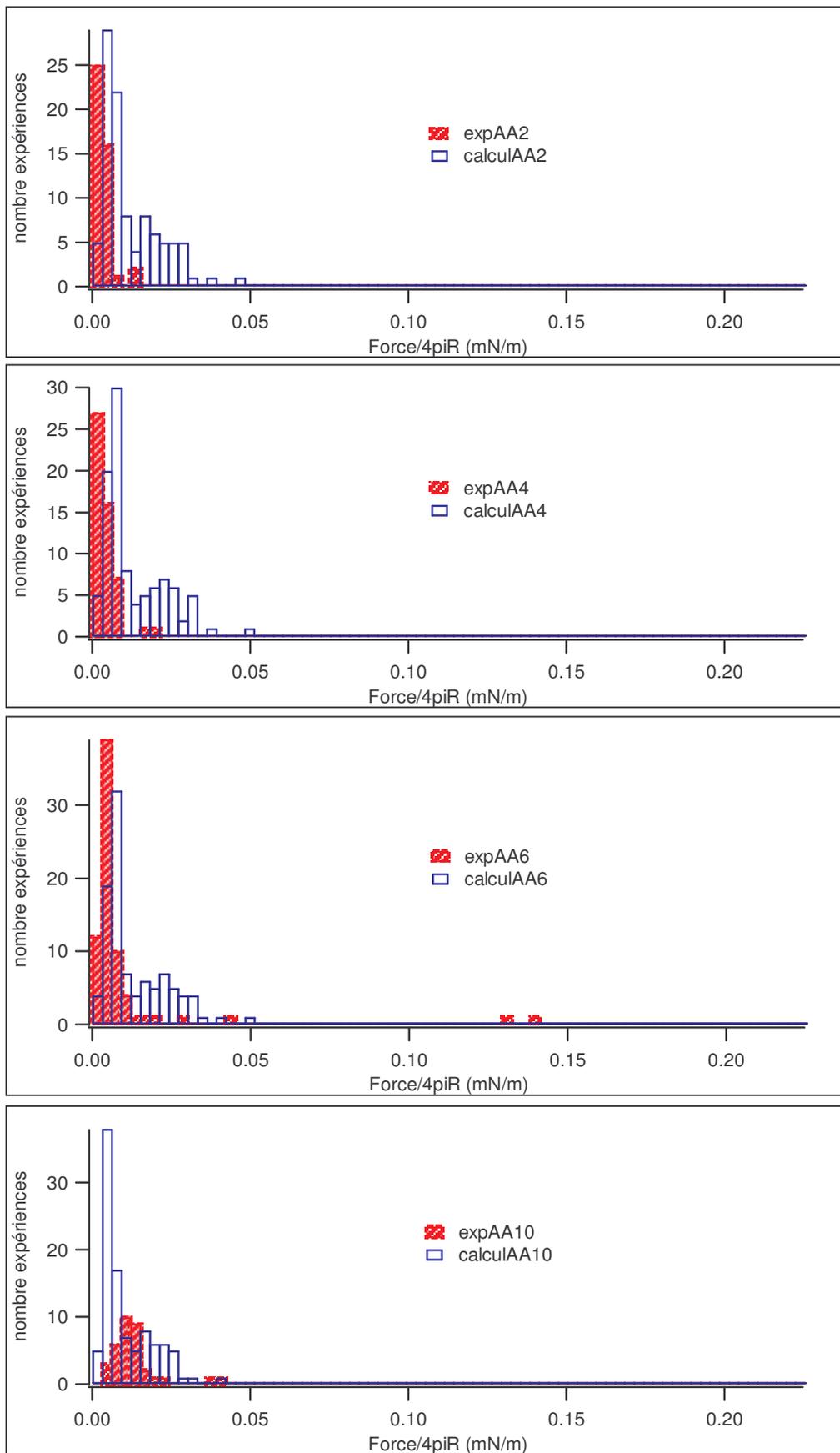


Figure 3-29: Histogrammes du système alumine-aluminium anodisé (AA) : nombre d'expériences en fonction de l'adhésion ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) pour les expériences AFM. Le calcul numérique est pondéré avec le facteur $FR=1,68$.

3.4.3. Perspectives

Comme nous l'avons énoncé au début de ce chapitre, ces travaux sont exploratoires, de nombreuses pistes peuvent être encore approfondies tant au niveau des expériences que du calcul numérique pour permettre une meilleure compréhension du phénomène d'adhésion des particules résiduelles sur leur substrat en milieu aqueux.

3.4.3.1. Perspectives sur les manipulations

En premier lieu, il est nécessaire de réaliser des mesures de force en fonction du rayon de la particule collée sur le levier AFM. En effet, cet aspect n'a pas pu être abordé dans cette étude mais le rayon de la particule est un paramètre crucial dont il faut étudier l'influence. Pour cela, il faudrait coller des particules de diamètre entre 4 et 30 μm . Le collage de petites particules est difficile, une technique sous microscope avec micromanipulation précise est à prévoir. Il est possible aussi d'utiliser des leviers AFM de constantes de raideur plus élevées mais au détriment de la résolution qui est importante s'agissant de déterminer des histogrammes. On peut aussi imaginer de déposer une couche de matériaux sur des pointes calibrées.

L'effet de la charge maximum due au levier n'a pas été exploité de manière approfondie, il faudrait déterminer l'influence de ce paramètre sur l'adhésion.

L'exploitation des courbes d'adhésion a été réalisée uniquement sur les courbes "retour", il serait intéressant de travailler aussi sur les courbes "aller". En effet, bien que les pics d'adhésion sur les courbes aller aient été peu nombreux sur nos expériences, il peut en ressortir des informations sur le gradient de la force d'interaction à laquelle est soumise la particule.

Il est aussi nécessaire de déterminer précisément la constante de raideur des leviers AFM lorsqu'une particule est collée dessus. Il faut pour cela trouver une méthode de mesure non destructive.

Un point important qui n'avait pas été considéré au début des expériences est l'importance de la détermination des potentiels de surface. Les potentiels zêta des particules et des substrats ont été mesurés dans des solutions pH avec une force ionique constante. A cause de la volonté de ne pas utiliser de force ionique rajoutée, du fait des contraintes liées à l'application microélectronique, les expériences avec l'AFM ont été réalisées à la force ionique correspondant aux pH des solutions. Il faudrait mesurer les forces d'adhésion dans le même milieu ionique que les mesures de potentiels zêta.

Enfin, une étude statistique de plus grande envergure devrait être réalisée pour permettre la définition d'une loi de probabilité. Le nombre total d'expériences ne devrait pas être de 3000 toutes solutions de pH et de systèmes confondues mais de 5000 ou 10 000 par système et par solution. Pour cela, il est nécessaire de programmer l'AFM pour ce style de manipulation. Cet objectif n'est pas difficile à mettre en œuvre, par contre, il faut que le système d'exploitation sache reconnaître les

courbes inexploitable, vérifier qu'il n'y a pas de dérive de mesure avec le temps ... Ces points sont des étapes importantes à franchir pour la suite des manipulations.

3.4.3.2. Perspectives sur le calcul numérique

La première perspective à envisager pour l'amélioration du calcul numérique est d'essayer d'utiliser les formules des forces électrostatiques supposant non pas un potentiel de surface constant mais une charge de surface constante. Nous pourrions déjà valider quel modèle est le plus adapté.

Si ce sont les forces électrostatiques en fonction des potentiels de surface qui restent le meilleur modèle, il semble impératif d'affiner les mesures des potentiels de surface en fonction de la rugosité. En effet, l'écoulement peut ne pas être homogène sur des surfaces rugueuses. Nous avons estimé avec nos mesures un potentiel moyen au plan supposé de glissement. D'un point de vue microscopique, cette approche n'est pas valable lorsque les solides sont rugueux.

Il semble aussi nécessaire de résoudre l'équation de Poisson-Boltzmann aux rugosités réelles des particules et des substrats.

Comme nous l'avons déjà fait remarquer, le calcul numérique ne prend pas en compte les effets d'ajustement de la particule sur le substrat (Figure 3-24). Un nouveau développement du calcul numérique devrait permettre un léger réarrangement autour de la zone de contact.

L'effet de la déformation de la particule n'a pas non plus été inséré dans les calculs. Avec la connaissance des véritables propriétés mécaniques du système, l'enfoncement réel de la particule pourrait être intégré au calcul.

3.5. Conclusion

Les manipulations menées avec une particule collée à un levier de microscope à force atomique sont encourageantes. Leur mise en œuvre est longue et complexe mais la mesure de la force d'adhésion par cette méthode est concluante. Le travail avec des surfaces rugueuses nécessite la multiplication des points de mesure pour réaliser une étude statistique. Les valeurs de d'adhésion pour nos systèmes sont relativement faibles et comprises entre -6.10^{-3} et $-0,3 \text{ mN.m}^{-1}$, ce qui correspond à une valeur d'énergie d'environ 10^{-19} J (conversion développée au paragraphe 1.2.4). Le seuil inférieur de mesure de l'AFM convient donc pour ces études.

L'utilisation de la formule développée au chapitre 1 (Équation 1-18) donne en moyenne un ordre de grandeur en plus que les expériences. Ainsi, le développement d'un calcul numérique prenant en compte la rugosité des substrats permet une meilleure comparaison avec les expériences. L'ordre de grandeur des calculs numériques est plus proche des expériences que l'application de la théorie DLVO sur des surfaces lisses. Différentes raisons sont suggérées quant aux écarts observés. D'une part des paramètres au niveau des expériences sont difficilement contrôlables et d'autre part, le modèle du calcul numérique peut être affiné.

Ces travaux exploratoires sont encourageants pour la poursuite d'expériences sur la modélisation du contact entre une particule et un substrat rugueux. Malgré l'absence d'une compréhension quantitative précise du phénomène, il a été possible de donner une valeur de l'adhésion entre une particule et une surface. Il s'agit maintenant de vaincre cette adhésion pour retirer la contamination particulaire sur un substrat.

CHAPITRE 4 :

Évaluation de méthodes d'amélioration des nettoyages des pièces de réacteurs

Ce chapitre concerne la mesure de l'efficacité de différentes techniques de nettoyage connaissant leur capacité à compenser l'énergie d'adhésion. Ainsi, l'annulation de l'adhésion par une force extérieure peut être provoquée en utilisant la forte énergie d'un écoulement hydrodynamique provenant d'ultrasons. Les ultrasons sont employés comme moyen pour mesurer la contamination particulaire surfacique. L'amélioration des nettoyages des pièces de réacteur s'effectue par différentes méthodes. Le premier moyen est l'augmentation de la température en abaissant la tension de surface. La variation du pH de la solution est également étudiée pour sa possibilité à faire varier le potentiel de surface, la force ionique et à graver les surfaces. Finalement, l'abaissement de la tension de surface par ajout de molécules tensioactives est estimé et l'efficacité de cinq surfactants est mesurée sur les substrats de céramique et d'aluminium anodisé.

4. Evaluation de méthodes d'amélioration des nettoyages des pièces de réacteurs

Comme nous allons le voir dans ce chapitre, les ultrasons représentent une grande source d'énergie lorsqu'ils sont utilisés dans l'eau. Ils sont utilisés pour vaincre les forces d'adhésion entre une particule et un substrat. Avant d'améliorer le nettoyage, il faut établir un niveau de base en mesurant la propreté initiale de ces pièces. Il s'agit de mettre au point une technique permettant de comparer et de quantifier les nettoyages. Pour cela, nous utiliserons les ultrasons pour développer la méthode de mesure puis ils seront utilisés comme complément pour l'amélioration des nettoyages.

Tout d'abord, le principe de la génération des ultrasons et le principe du retrait particulaire sont détaillés ensuite il s'agit d'essayer de rendre compte de l'énergie libérée par une bulle de cavitation.

Après le développement de la méthode de mesure, nous expliciterons l'amélioration du retrait particulaire à l'aide des ultrasons, par des méthodes d'immersions soit dans des solutions de pH variables, soit dans des solutions d'eau chauffée ou encore dans des solutions contenant des tensioactifs. Comme nous l'avons vu au chapitre 1, ces deux dernières méthodes ont pour effet d'abaisser la tension superficielle de la solution γ_L ce qui permet de réduire les forces d'adhésion.

4.1. Mise au point d'une méthode de mesure de la contamination résiduelles sur les pièces

4.1.1. Fonctionnement des ultrasons : Généralités

Produits naturellement par du quartz sous contrainte (piézoélectricité), les ultrasons sont des ondes de vibrations mécaniques qui, par définition, oscillent à des fréquences supérieures au seuil d'audibilité de l'oreille humaine, 18 kHz. Il n'existe pas de limite supérieure en terme de fréquence, les méga sons sont la continuité des ultrasons à une fréquence supérieure à 700 kHz. Découvert il y a plus d'un siècle, les ultrasons ont aujourd'hui une utilité dans nombre de domaines : sonar, échographie médicale, soudure industrielle, synthèse de produits chimiques et nettoyage.

Rappelons que le son est la propagation d'une onde oscillante passant alternativement d'une phase de pression (" $P > 0$ ", compression) à une phase de dépression (" $P < 0$ ", raréfaction) [Fuchs, 1995]. L'onde ultra sonore se propage suivant l'équation :

$$P = P_H + P_M \sin(2\pi ft)$$

Avec P , la pression locale, P_H , la pression hydrostatique du milieu en absence d'onde, P_M , la pression local maximum, f , la fréquence (Hz) et t , le temps (s).

L'appareil générant des ultrasons est appelé transducteur. En appliquant un champ électrique sur une lame de quartz, cette dernière se contracte ou se dilate suivant le sens du champ. Suivant la taille et l'orientation de la coupe du cristal, différentes fréquences sont obtenues. Les ultrasons ne se propagent pas dans l'air, uniquement dans les liquides et certains solides. Le verre et les métaux sont des matériaux qui laissent passer les ultrasons alors que les plastiques sont généralement des freins à la propagation de ces ondes.

On distingue deux types d'ultrasons suivant leur gamme de puissance, les faibles et les fortes puissances qui déterminent leurs domaines d'applications.

Les premiers (quelques milliwatts à quelques centaines de milliwatts) sont utilisés pour leur capacité de propagation dans les milieux. Une impulsion dans le milieu à étudier est émise et, à l'aide de récepteurs, le ou les échos de cette impulsion sont captés : sonar, échographie médicale ou encore mesure de distance (télémétrie) en sont les applications.

Les ultrasons de forte puissance (quelques centaines de milliwatts à quelques kilowatts) modifient le milieu dans lequel ils se propagent, leurs actions principales sont de types mécanique, thermique et/ou chimique. Ce type d'ondes sonores trouve des applications dans le nettoyage industriel et l'activation de certaines réactions chimiques (sonochimie).

L'une des caractéristiques des fortes puissances est leur capacité à générer des bulles de cavitation. Le phénomène de cavitation acoustique correspond à la création, la croissance puis l'implosion de bulles formées lorsqu'un liquide est soumis à une onde de pression périodique (Figure 4-1). Une bulle est formée au stade de la dépression ($P < 0$) à partir d'un germe. Ce dernier peut être une bulle ou une particule dans le milieu ou le plus souvent, les germes sont les interfaces solide-liquide, c'est-à-dire les surfaces solides immergées. La taille des bulles varie selon la fréquence, comme nous le verrons par la suite de ce paragraphe. Il est généralement admis que plus la fréquence d'ultrasons est faible, plus les bulles sont grosses, de l'ordre de 150 μm à 20 kHz. La bulle de cavitation oscille avec les ondes et une fois que la pression est trop faible à l'extérieur de la bulle, cette dernière s'effondre et implode. Ce dernier phénomène libère une très forte énergie qui est représentée par des gammes de températures de 5000 à 10 000 °C et des gammes de pression de 150 à 10 000 atm, ces valeurs différant en fonction des auteurs [Suslick, 1988], [Gonze, 1998], [Awad, 1996], [Franc, 1995]. Plus la taille de la bulle est importante, plus l'effondrement génère d'énergie. La littérature est riche de publications sur les paramètres utiles à la cavitation, mais les articles sont aussi parfois contradictoires. Les conditions favorables à la cavitation sont complexes.

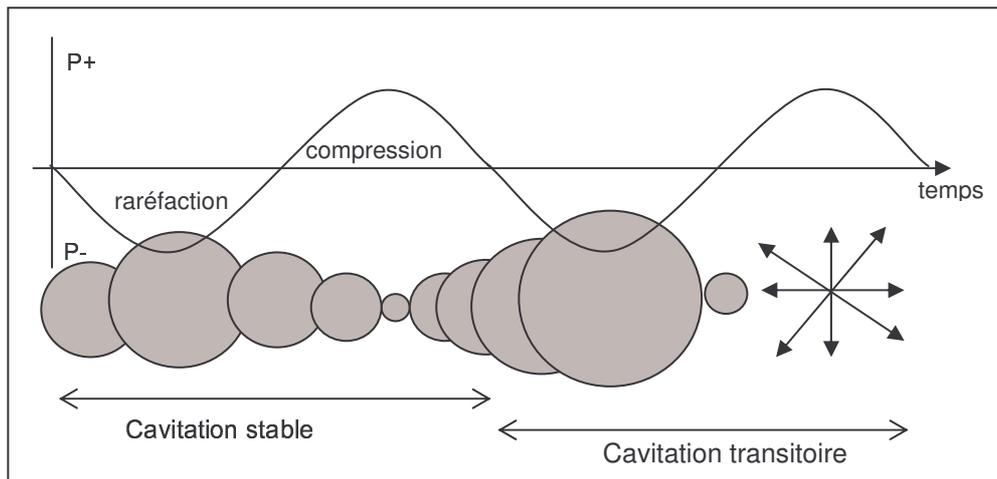


Figure 4-1 : Effet de la cavitation : Création, croissance et implosion d'une bulle

L'effet de la cavitation est violent puisque la durée de l'implosion est d'environ $1 \mu\text{s}$, que la sollicitation est très localisée (quelques μm^2) et que la vitesse d'implosion est de l'ordre de $100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [Franc, 1995]. Près d'une paroi, les calculs en fonction des pressions dans la bulle à différentes durées, du rayon de la bulle et montrent que pendant la phase d'implosion, la face opposée à la paroi se rapproche du centre de la bulle ; un creux apparaît alors, qui se transforme en jet rentrant [Franc, 1995, p113], [Boudjouk, 1988] (Figure 4-2).

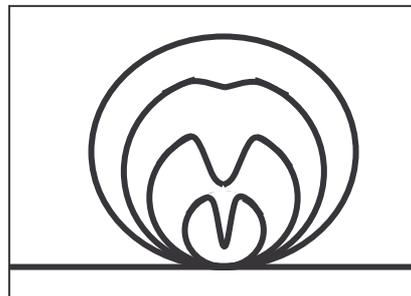


Figure 4-2 : Etapes d'effondrement d'une bulle de cavitation sur une surface [Franc, 1995]

Deux types de cavitation sont définis. La cavitation stable correspond au système où la bulle possède un rayon moyen stable et sa durée de vie est supérieure à un cycle de longueur d'onde ultra sonore. La cavitation transitoire implique de grosses bulles et une violente implosion [Gale, 1999]. On définit un seuil de cavitation qui est la valeur de l'amplitude de la pression acoustique nécessaire pour que le "noyau" devienne instable. Le seuil inférieur de cavitation varie en fonction de la fréquence, il n'est pas clairement quantifié. Avec des puissances très élevées ($>20 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$), l'endommagement de la pièce est inévitable (décollement de structure, apparition de rugosité).

Les mégasons utilisent des fréquences de plus de 700 kHz. Le principal avantage de ces ondes est que les bulles générées par cavitation sont petites donc l'implosion est moins violente et elle n'abîme pas les surfaces à nettoyer (comme les motifs des circuits intégrés). Les méga sons peuvent enlever des particules de diamètre inférieur à $0.15 \mu\text{m}$ mais pas les plus grosses.

4.1.2. Le nettoyage par ultrasons

Le nettoyage par ultrasons concerne le retrait des particules ou des agrégats de matière. Le premier brevet sur les nettoyages ultrasons a été déposé en 1943. De nombreuses industries utilisent cette technique pour nettoyer tout type de pièces, quelle que soit leur taille et leur la forme. Les ultrasons sont utilisés pour le nettoyage de résidus de graisse (couteaux de poches, pièces de métallurgie ...), de traces de graisse (verres optiques), pour la désinfection d'outils de chirurgie ... Ces opérations de nettoyages sont réalisées dans des solutions dégraissantes ou désinfectantes. Le volume des cuves ultrasons peut varier de 0,5 L à 3 m³ pour nettoyer des pièces jusqu'à 1500 kg. Les avantages du nettoyage par ultrasons sont la possibilité d'atteindre tous les recoins de la pièce, la rapidité d'exécution, l'utilisation de faible température et de faible quantité de réactifs chimiques.

De plus, le nettoyage par des ultrasons, malgré un investissement lourd pour l'achat des appareils et la consommation électrique potentiellement importante, reste une technique peu coûteuse, la maintenance est faible et le coût d'utilisation est inférieur à celui lié à l'utilisation des quantités correspondantes de produits chimiques purs.

Le nettoyage par ultrasons est d'abord un nettoyage mécanique sans action chimique. Cependant, le développement de la sonochimie qui est la science des réactions chimiques dans un milieu contenant des ondes acoustiques, tend à montrer qu'à de fortes puissances, les ultrasons peuvent générer dans l'eau des radicaux (OH[°]) et donc provoquer des réactions chimiques dans le milieu. Ces recherches sont récentes et assez contradictoires [Michaut, 2003], [Horst, 1997], [Didenko, 2003]. Il est difficile de réellement rendre compte des effets, c'est pourquoi l'influence de cette probable réactivité chimique ne sera pas développée dans la suite du manuscrit.

En se limitant à la composante mécanique, ces ondes acoustiques provoquent des turbulences comparables à de minuscules brosses agissant au niveau des pièces à nettoyer. Parallèlement, les turbulences génèrent directement des micro-courants qui assurent l'éloignement continu des impuretés de la surface. Les ultrasons servent alors d'agitation dans le milieu.

Le nettoyage par ultrasons utilise de forte puissance (100 mW → quelques kW). Plusieurs paramètres jouent un rôle sur la cavitation mais ceux effectivement accessibles pour la mise en œuvre d'un nettoyage industriel, sont la fréquence, la puissance et la température.

4.1.2.1. Effet de la fréquence

Le choix de la fréquence ultrasonore est primordial quant aux particules qu'on souhaite retirer. Bien qu'aucune correspondance précise ne soit donnée dans la littérature, une tendance est souvent admise. Les faibles fréquences génèrent peu de bulles de cavitation mais leur diamètre est grand et ce qui conduit à la libération d'un haut niveau d'énergie. Les fréquences entre 25 et 40 kHz sont en général associées au retrait des particules de 25 à 200 μm [Awad, 1996]. Plus la fréquence est élevée, plus les bulles sont petites et plus il est possible d'enlever des petites particules. On a observé qu'à

40 kHz des particules de 2 μm pouvaient être retirées et qu'à 1 MHz, leur diamètre se situait autour de 0.15 μm [Lamm, 2001].

4.1.2.2. Effet de la puissance

A une fréquence donnée, la puissance détermine le seuil de cavitation, au dessus d'une certaine puissance, il y a cavitation, en dessous, il n'y a que le déplacement d'onde dans le milieu comme le montre le schéma empirique ci-dessous, Figure 4-3.

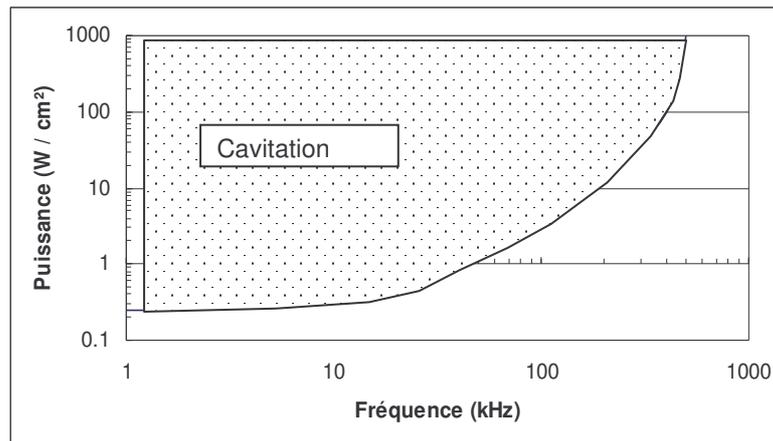


Figure 4-3 : Domaine de la cavitation, en fonction de la puissance et de la fréquence [Mansard, 2000].

Ainsi, au dessous du seuil de cavitation, on se situe dans le domaine où les ultrasons ne font que créer des mouvements d'ondes au sein du milieu.

4.1.2.3. Effet de la température

La température joue un rôle important dans la cavitation. L'augmentation de température augmente la pression de vapeur saturante de l'eau ce qui facilite la création de bulles. De même une élévation de la température engendre une baisse de la viscosité du liquide ce qui facilite les mouvements au sein du fluide et amplifie la cavitation. Cette remarque est valable jusqu'à un seuil de température. En effet, au dessus de cette température, les bulles de cavitation entrant en contact avec les bulles de vapeur perdent leur capacité à imploser. Ainsi, les sources de la littérature ne s'accordent pas sur les températures idéales de travail. Certaines invoquent 40°C pour une cavitation de nettoyage efficace dans l'eau [Visser, 1995], une autre référence donne 70°C comme cette température idéale [Suslick, 1995].

4.1.2.4. Autres paramètres ayant une influence sur la cavitation

Afin d'obtenir une bonne qualité de cavitation, il est nécessaire de travailler avec une quantité moyenne de gaz dissous dans le liquide. En effet lorsque les bulles grossissent (lors du passage de dépression à pression), les gaz dissous entrent dans la bulle, les pressions s'équilibrent et il n'y a pas d'implosion. Néanmoins, la présence de gaz dissous est utile pour aider à la germination des bulles de

cavitation [Aymonier, 2001]. Rappelons que les germes de cavitation sont constitués par des inclusions de gaz et de vapeurs présentes au sein du milieu [Franc, 1995].

D'autres paramètres ont une influence, ils sont assez peu étudiés dans la littérature. La pression hydrostatique, la quantité de contamination particulaire et la concentration en ions sont énoncées dans l'article de Atchley *et al.* [Atchley, 1988]. Ainsi, l'amplitude de la pression acoustique est directement proportionnelle à la pression hydrostatique. Par ailleurs, aucun modèle n'a pu être développé pour prédire une dépendance de ces paramètres sur la cavitation. La présence de tensioactifs joue sur l'intensité de la cavitation. Ainsi, [Niemczewski, 2002] a réalisé des expériences de mesure de l'activité de la pression ultra sonore avec un radiomètre en parallèle avec un appareil mesurant la cavitation (brevet américain n°3 433 797). Cet auteur montre que l'addition de 0,1% de surfactants dans un bain d'onde ultrasonore de 25 kHz abaisse l'intensité de la cavitation de 80% par rapport à la même mesure dans l'eau.

4.1.2.5. Energie libérée par une bulle de cavitation

Dans certaines conditions (par exemple l'irradiation de molécules par un faisceau de neutrons pulsés), l'implosion d'une bulle de cavitation acoustique peut générer suffisamment d'énergie pour des émissions nucléaires [Ohta, 2003]. Une bulle de cavitation est décrite comme libérant une grande quantité d'énergie sans que des valeurs précises soient données dans la littérature. La température et la pression libérées sont données par plusieurs auteurs (paragraphe 4.1.1). Une approximation couramment rencontrée est une température de 10 000°C et une pression de 150 bars. La capacité énergétique de bulles de cavitation est illustrée par la Figure 4-4 qui est relative à des dépôts de plots de molybdène sur du verre.

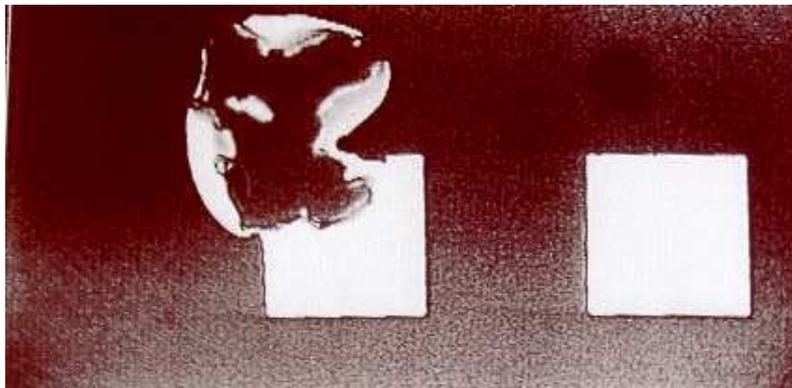


Figure 4-4 : Effet de la cavitation dans l'eau à 80 kHz pendant 30 min sur un dépôt de molybdène (carré de 400 μm sur quelques μm d'épaisseur) sur un substrat de verre (résultat d'observation faites au laboratoire).

Quatre théories apparaissent pour expliquer la violence de l'implosion d'une bulle de cavitation, certaines sont connues depuis les années 50 d'autres sont en cours de développement [Aymonier, 2001]. La théorie du point chaud ("hot spot") développée par Noltinck et Neppiras [Noltinck, 1950] et [Noltinck, 1951] explique qu'une bulle de cavitation par le calcul en prenant en considération uniquement un phénomène adiabatique, procure en implosant, une haute température et une pression élevée. Mais cette étude ne permet pas d'expliquer les émissions potentielles de flash

lumineux observés dans un liquide soumis à des ultrasons de fortes puissances. C'est pourquoi en complément de cette théorie du point chaud, une autre théorie décrit une onde de choc sphérique et convergente au sein de la bulle qui permettrait de concentrer davantage l'énergie et d'atteindre des températures avoisinant les 10 000°C. Plus récemment, d'autres explications sont émises, telles que la présence d'une couche d'eau supercritique ($P = 220$ bar et $T = 374^\circ\text{C}$) ou encore d'un micro plasma [Lepoint, 1994].

En dehors de ces théories, il est possible de faire une estimation très grossière de l'énergie associée à l'implosion d'une bulle.

I. Mansard [Mansard, 2000] a réalisé un calcul donnant la correspondance entre le rayon de la bulle de cavitation (R en m) et la fréquence (f en Hz) : $Rf = 3$. De plus, en considérant que l'énergie (E_{bulle}) est équivalente au produit du volume de la bulle et de la différence de pression entre le milieu (P_{atm}) et la bulle avant implosion (P_0 presque nulle), soit : $E = V(P_{\text{atm}} - P_0)$, soit avec le calcul de I. Mansard :

$$E_{\text{bulle}} = \frac{4}{3} \pi \left(\frac{3}{f} \right)^3 (P_{\text{atm}} - P_0)$$

L'application numérique donne $1,8 \cdot 10^{-7}$ J pour la fréquence 40 kHz et $2,2 \cdot 10^{-8}$ J pour la fréquence 80 kHz. Cette énergie est concentrée sur un point lorsque la bulle de cavitation implose.

Nous avons noté aussi que la création de bulles de cavitation était concentrée sur les points de germination, c'est-à-dire sur les particules dispersées dans le milieu, au niveau des bulles de gaz dissous et donc naturellement aux interfaces liquide-solide. Il semble cohérent de penser qu'un substrat est un "nid" à la croissance de bulles, et donc, qu'une surface à nettoyer est la cible première de la cavitation.

En tout état de cause, cette énergie libérée par les bulles de cavitation est très largement supérieure à l'énergie de l'adhésion calculée au chapitre 2 de l'ordre de 10^{-18} J.

La cavitation est un phénomène connu par les mécaniciens dans le domaine des turbomachines hydrauliques et des propulseurs marins. Malheureusement, les théories développées pour ces domaines ne sont pas transposables en l'état au cas de la cavitation acoustique où de nombreux autres facteurs sont à prendre en compte : géométrie des récipients contenant les transducteurs qui agit sur la propagation des ondes, diversité des propriétés du milieu liquide tel que la concentration en gaz dissous, la présence de particules ... La science de la cavitation acoustique, dont l'une des composantes est la sonochimie, reste un domaine en construction dont la maturité n'est pas atteinte (la 1^{ère} conférence sur la sonochimie date de 1986). Mais cette science suscite d'ores et déjà de plus en plus d'intérêts. Ceci peut expliquer pourquoi, il reste encore beaucoup d'inconnues pour développer une connaissance globale sur le nettoyage par ultrasons.

Malgré ces points obscurs, les ultrasons s'avèrent très efficaces comme solution industrielle (durée de nettoyage et quantité d'énergie libérée localement pour retirer une particule d'un substrat.

Nous les utiliserons dans un premier temps pour mesurer la contamination particulaire et dans

un second temps, ils seront une aide complémentaire pour l'amélioration des nettoyages des pièces de réacteur.

4.1.3. Utilisation des ultrasons pour mesurer la contamination particulaire sur un substrat

Plusieurs moyens peuvent être utilisés pour la mesure de particules submicroniques sur un substrat. Si la surface est parfaitement plane et polie miroir, il est possible de recourir à la méthode laser qui consiste en un balayage par un laser sur la surface, lorsque le faisceau rencontre une particule, la lumière diffractée est recueillie par un photo détecteur et la taille de la particule est proportionnelle à la quantité de lumière, préalablement étalonnée. Cette méthode n'est pas applicable pour les substrats de l'étude à cause des surfaces qui ne sont pas en deux dimensions et non polies miroir.

Une autre méthode consiste à aspirer les particules à travers une sonde qui comporte aussi un jet d'air. Ce flux d'air est sensé décoller les particules de la surface et les entraîner vers une sonde laser qui fonctionne comme la méthode décrite ci-dessus. Cette technique est utile pour des mesures comparatives et pour des diamètres de particules supérieurs à 0,3 μm [Bruns, 2002]. Les particules de différentes natures n'adhèrent pas toutes de la même manière sur une surface, c'est pourquoi la méthode de retrait de particules par aspiration semble peu fiable. Une autre limitation à l'utilisation de cette méthode est la forme de la pièce à qualifier. Si la pièce comporte des angles vifs, la sonde n'atteint pas toute la surface et généralement, la contamination a tendance à se concentrer dans les coins.

Aussi, la méthode développée pour l'étude, est la mesure de la contamination particulaire par immersion de la pièce dans de l'eau en présence d'ultrasons. Nous venons de voir que les ultrasons apparaissent comme une méthode appropriée pour les applications de retrait particulaire de substrats à géométrie complexe. Néanmoins, les paramètres entrant dans l'utilisation effective des ondes ultrasonores sont nombreux et difficilement tous atteignables. On peut donc également les concevoir comme une méthode support pour mettre en suspension des particules déposées pour permettre leur comptage. Nous nous intéresserons pour cette étude à la fréquence et la puissance. Le paramètre température est étudié au paragraphe 4.2.

4.1.3.1. Principe de la mesure

Le principe de la méthode de mesure que nous avons développé consiste à immerger totalement un échantillon dans un bain aqueux, l'application d'ultrasons dans le bain provoquant le décollement des particules de la surface. Les particules ainsi en suspension sont analysées par un compteur de particules dans les liquides. Les avantages de cette méthode sont multiples :

- L'immersion totale permet le retrait de toutes les particules quelles que soit la géométrie de l'échantillon.

- La suspension des particules dans un liquide facilite l'agitation et donc l'homogénéité des mesures.
- Avec des paramètres correctement choisis, la mesure peut être considérée comme une méthode plus efficace que le comptage des particules par aspiration. Cette méthode présente donc des avantages par rapport à sa capacité de décollement des particules et sa meilleure dynamique.

4.1.3.2. Appareillages

Afin d'appliquer cette méthode de mesure, deux appareils sont nécessaires : un générateur d'ultrasons et un compteur de particules dans les liquides.

a. Générateur d'ultrasons Cup Horn

Il existe trois "systèmes" fournissant des ultrasons, les générateurs immersibles, les bains et les "Cup Horn" [Shoh, 1988]. Les générateurs immersibles sont des cylindres de titane (inoxydable et relativement inerte aux produits chimiques) qui sont mis en contact direct avec la solution. Contrairement aux précédents systèmes, les bains sont composés d'un transducteur fixé sous le fond d'une cuve en acier inoxydable, ce type de génération d'ultra-sons est souvent adopté en milieu industriel car elle permet de travailler avec de grand volume.

Le Cup Horn (Figure 4-5) (société Sinaptec, 59 Lezennes, France) est un générateur de faible volume (environ 1 L), généralement utilisé en laboratoire, il est formé de deux parties, un bloc délivrant la fréquence et la puissance souhaitées et un réacteur (cuve hermétiquement attaché au bloc). Le bloc est relié au générateur électrique et au tableau de commande qui permet de régler la puissance et la température. Les puissances délivrées par ce type d'appareil vont de 0,1 à 4 W.cm⁻² ou de 1 à 40 W.L⁻¹. L'unité en W.cm⁻² correspond à la puissance par unité de surface de transducteur mise en contact avec l'eau, et l'unité en W.L⁻¹ correspond à la puissance délivrée en fonction du volume d'eau présent au dessus des transducteurs. Lorsque les ultrasons se propagent dans l'eau, il y a perte de puissance, c'est pourquoi l'unité de puissance représentative est le W.L⁻¹. L'entrée et la sortie d'eau du générateur Cup Horn permettent un refroidissement des transducteurs.

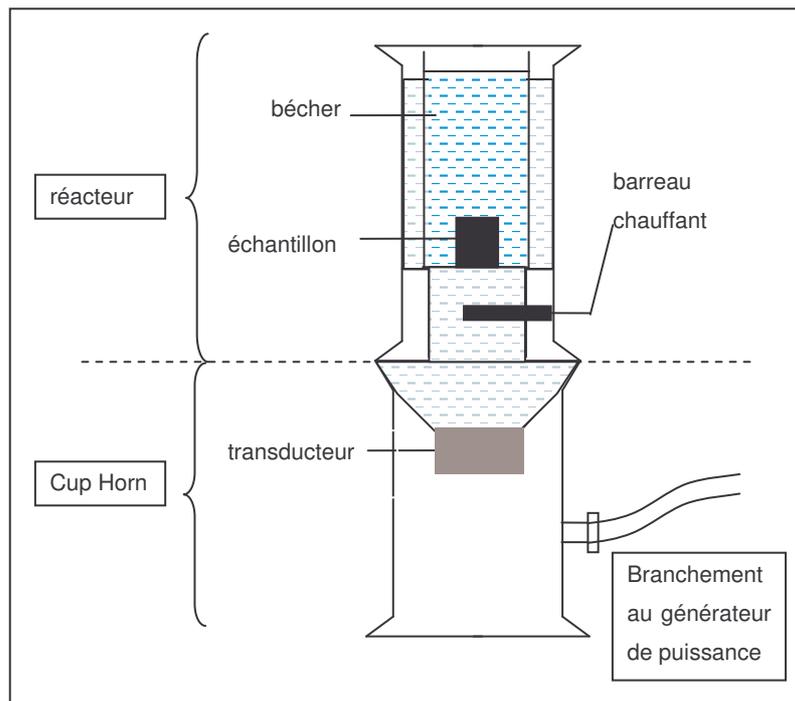


Figure 4-5 : Représentation schématique d'un "Cup Horn"

Un barreau chauffant complète le réacteur, il permet de travailler de la température ambiante jusqu'à 80°C. En vue de tester des applications industrielles, le réacteur spécialement conçu pour l'étude et a été réalisé mais en acier inoxydable. Cependant, à l'issue des premiers tests, nous avons constaté que pour travailler de manière ultra propre, il a fallu utiliser un contre bac en pyrex installé dans le réacteur. En effet le pyrex est un matériau lisse et dur et est plus simple à rendre propre que l'acier inoxydable rugueux des parois du réacteur.

b. Compteur de particules dans les liquides μ LPC

Le compteur laser de particules dans les liquides, Micro Laser Particle Counter ou μ LPC (société PMS, Boulder-Colorado USA) utilise la méthode de diffusion dynamique de la lumière, il est constitué d'un échantillonneur CLS 1000 (Corrosive Liquid Sampler) et d'un détecteur. L'échantillonneur prélève un volume donné de solution à analyser (quelques mL). Ce liquide est alors comprimé pour dissoudre les éventuelles bulles d'air avant de passer dans le détecteur, le liquide est ensuite rejeté par une sonde de sortie.

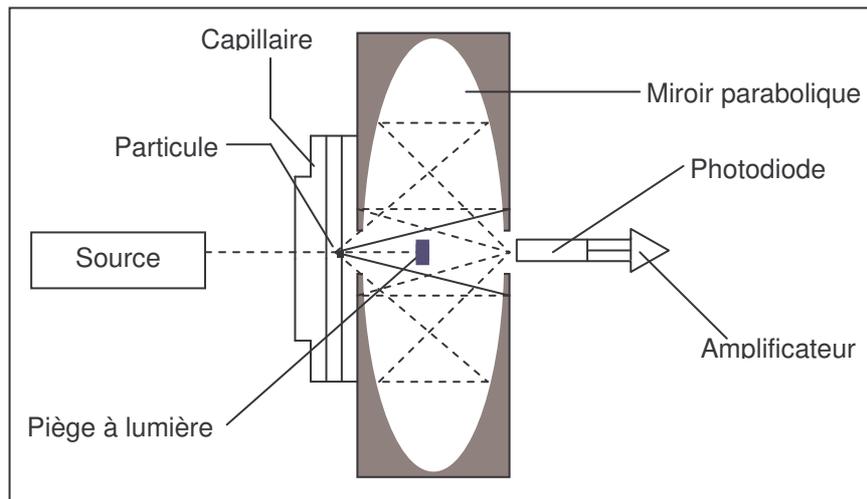


Figure 4-6 : Principe de la mesure des particules dans un liquide par détection laser.

Le détecteur est constitué d'une source laser ($\lambda = 780 \text{ nm}$) illuminant un capillaire dans lequel passe la solution à analyser. Si une particule traverse le capillaire, la lumière est diffusée, puis dirigée grâce à un système de miroirs vers une photodiode qui émet un signal proportionnel à la quantité de lumière reçue, représentation Figure 4-6.

Cet appareil très performant mesure des diamètres de particules de $0,1$ à $0,5 \mu\text{m}$ séparées en 5 classes dont 4 réparties dans la gamme de $0,1$ à $0,5 \mu\text{m}$ (cf. Tableau 4-1). Il possède une limite de détection haute de 7000 particules par mL, tout diamètre de particules confondu. Au dessus de cette valeur, les particules forment un amas non dissociable par l'appareil. La limite de détection basse est théoriquement de 1 particule par mL mais les mesures réalisées sur de l'eau ultra pure (EDI) donne 13 (cf. Tableau 4-1).

Classes	Diamètre des particules (μm)	Nombre de particules pour l'EDI / mL	% relatif de particules pour l'eau propre
Classe 1	0,1 – 0,15	7	53,4
Classe 2	0,15 – 0,2	3	22,9
Classe 3	0,2 – 0,3	2	15,3
Classe 4	0,3 – 0,5	0,8	6,1
Classe 5	> 0,5	0,3	2,3
Total		13,1	100

Tableau 4-1 : Classes correspondantes aux diamètres des particules mesurées par μLPC , les deux dernières colonnes représentent le nombre et le pourcentage de particules par classe pour de l'eau propre.

4.1.3.3. Mise en place de la mesure

L'immersion d'un échantillon dans le contre bac en pyrex contenant de l'eau (1), l'application d'ultrasons (2) et la mesure du nombre de particules résiduelles par le compteur en milieu liquide (3) sont les trois étapes de la mesure de particules sur un substrat. Avant de parvenir à une mesure

efficace, il faut au préalable déterminer les points bloquants des expériences, détailler les conditions expérimentales et définir les paramètres judicieux au bon déroulement de l'expérience.

a. Nettoyage primaire des échantillons

La préparation des échantillons est décrite au chapitre 2 dans le paragraphe 2.2.1.2. Il s'agit d'échantillons de céramique et d'aluminium anodisé découpés dans des pièces de réacteur, leur taille est d'environ 20*20*5 mm. Ils sont nettoyés par la société 40-30 à l'eau par frottement avec un tampon abrasif, rincés, séchés en étuve et emballés individuellement dans une gaine plastique. A chaque série d'expériences (choix de la fréquence, choix de la puissance, amélioration des nettoyages par bains d'eau chaude, changement de la solution pH, ajout de tensioactifs) décrites ci après correspond une quinzaine d'échantillons ; ils sont de nouveau nettoyés à l'issue d'une série expérimentale pour effectuer de nouvelles expériences. Par ce mode de fonctionnement de préparation des échantillons, les niveaux initiaux de contaminations ne sont pas reproductibles ce qui entraîne une impossibilité de comparer en absolue les résultats des séries d'expériences. C'est pourquoi les résultats sont présentés en nombre de particule relatif par rapport au nombre maximum de particules mesuré dans une série d'expériences.

b. Dilution et mesure d'incertitudes

A partir des premières expériences, il a été constaté qu'il n'était pas possible de réaliser des mesures directes de contamination à l'intérieur du contre bac en pyrex. Le nombre de particules était trop important, ce qui saturait le compteur. Il a donc fallu recourir à un processus utilisant une dilution de la solution à étudier. A l'aide d'une pipette, une partie (quelques mL) de la solution contenant les particules est prélevée et ajoutée à une solution d'eau propre de 1 L (cf. Tableau 4-1). Nous supposons que la concentration particulaire en volume au cours de la dilution est conservée, il faut pourtant le vérifier.

La validation du protocole de dilution est réalisée à partir d'une solution "mère" de particules contrôlées par le compteur qui est diluée d'un facteur 2. Si le nombre de particules mesurées de la solution diluée correspond à la moitié de la valeur de la solution mère, alors la dilution fonctionne. La même opération est réalisée avec une dilution d'un facteur 4.

En l'occurrence, nous avons constaté que toutes les classes de particules ne réagissent pas de la même manière face à la dilution. Pour les particules de classes supérieures à 3 (particules de diamètre $> 0,2 \mu\text{m}$) la dilution mesurée correspond à la dilution calculée. Par contre, ce n'est pas le cas des classes 1 et 2. Par exemple, la Figure 4-7 présente pour les particules de classes 1 et 4, les résultats des mesures de la solution mère de deux catégories de solutions diluées (histogrammes), et les valeurs qu'on devrait obtenir par le calcul (points).

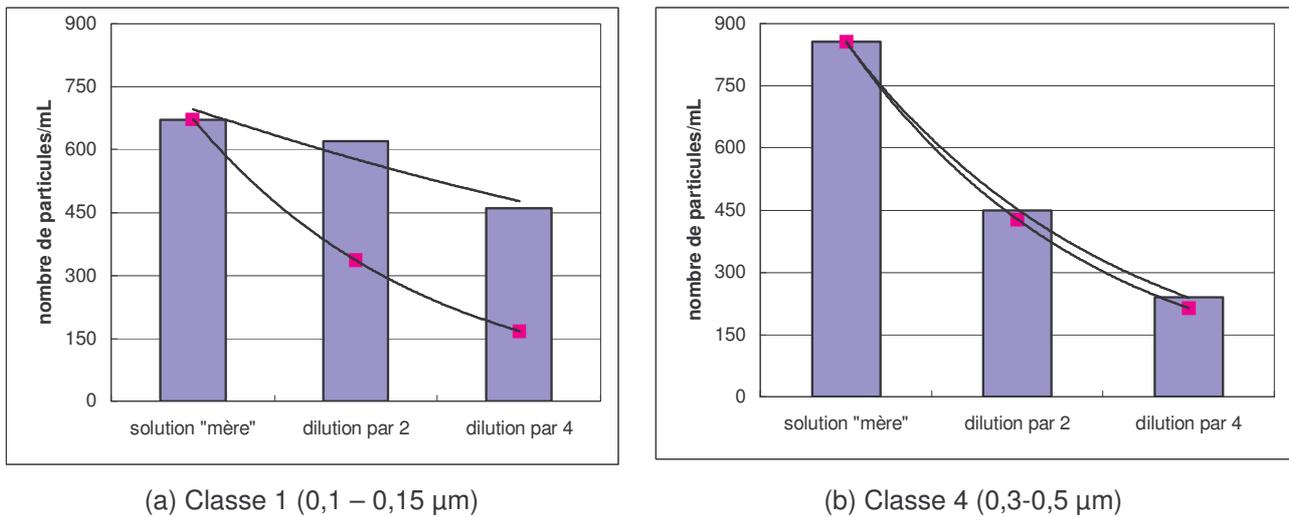


Figure 4-7 : Effet de la dilution par 2 et par 4 d'une solution "mère" de particules d'alumine sur les classes granulométriques 0,1-0,15 µm (a) et 0,3-0,5 µm (b).

Sur la Figure 4-7 (a), les points calculés de dilution ne se superposent pas aux histogrammes expérimentaux. Nous observons plus de particules par l'expérience que par le calcul, d'un facteur 2 environ. Par contre sur la Figure 4-7 (b), les valeurs calculées et les valeurs expérimentales sont similaires, la dilution fonctionne.

Ce phénomène d'absence de quantitativité de la dilution pour les particules de diamètre inférieur à 0,2 µm, a été observé pour toutes les expériences réalisées. Nous avons imaginé que le prélèvement par micropipette et l'ajout dans une solution d'eau propre peut engendrer la formation de micro bulles. Bien que le compteur de particules ait une fonction de compression des liquides, il semble possible que des bulles de taille inférieure à 0,2 µm contenues dans le volume de prélèvement, ne soient ni comprimées ni dissoutes immédiatement et ainsi que les bulles soient assimilées à des particules. Il est aussi possible qu'une contamination particulaire soit intrinsèque à la mesure.

Néanmoins, la limite de détection par cette méthode a été mesurée autour de 200 particules.mL⁻¹ pour de l'eau (soit par conversion sur une surface environ 3200 particules.cm⁻²).

Les particules ne réagissent pas comme une solution de concentration molaire où la dilution fonctionne très bien. Les précédents résultats indiquent que pour toutes les mesures, il n'est pas possible de donner une valeur du nombre de particules de diamètre inférieur à 0,2 µm. Si les particules mesurées ne sont pas des particules calibrées, cette constatation indique que plus de 75 % en nombre (somme des pourcentages relatifs des classes 1 et 2 pour l'eau propre, cf. Tableau 4-1) des informations délivrées par le compteur de particules ne sont pas utilisées. La vocation première du compteur est de mesurer la quantité de particules contenues dans de l'eau ultra pure, nous l'utiliserons de manière "détournée", à ces limites de détection hautes.

Nous avons tenté par ailleurs d'évaluer les incertitudes associées à notre méthode de mesure. Trois mesures d'incertitudes peuvent être indiquées : l'incertitude de la mesure par le compteur sur une même solution (A), l'incertitude de la dilution à partir d'une même solution mère (B) et

l'incertitude sur des échantillons identiques préparés de la même manière (C). Le Tableau 4-2 donne les valeurs de ces trois valeurs d'incertitudes des pourcentages d'écart type. L'incertitude A représente la répétabilité de l'appareil de mesure, 2% est une excellente valeur, l'incertitude de la dilution (B) est de 10% ce qui est correct compte tenu des faibles volumes prélevés (typiquement 2 mL) mis en solution dans des volumes important d'eau propre (généralement 800 mL). Enfin, l'incertitude de 30% d'une pièce à l'autre semble importante mais il faut considérer que chaque échantillon est nettoyé de la même manière mais il est emballé séparément des autres. Ainsi, la mesure du compteur est précise par contre la méthodologie de prélèvement est importante puisqu'elle entre dans 10% de la validité d'une expérience. Néanmoins, 30% d'incertitude d'un échantillon à un autre n'est pas dépendant de la méthodologie mais du conditionnement (nettoyage primaire) de l'échantillon.

Nature de l'incertitude	Mesure (A)	Dilution (B)	Echantillon (C)
Valeur de l'incertitude	2 %	10 %	30 %

Tableau 4-2 : Valeurs des incertitudes (pourcentage d'écart type) sur les mesures, les dilutions et sur les échantillons sur 4 expériences pour chaque nature d'incertitude.

Il ressort de ces expériences que les valeurs de nombre de particules ne peuvent être données que pour des diamètres supérieurs à 0,2 μm et que l'incertitude sur la mesure du nombre de particules sur une surface d'un échantillon a été fixée à 30%.

c. Détail du déroulement d'une expérience

Le conditionnement est une étape importante pour un point de départ du matériel "propre". Par ailleurs, nous présenterons les conditions opératoires d'une manipulation "type".

i. Conditionnement du matériel

Avant toute mesure de particules, il faut s'assurer de la propreté du matériel utilisé. Ainsi, les béchers de pyrex contenant l'échantillon, les embouts de pipette et les béchers de pyrex utilisés pour les dilutions sont préalablement conditionnés. Pour cela, quelques gouttes d'un tensioactif non ionique (NCW 601A de la société Wako, Allemagne) sont mélangées avec de l'eau désionisée (EDI) dans les béchers contenant aussi les embouts de pipettes. Le matériel est ensuite abondamment rincé avec de l'EDI. Une solution d'ammoniaque à 1% (en masse) est incorporée aux béchers et laissée au repos 10 min. Les solutions d'ammoniaque sont connues dans l'industrie du semiconducteur pour le retrait particulaire sur silice, le pyrex étant un matériau contenant près de 70% de silice, ces solutions sont efficaces pour le nettoyage [Itano, 1993]. Après un abondant rinçage, les embouts sont laissés à sécher sur des chiffonnettes de salle blanche et les béchers sont remplis d'eau sous faible débit pour éviter les bulles. Cette dernière opération est répétée trois fois.

ii. Conditions opératoires

La Figure 4-8 montre schématiquement le déroulement d'une expérience ; celle ci se décrit en 3 étapes :

- Un échantillon est immergé dans le bécher en pyrex directement à partir de son emballage.

- L'application des ultrasons s'effectue en choisissant la puissance et la durée désirées par la commande du générateur électrique.
- A la fin de l'application des ultrasons, un prélèvement de solution est réalisé à l'aide d'une pipette, il est ensuite incorporé à un bécher contenant de l'eau propre. La quantité de particules de cette dernière a été préalablement mesurée par le compteur de particules (mesure du "blanc"). La mesure du nombre de particules résiduelles s'effectue par échantillonnage de 20 mL par le compteur.

Finalement, la mesure de la contamination consiste à soustraire la quantité de particules à la mesure de l'eau propre (ou blanc), de multiplier par le facteur de dilution et par la quantité d'eau présente dans le contre bac et enfin diviser par la surface de l'échantillon pour obtenir une valeur du nombre de particules par unité de surface de pièce (particules.cm⁻²).

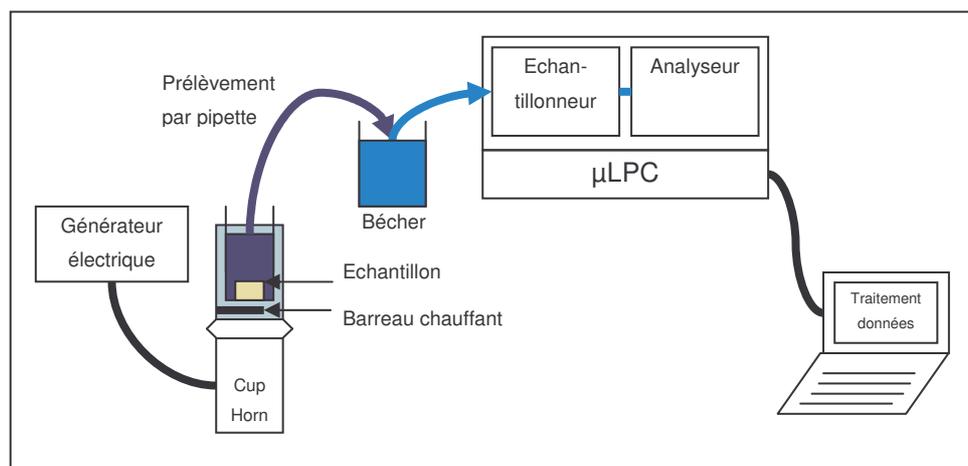


Figure 4-8 : Schéma du mode opératoire pour la mesure de contamination particulaire.

Chaque expérience est menée deux fois si les résultats sont identiques et trois fois ou plus, tant que la majorité des expériences ne sont pas en accord.

Il faut maintenant déterminer les valeurs de paramètres pour réaliser une mesure de contamination particulaire efficace.

d. Choix de la fréquence de travail

Le premier paramètre à étudier est la fréquence des ondes ultra sonores pour le retrait particulaire. En effet, si les autres paramètres sont facilement modulables, la fréquence nécessite un appareil pour une valeur désirée. Le quartz piézoélectrique doit être façonné de manière à ce qu'il vibre par le passage d'une tension à une fréquence donnée. Quatre fréquences sont choisies pour explorer le domaine des ultra-sons, 40 kHz (fréquence standard), 80, 200 et 600 kHz (fréquence proche des mégasons).

La première série d'expériences a pour but de déterminer macroscopiquement l'effet de la fréquence sur le retrait particulaire. Des particules d'alumine de 0,4 µm, dispersées dans de l'eau sont déposées sur des surfaces de silicium polie miroir, les échantillons sont ensuite séchés en étuve. Chaque substrat contaminé subit 10 min d'ultrasons à 15 W.L⁻¹ de chaque fréquence. L'observation

qualitative au microscope optique (x50) montre une efficacité pour l'échantillon passé à 40 kHz. Par contre, à 200 et 600 kHz, il semble qu'aucune particule n'ait été retirée. A la fréquence 80 kHz, il reste des particules mais une partie n'est plus présente sur la surface de silicium. Cette première série montre une réelle efficacité de la fréquence 40 kHz, à l'inverse des fréquences plus élevées qui ne semblent pas être efficaces. D'ores et déjà, la fréquence 200 kHz est exclus.

La seconde série des expériences est organisée en fonction du temps d'application des ultrasons sur les substrats de l'étude. Pour chacune des trois fréquences, trois échantillons de même nature sont nécessaires, chacun étant immergé durant toute la durée de l'expérience à une puissance de 30 W.L^{-1} . A différentes durées d'application, un faible volume de solution est prélevé puis mesuré. La quantité prélevée ne constitue pas un paramètre important de la mesure du fait de la faible quantité prélevée (environ 3% par mesure) et du pourcentage relativement élevé de l'incertitude. La Figure 4-9 montre les courbes obtenues pour les surfaces de céramique et d'aluminium anodisé pour les fréquences 40, 80 et 600 kHz.

On peut y voir que le nombre de particules retirées d'une surface, à la fréquence 600 kHz, n'est pas significatif, cette fréquence apparaît donc inefficace.

A 40 kHz, l'augmentation du nombre de particules est très rapide entre des durées d'application de 0 à 5 min. Après 5 min, le nombre de particules est en constante augmentation mais plus légèrement. La courbe à 80 kHz pour la surface de céramique présente un plateau à partir de 10 min, à la même fréquence, aucun plateau n'est observé pour la surface d'aluminium anodisé mais seulement une légère augmentation du nombre de particules.

Les formes de ces courbes sont intéressantes ; en effet le plateau obtenu à 80 kHz montre qu'une limite de retrait de particules est atteinte. Par contre à 40 kHz, après 5 min le nombre de particules reste en constante augmentation. Il semble qu'après 5 min, il y ait création constante de particules. Il a été suspecté que ce phénomène correspond à une érosion du matériau provoquée par la cavitation. L'impact des bulles de cavitation à 40 kHz peut être suffisamment violent pour provoquer un endommagement de la surface.

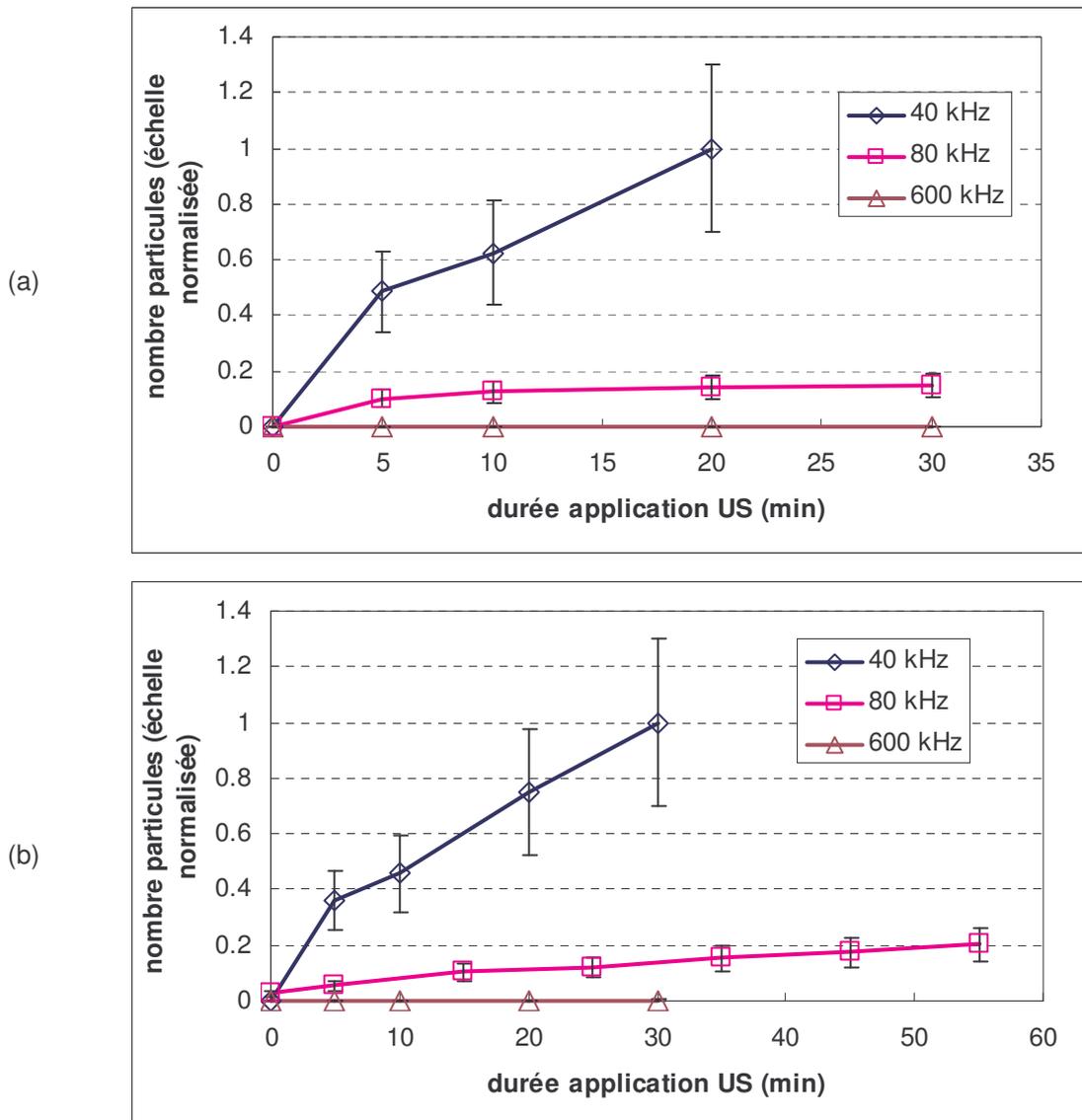


Figure 4-9 : Nombre de particules normalisé mesurées sur des substrats de céramique (a) et d'aluminium anodisé (b) en fonction de la durée d'application et de la fréquence des ultrasons (les barres d'incertitudes sont de 30%).

Cette hypothèse d'érosion du matériau a été vérifiée sur un substrat d'aluminium anodisé par l'analyse des éléments métalliques par spectrométrie d'absorption atomique (annexe 2) dans des échantillons de solutions prélevées lors de mesures à 40 et 80 kHz à 15 W.L^{-1} . Ces solutions, acidifiées par 0,5% de HCl pour dissoudre les composants métalliques solides, présentaient une concentration de 218 ppb d'aluminium pour l'échantillon passé pendant 30 min à 40 kHz, alors que pour la même durée, l'analyse de la solution de l'échantillon passé à 80 kHz donne 13 ppb, soit 17 fois moins d'aluminium. L'analyse de la solution la plus contaminée en aluminium ne révèle la présence d'aucun autre élément.

Le phénomène d'érosion n'est pas observé pour la fréquence 80 kHz où la présence d'un plateau à 1,4 millions de particules. cm^{-2} (soit 0,13 sur l'échelle normalisée de la Figure 4-9 (a)) sur le substrat de céramique suppose que seules des particules résiduelles sont retirées.

Le taux d'érosion sur la surface de céramique de $380\,000$ particules résiduelles. $\text{cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ correspond à une perte de masse, pour une pièce de 20 cm^2 , de $7.10^{-4}\text{ mg}.\text{min}^{-1}$. Cette quantité massique est extrêmement faible mais inacceptable pour réaliser une mesure correcte en nombre de particules. De plus, en cumulant ces pertes de masse, la rugosité de la surface du matériau risque d'être changée.

Le pseudo plateau observé à 80 kHz pour la surface d'aluminium anodisé peut s'expliquer par une puissance de 30 W.L^{-1} probablement trop élevée.

En conclusion, la fréquence 80 kHz est la fréquence préférée par rapport aux trois autres fréquences testées. Le Cup Horn de 80 kHz est donc utilisé pour la suite de toutes les manipulations.

e. Choix de la puissance et de la durée d'application

Le second paramètre que nous allons étudier est la puissance appliquée au bain d'ultrasons. La Figure 4-10 présente les différentes courbes obtenues lors de la variation du paramètre puissance des expériences à la fréquence 80 kHz .

i. Substrat de céramique

Sur le substrat de céramique, le plateau observé lors du choix de la fréquence à la puissance 30 W.L^{-1} n'est plus aussi visible, mais sur la base des barres d'incertitudes, on peut admettre que le nombre de particules autour d'une valeur de 12 millions par cm^2 (soit $0,7$ sur l'échelle normalisée de la Figure 4-10 (a)), est stabilisé après 10 min d'application des ultrasons. Cette valeur, va arbitrairement nous servir de référence pour comparer les quantités de particules effectivement décollées. Les formes des courbes aux puissances de 15 et 22 W.L^{-1} sont presque confondues. Aucune de ces puissances ne parvient à atteindre à la valeur du palier de 12 millions de particules. cm^{-2} . Le point à 40 min , laisse entrevoir une augmentation du nombre de particules, cette puissance est peut être à peine trop élevée.

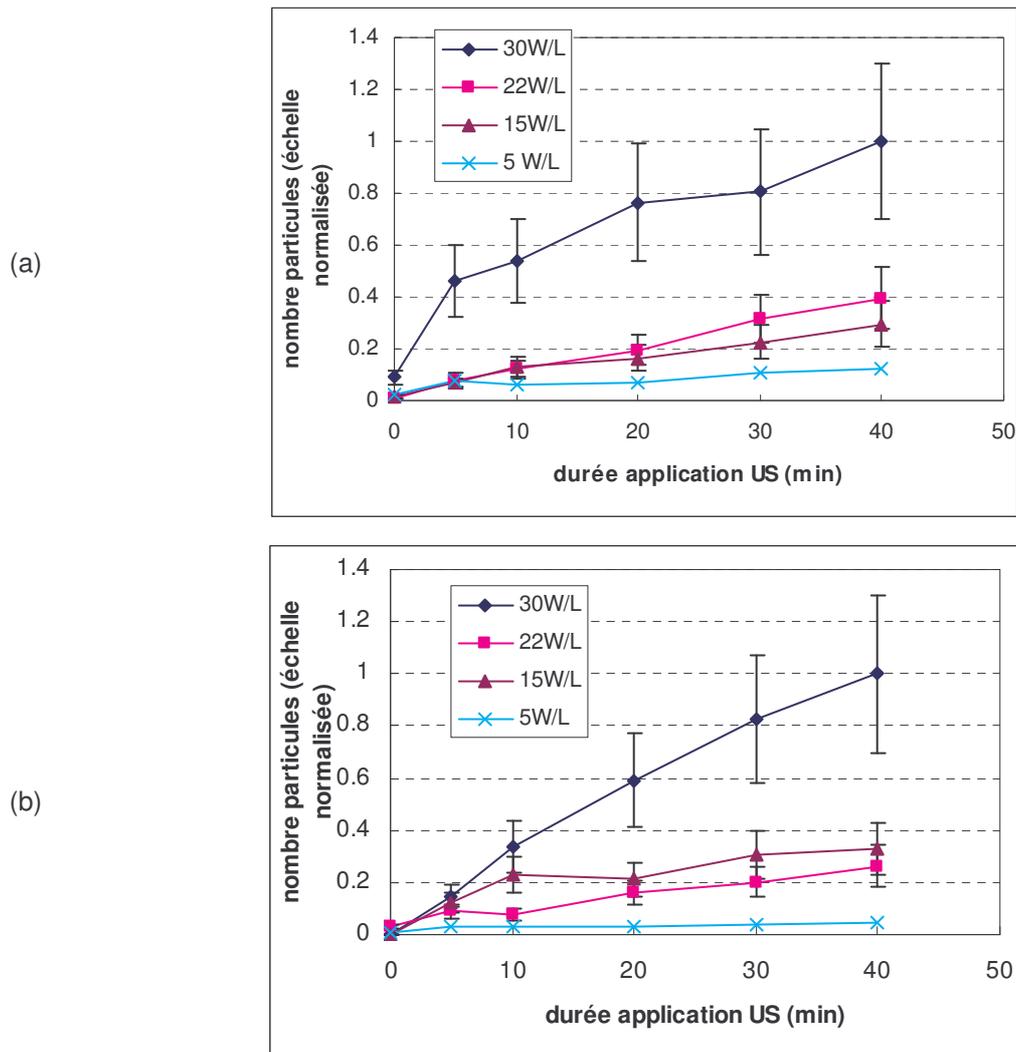


Figure 4-10 : Nombre de particules normalisé mesuré sur les substrats de céramique (a) et d'aluminium anodisé (b) en fonction de la puissance et de la durée d'application d'ultrasons à 80 kHz.

ii. Substrat d'aluminium anodisé

Pour la surface d'aluminium anodisé, la Figure 4-10 prouve que la puissance 30 W.L⁻¹ est trop élevée, aucun palier n'est atteint, ce qui confirme les observations faites lors du choix de la fréquence. La courbe à 22 W.L⁻¹ augmente lentement jusqu'à un palier intervenant autour de 5 min, puis après 10 min d'ultrasons, la courbe augmente de manière continue (ce qui correspond à un taux d'érosion de 87 000 particules.cm⁻².min⁻¹). En revanche, à 15 W.L⁻¹ un plateau apparaît à 4 millions de particules.cm⁻² (soit 0,2 sur l'échelle normalisée de la Figure 4-10 (b)). Il est difficilement explicable qu'avec une puissance plus élevée (22 W.L⁻¹), aucun plateau ne soit atteint.

Pour conclure, les paramètres pour réaliser une mesure effective de la contamination particulaire d'une pièce sont une fréquence de 80 kHz, des puissances de 30 W.L⁻¹ pour le substrat de céramique et de 15 W.L⁻¹ pour l'aluminium anodisé, et une durée d'application d'ultrasons de 10 min.

Le principe de la mesure que nous venons de décrire, réside dans le décollement des particules adhérentes au substrat. Il s'agit donc aussi d'un retrait particulaire et dans une certaine mesure d'une

méthode de nettoyage. C'est pourquoi, l'application des ultrasons aux conditions identifiées ci avant, peut éventuellement être utilisée au rinçage ultra propre de substrats.

La méthode de mesure étant au point, il s'agit maintenant d'améliorer les nettoyages. Pour cela, nous avons testé différentes méthodes faciles à mettre en œuvre dans l'industrie. La technique repose sur l'immersion d'une pièce avec ou sans l'application d'ultrasons. Les méthodes que nous avons évaluées sont : l'augmentation de la température, le changement du pH, et l'ajout de tensioactifs. La mise en œuvre de ces études est détaillée dans les paragraphes qui suivent. Il s'agit d'abord de nettoyer, rincer à l'eau puis de mesurer la contamination particulaire par la méthode qui vient d'être décrite et de comparer les différentes valeurs de densité de particules pour rendre compte de l'intérêt d'un nettoyage par rapport à un autre.

4.2. Amélioration du nettoyage par augmentation de la température

La température présente plusieurs rôles dans le nettoyage. En effet, elle peut jouer sur l'agitation thermique, la dissolution de salissures, la viscosité des contaminations liquides et la tension de surface.

Dans nos systèmes particule-substrat d'alumine, l'agitation thermique par mouvement brownien n'est pas suffisante pour le retrait, nos salissures sont des particules solides d'alumine non solubles quelle que soit la température de l'eau liquide. Seul l'effet de l'abaissement de la tension de surface peut être l'effet majoritaire envisagé pour expliquer un retrait effectif de particules par augmentation de la température.

4.2.1. Introduction

Au chapitre 1, nous avons vu que le changement de température de 20 à 80°C permettait un abaissement de 15% de la tension superficielle de l'eau. Nous estimons possible que l'abaissement cette tension superficielle engendre un effet de diminution de la tension interfaciale solide-liquide. Ainsi, par l'augmentation de la température, un effet d'amélioration du nettoyage doit être possible.

Il est possible de rendre compte du caractère améliorant de la technique de manière macroscopique. En utilisant la méthode mise au point au paragraphe 4.1.3, nous pouvons expérimenter un nettoyage à différentes températures. L'augmentation de la température est une méthode qui ne devrait pas ajouter de particules dans la solution, c'est pourquoi, nous avons travaillé sur une mesure directe de la contamination particulaire présentes dans les solutions à différentes températures.

Nous avons vu (4.1.2.3) que la cavitation par ultrasons est influencée par la fréquence et la puissance mais aussi par la hausse de la température en augmentant la pression saturante de l'eau. Après avoir détaillé le mode opératoire de la conduite des expériences avec la température, nous avons travaillé sans ultrasons et avec ultrasons pour bien différencier les effets.

4.2.2. Mode opératoire

Le matériel utilisé pour les expériences de mesure de la contamination particulaire sous l'influence de la température est le même que celui mis en œuvre pour la mise au point de la méthode de mesure. Le mode opératoire consiste à préchauffer l'eau du contre bac en pyrex à la température souhaitée dans le réacteur Cup Horn. L'échantillon de pièce est ajouté au moment où les ultrasons sont mis en fonctionnement. Après 10 min, dans le Cup Horn, un prélèvement de solution est réalisé, il est dilué dans un bécher. Le contenu de ce bécher est ensuite analysé par le μ LPC. Les expériences sont menées dans une gamme de température allant de 20 à 75°C.

4.2.3. Mesure du nombre de particules décollées sans application des ultrasons

La Figure 4-11 montre l'effet de la température seule (sans onde ultra sonore) sur la quantité de particules de la solution dans laquelle a été placé chacun des deux matériaux. Il apparaît que l'augmentation de la température accroît le nombre de particules enlevées de la surface.

Pour le substrat de céramique, il semble que l'augmentation de température ait un effet bénéfique sur le retrait particulaire, environ 20 fois plus de particules étant retirées par rapport à la température ambiante. Par contre cet effet semble s'atténuer aux alentours de 60°C.

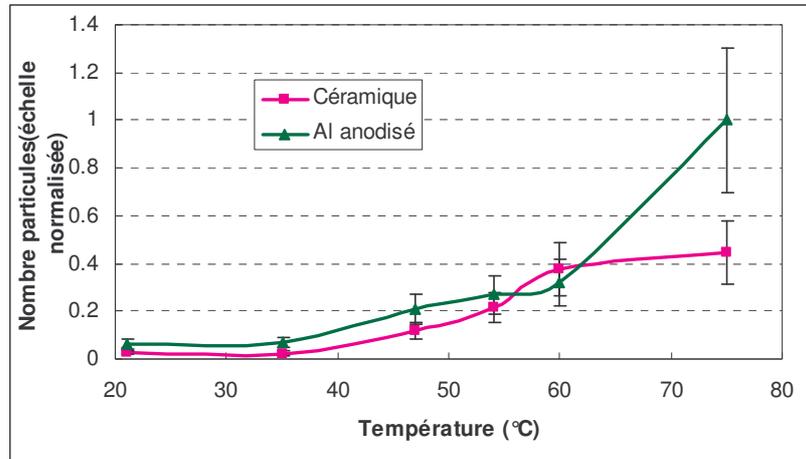


Figure 4-11 : Effet de la température sur le nombre de particules normalisée mesuré sur les deux matériaux sans application d'ultrasons.

Pour le substrat d'aluminium anodisé, on constate également une forte augmentation du nombre de particules décollées. Cette augmentation peut résulter du changement de texture de la surface comme semble l'indiquer l'augmentation de type exponentielle observable entre 60 et 75°C. En effet, l'aluminium anodisé résulte d'un traitement de surface d'aluminium nu (chapitre 2), ce traitement se terminant par un colmatage des pores à l'eau bouillante. Si le traitement est trop long, la couche de colmatage devient friable et il apparaît une pellicule de poudre de bohémite [Safrany,

2001]. Bien que 75°C ne soit pas la température de l'eau bouillante, le phénomène de poudrage peut s'amorcer et former ainsi des particules liées à une transformation du matériau.

Le nombre maximum de particules retirées sur les substrats à l'eau chaude est d'environ $0,1 \cdot 10^6 \text{ .cm}^{-2}$. Cette valeur est faible compte tenu des expériences précédentes avec des ultrasons où l'on atteint des valeurs de $10 \cdot 10^6 \text{ particules.cm}^{-2}$. Il s'agit donc maintenant de mettre les effets de température et des ultrasons ensemble pour améliorer le nettoyage. Nous avons donc souhaité évaluer l'effet d'une action combinée de la température et des ultrasons sur le nettoyage.

4.2.4. Mesure du nombre de particules décollées avec ultrasons

L'ajout d'ondes ultra sonores est réalisé dans les conditions préalablement définies ; c'est-à-dire une fréquence de 80 kHz avec 10 min d'application mais des puissances différentes selon les substrats (30 W.L^{-1} pour la céramique et 15 W.L^{-1} pour l'aluminium anodisé).

L'exploitation est assez difficile pour le substrat de céramique, la Figure 4-12 représentant les points mesurés.

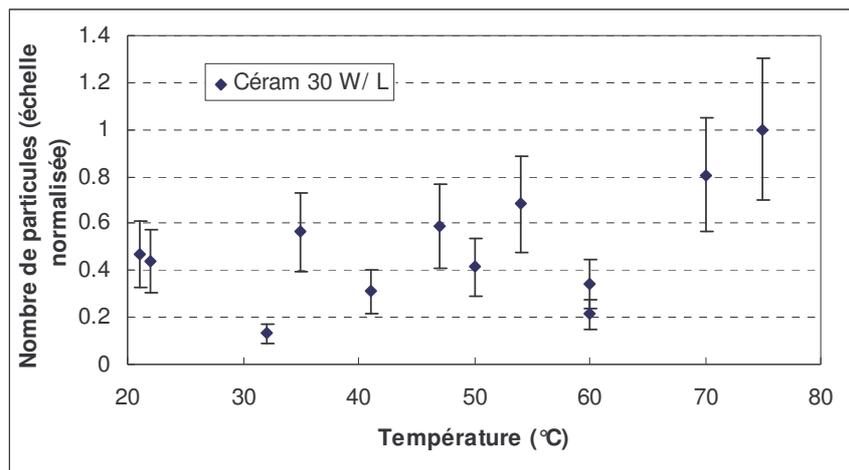


Figure 4-12 : Nombre de particules normalisé mesuré sur le substrat de céramique en fonction de la température.

Contrairement aux expériences réalisées sans ultrasons, l'effet de la température est très peu remarquable sur le substrat de céramique. En effet, il y a peu de différences entre des températures de 20°C et de 60°C, la valeur moyenne du nombre de particules retirées étant d'environ $7 \cdot 10^6 \text{ .cm}^{-2}$ (soit 0,5 sur la Figure 4-12). Il est probable que la présence d'ultrasons engendre une compétition entre une amélioration de nettoyage par la température et une perte d'efficacité de la cavitation due à la réduction de la force d'implosion des bulles.

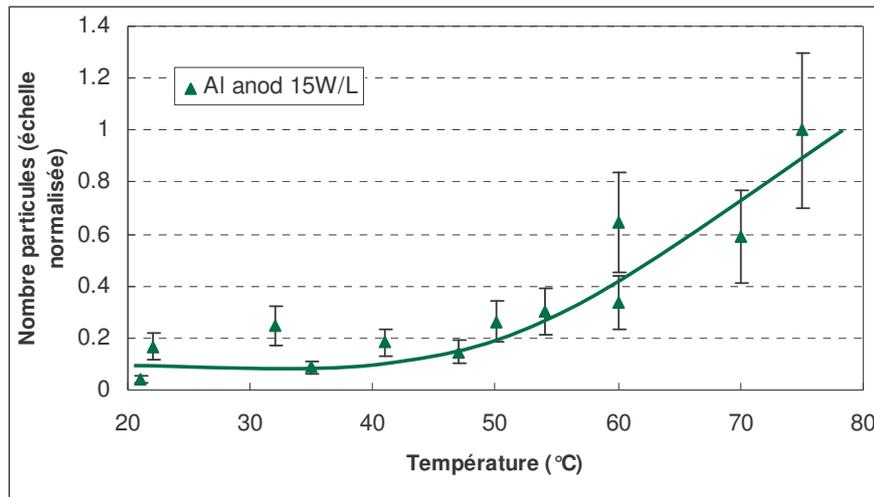


Figure 4-13 : Mesure particulaire normalisée sur le substrat d'aluminium anodisé en fonction de la température.

Pour l'aluminium anodisé, jusqu'à 50°C, la température ne provoque pas d'amélioration du retrait. Après cette température, le nombre de particules augmente progressivement. Au vue du changement physique de la pièce (plus terne) avec la température, ce phénomène correspond à l'effet déjà discuté au paragraphe précédent, c'est-à-dire, à la création de particules de bohémite due au début de l'altération de la couche de la surface anodisée.

Au chapitre 1, nous avons discuté de ce que l'augmentation de la température de 20 à 80°C permettait d'abaisser de 15% la tension superficielle de l'eau et que, de ce fait, l'adhésion entre les particules résiduelles et le substrat pouvait diminuer. Une toute autre conclusion est déduite de nos expériences.

L'augmentation de la température a un effet peu bénéfique sur le nettoyage des substrats de céramique et d'aluminium anodisé. Plus encore, la détérioration de la surface de l'aluminium anodisé permet d'annoncer que le nettoyage dans un bain chaud n'est pas à concevoir.

Une autre piste déjà discutée au chapitre 3 sur la mesure des forces d'adhésion est l'utilisation de solutions à différents pH. Cette méthode peut jouer sur trois plans : soit pour faire varier la force ionique du milieu, soit pour changer les potentiels de surface soit enfin pour graver les surfaces.

4.3. Amélioration du retrait particulaire par variation du pH de la solution

Deux effets peuvent agir pour améliorer le retrait d'une particule sur un substrat dans une solution de pH. Ils sont complémentaires et ne devraient pas interférer. Nous avons déjà vu que le pH des solutions joue sur la variation du potentiel des surfaces. Si les potentiels de surfaces de la particule et du substrat sont identiques, il y a alors répulsion, le retrait particulaire est facilité. Enfin, sous certains pH, les matériaux peuvent se retrouver gravé ce qui peut aider au retrait en éloignant la

particule du substrat. En l'occurrence, l'alumine est un matériau résistant plus ou moins aux variations de pH, le diagramme potentiel-pH permettant de prévoir les domaines d'existence de chaque espèce. Dans notre cas, nous avons étudié l'effet de variations de pH sur le retrait des particules résiduelles par mesure avec le compteur de particules dans les liquides.

4.3.1. Stabilité chimique de l'aluminium en fonction du pH des solutions

Le diagramme de Pourbaix est une construction qui représente tous les potentiels d'espèces en fonction du pH. Son élaboration aide à définir les propriétés oxydo-réductrices d'une molécule, entre autres ses affinités à la corrosion et donc par extension, la capacité d'un matériau composé d'un ensemble de ces molécules à réagir ou non aux variations de pH des solutions.

Sa construction repose sur l'expression des conditions d'équilibre des espèces. Par exemple, le précipité de l'espèce : A_xB_y conduit lors de sa mise en solution à l'équation :



et son produit de solubilité est :

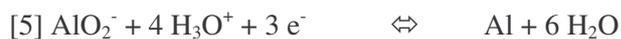
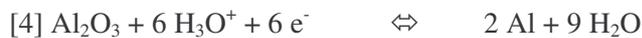
$$K_s = [A^{a+}]^x [B^{b-}]^y \quad \text{et} \quad pK_s = -\log K_s$$

En ce qui concerne l'alumine, il existe en fonction de sa forme cristallographique plusieurs valeurs de produits de solubilité [Pourbaix, 1974]. Dans le cas de nos substrats, la bohémite est la structure de l'aluminium anodisé et le corindon celle de la céramique (Tableau 4-3).

Nom	Formule	pKs acide	pKs basique
Bohémite	$\gamma Al_2O_3, H_2O$	34,02	12,32
Corindon	αAl_2O_3	33,45	11,76

Tableau 4-3 : Produit de solubilité des différentes alumines [Pourbaix, 1956]

Les équations bilan correspondants à toutes les espèces stables sur le domaine des pH sont :



Les domaines de prédominance des espèces sont les suivants :

- Al^{3+}/Al_2O_3 : $[Al^{3+}] [OH^-]^3 = K_{s1}$ et avec $Ke = [H_3O^+] [OH^-] = 10^{-14}$ donc

$$pH_1 = -\log \left(\sqrt[3]{\frac{Ke^3 [Al^{3+}]}{K_{s1}}} \right)$$

- AlO_2^-/Al_2O_3 : $[AlO_2^-][H_3O^+] = K_{s2}$ donc $pH_2 = -\log \left(\frac{K_{s2}}{[AlO_2^-]} \right)$

Après calcul, il devient que la stabilité thermodynamique de l'oxyde d'aluminium se situe aux alentours du pH 5,4. Plus précisément, le domaine de passivation se s'étend de pH 4,7 à 6,3 pour la bohémite à une concentration de 10^{-6} mol.L⁻¹ et celui du corindon de 4,9 à 5,8 (Figure 4-14) à la même concentration.

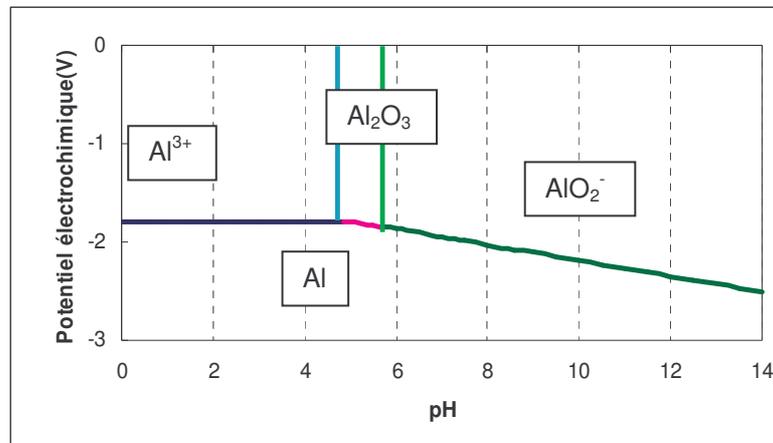


Figure 4-14 : Diagramme de Pourbaix de l'aluminium $[Al^{3+}] = 10^{-6}$ mol.L⁻¹ avec passivation en corindon.

Thermodynamiquement parlant, l'ajout d'acide ou de base à l'eau désionisée (pH ~ 6) provoque une consommation de l'alumine. Mais il est connu que l'alumine (corindon) est assez inerte face aux solutions pH diluées. Néanmoins, le caractère de couche (40 μ m) de l'anodisation de l'aluminium peut être moins inerte face aux acides et aux bases.

Ainsi, il est possible d'imaginer que dans une solution de pH adéquate, les particules résiduelles qui, rappelons-le, sont constitués de résidus de surface soient partiellement dissoutes et bien que la rugosité du substrat puisse augmenter, que la contamination particulaire soit réduite. Dans une autre mesure, la consommation d'une épaisseur même faible de matériau entraîne une augmentation de la distance entre la particule et le substrat. Les forces d'adhésion deviennent très faibles et le retrait peut être facilité.

4.3.2. Gravure des substrats par des solutions de pH variable

Les forces attractives de van der Waals sont prédominantes à courte distance, néanmoins, si une particule en contact avec une surface réussit à s'éloigner même de quelques nanomètres, les forces répulsives peuvent devenir dominantes et la particule se retrouver en solution et y rester. C'est pourquoi, le nettoyage effectif d'une surface passe parfois par la gravure d'une faible épaisseur de substrat afin de mettre de l'espace entre la particule et le substrat. Cette méthodologie est fréquemment utilisée en microélectronique pour le nettoyage des tranches de silicium [Qin, 2003]. En effet, le mélange SC1 (Standard Clean 1) [Itano, 1993] composé d'ammoniaque, d'eau oxygénée et d'eau à 70°C, permet la gravure de l'oxyde natif du silicium et le retrait des particules tout en ré-oxydant la surface par l'action de l'eau oxygénée.

Ces actions sur le substrat de silicium permettent d’imaginer que le retrait particulaire avec des solutions de pH extrêmes doit être plus efficace que dans de l’eau.

4.3.3. Détermination des efficacités de retrait suivant le pH des solutions

Compte tenu des informations liées au milieu microélectronique, nous avons souhaité déterminer l’impact que pourrait avoir le paramètre pH sur l’efficacité de retrait sur nos substrats d’alumine. Les expériences sont réalisées avec des échantillons de céramique et d’aluminium anodisé préalablement nettoyés selon le mode opératoire industriel (nettoyage primaire). Les coupons de substrats sont plongés dans les solutions de différents pH. Les solutions acides sont préparées à partir de solutions d’acides chlorhydrique (37%) et nitrique (67%) concentrées très purs, quant aux solutions basiques, elles proviennent d’une solution d’ammoniaque (29%) et de pastilles de soude. Deux modes d’agitation sont utilisés, aucune agitation (échantillon reposé 10 min dans la solution) et un mélange par ultrasons (2 min à 40 kHz et 15 W.L⁻¹). Les échantillons sont ensuite rincés abondamment à l’eau ultra propre puis le nombre de particules résiduelles est mesuré par la technique présentée précédemment (paragraphe 4.1.3.3).

L’utilisation de deux acides et deux bases différentes ne joue pas de rôle sur le retrait de particules (Figure 4-15), les deux courbes suivent rigoureusement le même parcours en fonction de la valeur du pH.

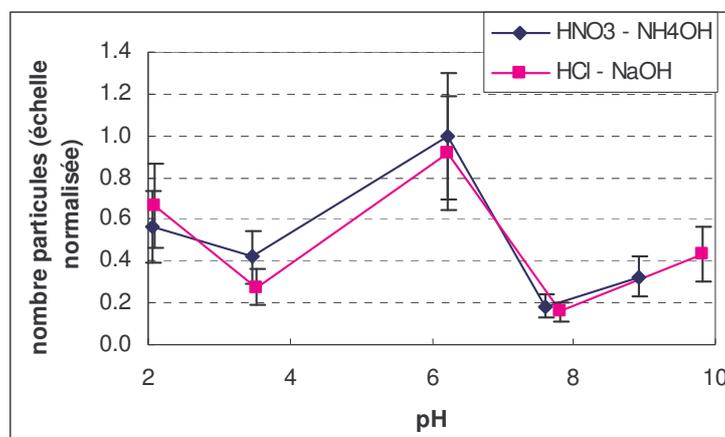


Figure 4-15 : Mesure du nombre de particules normalisé sur les échantillons de céramique nettoyés avec des solutions de pH différentes, en fonction de la nature de l’acide et de la base utilisée.

L’utilisation des ultrasons ou le maintien au repos des échantillons a une incidence sur le nombre de particules retirées sur le substrat. Dix minutes au repos sont moins efficaces que l’utilisation des ondes ultra sonores. Cependant, il reste que les formes des courbes en fonction de l’agitation sont identiques. Le rapport entre particules retirées au repos et avec ultrasons est de 4,5 sur le substrat de céramique et d’environ 3,5 avec l’aluminium anodisé (Figure 4-16). Le retrait de particules est plus rapide et plus efficace couplée avec une solution avec des ultrasons que laissée au repos.

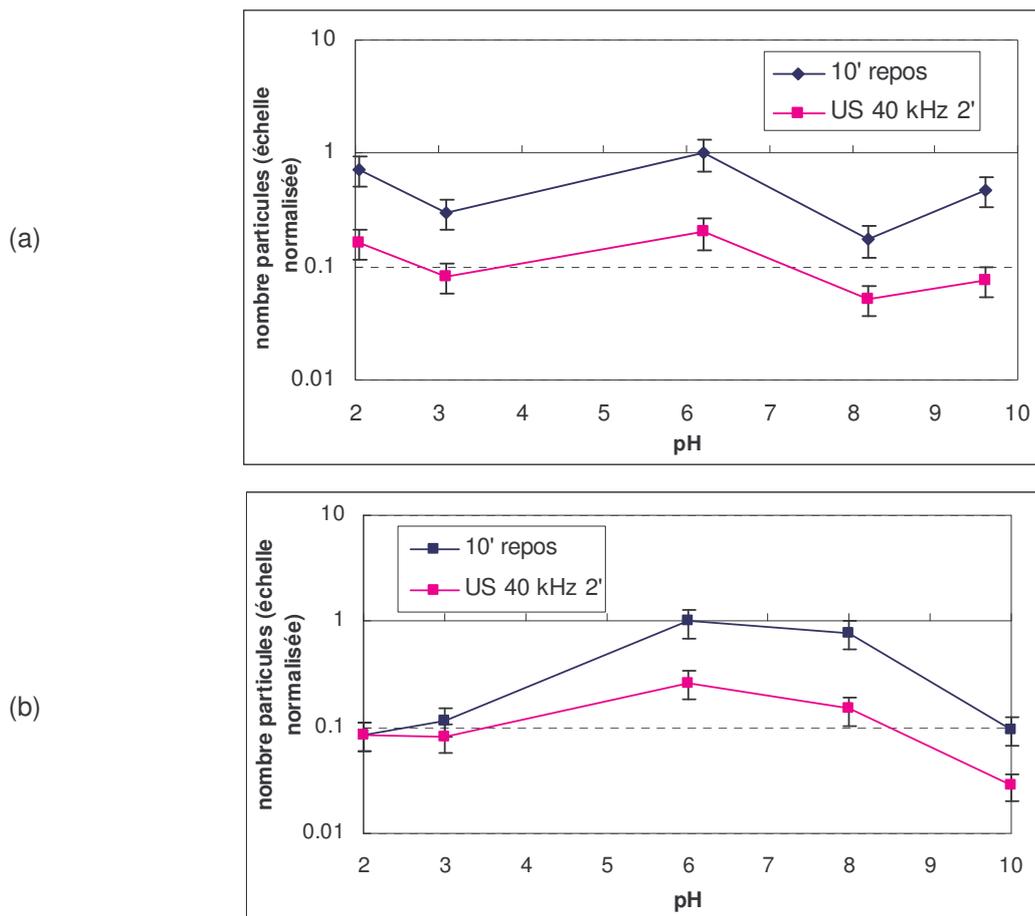


Figure 4-16: Mesure du nombre de particules normalisé sur les échantillons de céramique (a) et d'aluminium anodisé (b) suivant la solution nettoyante à pH donné en fonction de l'agitation (10 min au repos et avec ultrasons 40 kHz pendant 2 min).

Pour les deux substrats, la Figure 4-15 et la Figure 4-16 montrent que le minimum d'efficacité du retrait particulaire est le pH de l'eau ultra propre, pH d'environ 6,2. Aux chapitres 2 et 3, nous avons calculé et mesuré que le maximum d'adhésion entre une particule et un substrat se situait au pH de l'eau. Ainsi, l'eau est bien la solution la moins favorable pour le retrait particulaire.

Par ailleurs, aux 2 chapitres précédents, nous avons calculé et mesuré des adhésions très faibles aux pH extrêmes. Alors que les expériences plus macroscopiques de mesure de la quantité de particules sur les surfaces des échantillons, réalisées ici, montrent une augmentation du nombre de particules aux solutions de pH 2 et 10. Effectivement, les pH extrêmes semblent nuire au retrait de particules pour le substrat de céramique. En effet, bien que les pH extrêmes doivent avoir une action bénéfique, ce substrat peut être endommagé par le caractère corrosif des solutions.

Quant au substrat d'aluminium anodisé, à première vue, il ne semble pas souffrir des pH extrêmes, le nombre de particules retirées est maximum. Nous pouvons supposer que des particules sont dissoutes entraînant un effectif retrait particulaire. Lors de l'analyse de deux solutions résultant de deux échantillons de substrat d'aluminium anodisé nettoyés à l'EDI et au pH 2 dans les mêmes conditions d'ultrasons (80 kHz, 15 W.L⁻¹ pendant 10 min), nous trouvons des concentrations, respectivement de 13 et 134 ppb. Il semble donc que dans une solution de pH extrême, la dissolution

des particules résiduelles est réelle mais pour atteindre des concentrations si élevées, le substrat doit être également dissous. Cette hypothèse est appuyée par l'observation à l'œil du substrat qui après avoir séjourné dans une solution acide ou base aux pH élevés présente un changement d'aspect, il est plus mat qu'avant l'expérience. Malheureusement, le changement d'aspect de la surface entraîne une incapacité d'utilisation de ces solutions à pH extrêmes dans l'industrie.

Le meilleur pH pour nettoyer l'aluminium anodisé (minimum de particules retirées lors de la mesure, Figure 4-16) est le pH 4 alors que pour la céramique, la solution optimum est pH 8. Le compromis pour utiliser les solutions pH pour améliorer le nettoyage est semble-il selon ces expériences, des solutions de pH "doux".

Les mesures de force par AFM et les mesures par comptage de particules sont difficilement comparables et les conclusions peuvent être faussées en ne prenant en compte qu'une des deux méthodes. En effet, dans une solution à pH extrême (pH 2 ou pH 10), les mesures sur le substrat de céramique par μ LPC recensent un grand nombre de particules sur le substrat. Dans les mêmes conditions, les mesures de force par AFM donnent une adhésion minimale. La gravure du substrat par solution pH par conséquent la génération de particules par dégradation du matériau, est sans doute l'explication à ces résultats contradictoires.

Néanmoins, l'utilisation de solutions à pH de l'eau montre pour les deux méthodes que l'adhésion est maximum et que le retrait de particules est minimum et donc que l'eau seule n'est pas efficace. De même pour une solution avec un pH modéré (pH 4 ou pH 8), l'efficacité semble acquise pour les deux méthodes, la valeur de force d'adhésion est faible et le retrait particulaire est maximum. Les deux techniques sont complémentaires.

Le retrait d'une particule sur un substrat est rendu possible par une force contraire aux forces d'adhésion. L'utilisation des ultrasons permet un retrait effectif s'ils sont utilisés dans les bonnes conditions. Si les paramètres de fréquence et de puissance ne sont pas optimisés, les ultrasons génèrent une cavitation trop énergétique et entraîne un endommagement de la surface à nettoyer. C'est pourquoi, il est souvent préférable d'utiliser un moyen d'abaisser les forces d'adhésion et une agitation.

Le moyen d'agir sur les forces d'adhésion est l'abaissement de la tension de surface, en ajoutant des molécules de tensioactifs.

4.4. Utilisation de tensioactifs

La définition des molécules tensioactives, dans un bain d'eau, est reconnue pour l'abaissement de la tension superficielle de l'eau, ces molécules sont donc très utiles pour le retrait de particules sur un substrat.

4.4.1. Généralités

Les tensioactifs ou surfactants (SURface ACTIVE AgeNT) sont des molécules comportant deux parties de polarités différentes, une partie polaire, hydrophile, présentant une affinité pour l'eau et une partie non polaire, hydrophobe. Elles sont aussi appelées molécules amphiphiles pour *amphi* de "double" et *philos* de "affinité". La représentation de ces molécules est souvent donnée avec une "tête" hydrophile et une "queue" hydrophobe (Figure 4-17).

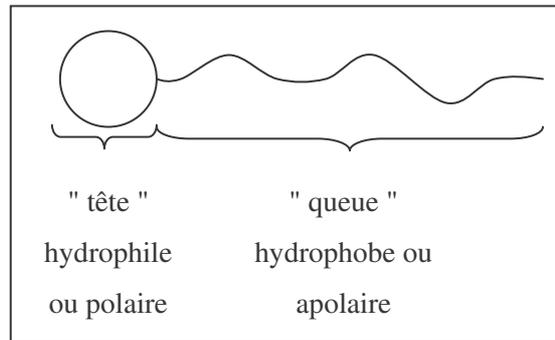


Figure 4-17 : Représentation schématique d'une molécule de surfactant.

Les tensioactifs existent depuis plus d'un millénaire, les premières molécules connues sont les savons, fabriqués à base de soude et d'acides gras (huile et graisse). Aujourd'hui, les surfactants sont obtenus par synthèse [Salager, 2002]. Leur principale action est la détergence, c'est-à-dire la capacité à enlever des salissures.

4.4.1.1. Propriétés des tensioactifs

Les deux propriétés essentielles des tensioactifs sont l'adsorption aux interfaces qui provoque une diminution des tensions interfaciales et l'auto-agrégation en solution ou micellisation.

Les molécules de tensioactifs ont tendance à s'orienter et à se concentrer aux interfaces, de façon à accroître les interactions attractives [Larpen, 1995]. Ce phénomène d'adsorption apparaît aux interfaces : liquide/liquide, liquide/solide, liquide/gaz. Cette adsorption de tensioactif provoque une diminution de la tension interfaciale et fonction de la concentration de tensioactif et donc de l'aire occupée par le tensioactif à l'interface. Lorsque la surface est saturée, la tension aux interfaces est minimum. La dispersion de ces molécules est favorisée puisque l'énergie nécessaire à l'augmentation de l'aire de l'interface est d'autant plus faible que la tension interfaciale est faible. Ce concept s'applique aussi bien aux dispersions liquide/liquide (émulsion), que solide/liquide (suspension) et air/liquide (mousse).

Un tensioactif en solution aqueuse s'adsorbe préférentiellement aux interfaces eau/air et eau/solide. A partir d'une certaine concentration, l'interface est saturée (formation d'une monocouche). Au-delà de cette concentration, les molécules de tensioactifs en excès s'auto-associent en solution pour former des agrégats, appelés micelles (Figure 4-18).

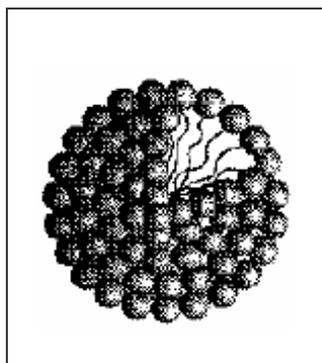


Figure 4-18 : Micelle de tensioactif.

La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-agrège sous forme de micelles en solution aqueuse, est appelée : concentration micellaire critique, CMC.

C'est à partir de la CMC qu'est obtenue la plus faible tension aux interfaces et par conséquent le meilleur mouillage et la meilleure adsorption.

4.4.1.2. Les différents tensioactifs

Les surfactants sont classés selon la nature de leurs têtes polaires. On distingue les tensioactifs ioniques (anionique, cationiques, zwitterionique ou amphotère) et les non ioniques [Larpen, 1995]. Les tensioactifs anioniques comportent un groupement ionique chargé négativement en solution aqueuse : carboxylate, sulfate, sulfonate ou phosphate. Les tensioactifs cationiques comportent un groupement ionique chargé positivement dans l'eau : sels d'ammonium quaternaire. Les tensioactifs amphotériques comportent deux groupements, l'un cationique (majoritaire en pH acide) et l'autre anionique (prédominant en pH basique), qui se neutralisent à son pH isoélectrique.

Les tensioactifs non ioniques comportent des groupes fonctionnels non chargés qui apportent l'hydrophilie (alcool, éther, ester, amide) parce que contenant des hétéro-atomes tels que l'azote ou l'oxygène. En raison de la faible hydrophilie de ces fonctions, ces tensioactifs sont le plus souvent polyfonctionnels : polyéthers ou polyols.

La queue hydrophobe, quant à elle, contient une chaîne carbonée linéaire ou réticulée, en général, de 8 à 25 atomes de carbone.

On conçoit, compte tenu de ces différentes familles et propriétés, qu'il existe à disposition un grand nombre de molécules tensioactives différentes, toutes les combinaisons de couplage entre tête polaire et chaîne hydrophobe sont possibles et synthétisables. L'objectif de ce travail ne sera donc pas d'identifier une formulation idéale mais de sélectionner, parmi les molécules préexistantes et disponibles commercialement, une fonctionnalité offrant des gains quantifiables.

4.4.1.3. Abaissement de la tension superficielle

L'adsorption des molécules à l'interface dépend du liquide, de la surface solide et du surfactant. Il n'existe pas qu'un seul mécanisme expliquant l'adsorption d'une molécule amphiphile

sur une surface suivant si le tensioactif est ionique ou non ionique [Cases, 2002]. Les différences entre tensioactifs ioniques et non ioniques proviennent de la présence ou non d'ions en solution. Dans le cas des surfactants non ioniques, l'expression du potentiel chimique est simplifiée du fait qu'il n'y a pas d'ion pour créer une double couche électronique.

L'expression de l'enthalpie libre (dG) d'un système peut s'écrire (paragraphe 1.1.1) :

$$dG = -SdT + VdP + \gamma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i$$

Avec γ , la tension superficielle ; μ_i , le potentiel chimique de l'espèce i . Les espèces " i " sont l'eau et le(s) tensioactif(s) présents en solution.

A pression et température constantes, cette expression devient l'Équation 4-1 appelée aussi l'énergie totale de Gibbs :

Équation 4-1

$$G = \gamma d\Sigma + \sum_i \mu_i dn_i$$

Et l'excès d'énergie est l'excès d'énergie de Gibbs s'écrit :

$$G^E = -\gamma \Sigma + \sum_i \mu_i n_i^E$$

En dérivant, on obtient :

$$dG^E = \gamma d\Sigma + \Sigma d\gamma + \sum_i \mu_i dn_i^E + \sum_i n_i^E d\mu_i$$

Avec l'Équation 4-1, l'expression de la tension superficielle devient :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i$$

Où Γ_i est l'excès de concentration de surface de l'espèce i :

$$\Gamma_i = \frac{n_i^E}{\Sigma}$$

Or le potentiel chimique peut s'écrire :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$$

Si l'on considère l'activité a_i comme la concentration en espèce i C_i , alors :

$$d\gamma = -\sum_i \Gamma_i RT d \ln C_i$$

Par convention, la valeur de l'excès de concentration en surface (Γ) pour les surfactants est positive. De plus, si on augmente la concentration en surfactant dans la solution, $d\gamma$ est négatif, la tension de surface est donc abaissée.

Ainsi, tous les tensioactifs en solution ont la faculté de baisser la tension superficielle des liquides et des solides en accord avec l'équation d'adsorption de Gibbs à température et pression constantes.

La Figure 4-19 montre la tension superficielle de la solution de tensioactif en fonction de la concentration de trois surfactants bien connus dans la littérature : le sodium dodecyl sulfate (SDS,

anionique), le cetyl trimethyl ammonium bromure, (CTAB, cationique) et le Triton X100 (tensioactif non ionique).

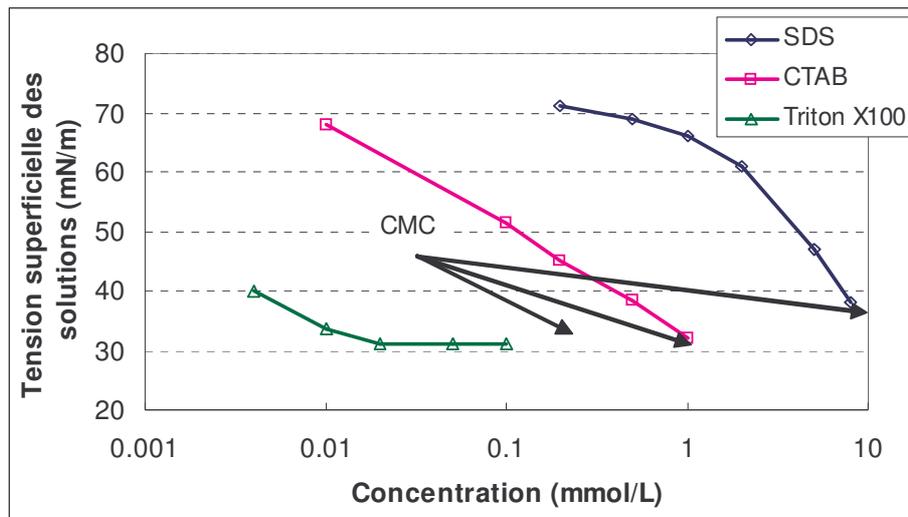


Figure 4-19 : Tension superficielle de solutions de trois tensioactifs en fonction de leur concentration, le sodium dodecyl sulfate (SDS), le cetyl trimethyl ammonium bromure (CTAB) et le Triton X100, d'après [Kralchevsky, 2002], [Svitova, 2003] et [Guitian, 1996].

La tension de surface de l'eau étant de $72 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ à 25°C , l'ajout des tensioactifs aux alentours de leur CMC donne une nouvelle tension superficielle d'environ $32 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ (38 pour le SDS, 32 pour le CTAB et 31 pour le Triton X100). Cette valeur n'évolue plus au dessus de la concentration micellaire critique.

4.4.1.4. Mélange de tensioactifs

Dans les mélanges non ionique/ionique, les tensioactifs sont dans un premier temps, adsorbés séparément. Puis le tensioactif non ionique est fortement adsorbé dans la région de présence du surfactant ionique. Cela est attribué au fait que la formation de moitié de micelles de tensioactif ionique crée des sites hydrophobiques permettant l'adsorption du surfactant non ionique. La densité d'adsorption des tensioactifs dépend de la composition du mélange. La microstructure des micelles est différente dans les mélanges de tensioactifs : les molécules du tensioactif non ionique s'intercalent entre les molécules du tensioactif ionique, ce qui diminue les répulsions électrostatiques entre les têtes chargées de ce dernier [Wang, 1999]. Ce phénomène augmente la densité d'adsorption du tensioactif ionique et donc multiplie son action.

4.4.1.5. Influence de la concentration en tensioactifs sur le potentiel de surface

Rappelons que le potentiel de surface est le seul paramètre qui peut être varié dans l'équation de l'adhésion. L'adsorption de molécules tensioactives ioniques sur un substrat fait varier le potentiel de surface. Ainsi, dans une solution de tensioactif ionique en fonction du pH, une surface possède un point isoélectrique (PIE) suivant la concentration en tensioactifs. Avec un tensioactif anionique, le PIE

est plus faible et inversement avec tensioactif cationique, le PIE est plus élevé. Ainsi le potentiel du substrat en solution peut varier sans changer le pH [Premachaudran, 1994], (cf. Figure 4-20).

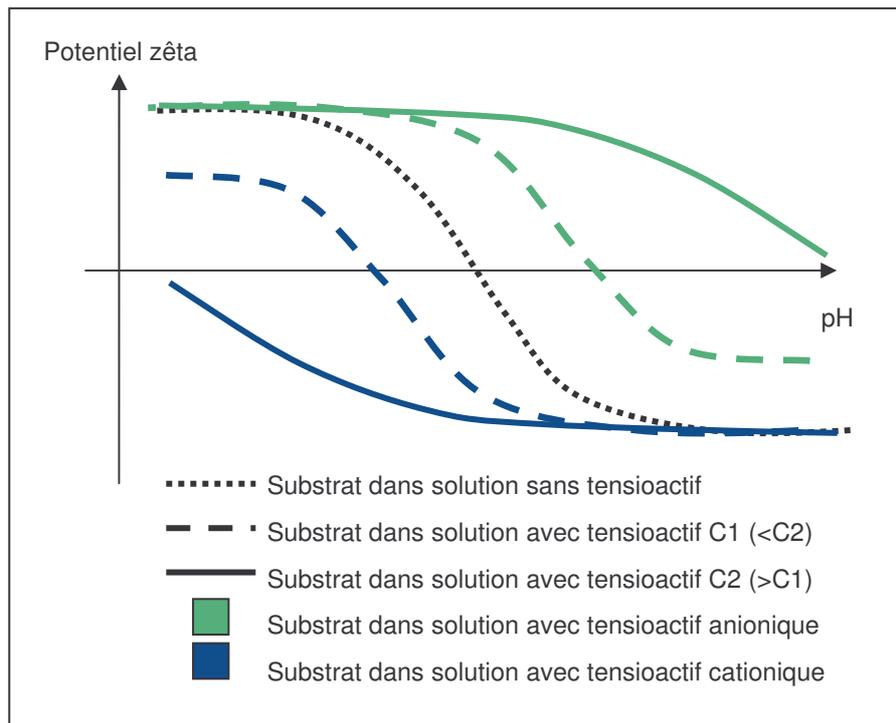


Figure 4-20 : Variation du potentiel zêta d'un substrat en fonction du pH, de la présence de tensioactifs cationique et anionique et de la concentration en tensioactif (C1 et C2).

La possibilité de variation du potentiel de surface des substrats et des particules par addition de surfactants est intéressante pour prédire l'adhésion. Rappelons que deux surfaces de même potentiel ont tendance à se repousser. Mais il est nécessaire de connaître les valeurs de potentiel pour chaque solution et à chaque concentration. Si la concentration est très supérieure au taux de recouvrement des surfaces (très supérieure à la CMC), alors les surfaces présentes en solution n'ont plus que des potentiels identiques. La contribution électrostatique ne peut être que répulsive.

Au vue de la quantité de choix qui s'offre à nous pour l'utilisation d'un tensioactif pour nettoyer nos substrats, il faut déterminer quel type de molécules sont les plus appropriées à notre application.

4.4.2. Les tensioactifs et leur action sur les substrats de l'étude

Pour bien choisir un tensioactif, il faut d'abord connaître : les substrats à nettoyer et les contaminations à retirer [Cases, 2002] ; cette étude de caractérisation a déjà été présentée au chapitre 2.

4.4.2.1. Influence du caractère polaire des substrats

Sur une surface hydrophobe tel que le Téflon[®], c'est la chaîne carbonée d'un surfactant qui s'adsorbe ; à l'inverse sur une surface hydrophile c'est la tête polaire qui se lie à la surface. La queue hydrophobe fait alors face à l'eau, ainsi, une autre molécule de tensioactif se place tête bêche à côté de sa voisine. Il se forme alors une bi-couche de tensioactif [Rudzinski, 1985], [Cases, 1991].

La céramique et l'aluminium anodisé ont des angles de contact avec l'eau inférieurs à 90°, ces surfaces sont hydrophiles.

L'adsorption des tensioactifs nonioniques est forte sur des surfaces hydrophobes, en effet, il y a de fortes interactions hydrophobes (énergie de 2 à 12 $k_B T$). Néanmoins, elle est faible sur les surfaces hydrophiles. Les tensioactifs non ioniques ne présentent pas ou seulement une très faible adsorption sur l'alumine. En effet, ce type de surfactant ne peut pas déplacer suffisamment de molécules d'eau pour s'adsorber sur la surface très hydratée de l'alumine. Cependant, selon le mécanisme décrit au paragraphe 4.4.1.4, leur adsorption devient significative lorsqu'ils sont associés à un tensioactif ionique [Wang, 1999], [Palla, 2002].

4.4.2.2. Influence du potentiel de surface des substrats

La littérature indique que pour une surface d'alumine de PIE aux alentours de 9, le tensioactif qui s'adsorbe le mieux est un surfactant anionique [Partyka, 1989], [Nagashima, 1999] et [Nagashima, 2001]. Le potentiel zêta et le caractère hydrophile ou hydrophobe des substrats sont les deux points à connaître [Cases, 2002]. L'étude des potentiels de surface a montré qu'au pH de l'eau (EDI) d'environ 6, la charge du substrat de céramique est négative (PIE = 5) et celle de l'aluminium anodisé est positive (PIE = 9). Ceci implique qu'un surfactant cationique s'adsorbe bien à la surface de la céramique et qu'un surfactant anionique s'adsorbe mieux sur l'aluminium anodisé.

4.4.2.3. Mécanisme de retrait d'une particule d'un substrat

L'utilisation de tensioactif dans le retrait particulaire est souhaitée pour trois raisons :

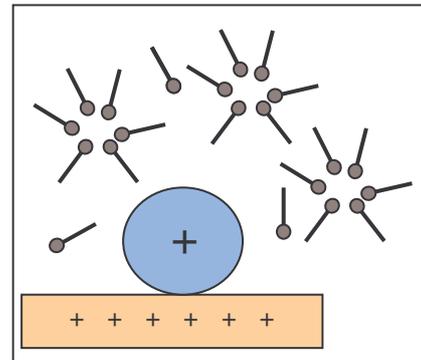
- Mouillage de la surface, en s'adsorbant à l'interface solide/liquide, le tensioactif facilite l'accès de l'eau dans des cavités de la rugosité du substrat que l'eau seule ne pourrait pas atteindre à cause de l'effet de capillarité.
- Détergence, avec une agitation adéquate, le tensioactif est capable de retirer une particule adhérent à une surface.
- Suspension des particules retirées dans la solution en évitant la re-déposition.

Comme pour l'adsorption d'une molécule de tensioactif sur une surface, un unique mécanisme expliquant le retrait de particule sur une surface n'est pas envisageable, tout dépend des caractères hydrophiles ainsi que la charge de surface de la particule et du substrat. La connaissance du comportement du substrat vis-à-vis de l'eau est primordiale pour imaginer quel tensioactif peut s'adsorber et avoir un effet efficace de retrait de particules. Par exemple, un tensioactif anionique

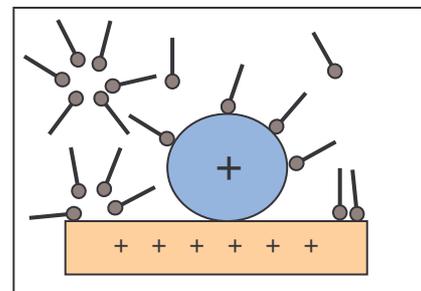
s'adsorbera préférentiellement sur une surface chargée positivement et hydrophile par liaison électrostatique.

Nous pouvons imaginer trois étapes qui peuvent être décrites avec par exemple un substrat positivement chargé et une particule de même signe de charge de surface en contact avec une solution de tensioactif anionique en concentration supérieure à la CMC (cf. Figure 4-21).

Etape 1 : Les micelles de surfactants atteignent les interfaces liquide/ solide du substrat et de la particule liée à ce dernier.



Etape 2 : Les micelles s'ouvrent, les molécules de tensioactifs s'adsorbent sur la particule et le substrat.



Etape 3 : Avec une agitation adéquate, la particule et le substrat sont entourés par les tensioactifs. L'énergie liant la particule et le substrat diminue jusqu'au retrait de la particule. Les interactions entre têtes polaires de la molécule de surfactant du substrat et les queues hydrophobes de surfactant de la particule sont faibles, la particule reste en solution.

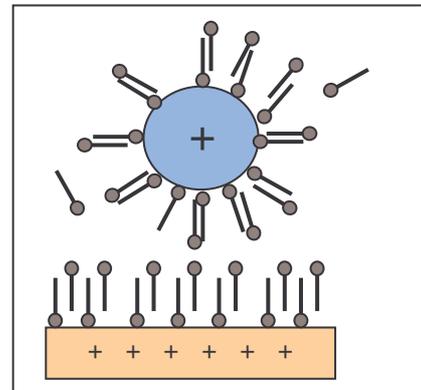


Figure 4-21 : Représentation des trois étapes supposées de retrait d'une particule sur une surface à l'aide d'une solution de tensioactif.

La quantité de tensioactif en solution doit être supérieure à la CMC, en effet si la concentration est trop faible, les molécules ne s'adsorberont pas sur toutes les surfaces disponibles en rendant l'additif inefficace. Au contraire, si la quantité est trop importante, s'agissant de longues molécules organiques, la viscosité de la solution sera augmentée et diminuera l'effet escompté.

4.4.3. Choix des tensioactifs de l'étude

Cinq tensioactifs ont été utilisés pour les expériences. Trois correspondent aux surfactants identifiés pour améliorer le nettoyage, deux autres tensioactifs commerciaux sont utilisés par la société 40-30. Ces derniers seront identifiés sous les symboles A et B et leurs compositions sont des mélanges de tensioactifs anioniques et non ioniques.

Il s'agit de cibler quels tensioactifs sont les plus adéquats au retrait particulaire, de les caractériser pour éviter une contamination supplémentaire (en métaux ou en ions) et de mesurer l'efficacité de chaque additif sur les substrats de l'étude.

Le calcul de la concentration $[C]$ (en mol.L^{-1}) nécessaire de tensioactif peut être évalué ainsi :

$$[C] = \frac{2 S_1}{N S_2}$$

Avec N , le nombre d'Avogadro,

S_2 : Surface couverte par une molécule de tensioactif et

S_1 : Surface à couvrir par les molécules de tensioactifs

La surface couverte par une molécule de tensioactif est évaluée avec la micelle de la molécule de SDS qui couvre $0,5 \text{ nm}^2$ et qui contient environ 80 molécules [Kelkar, 1991], soit $S_2 \sim 10^{-20} \text{ m}^2$. La surface à couvrir par les molécules de tensioactifs comprend la surface des particules retirées, des particules contenu dans la solution de surfactant (contamination particulaire, cf. paragraphe suivant), la surface de l'échantillon de substrat et la surface du récipient. Il s'avère après calcul que la majorité de cette surface totale provient de la surface du récipient, soit $S_1 \sim 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ m}^2$. Compte tenu du caractère hydrophile des particules à retirer et du récipient (pyrex), la surface totale doit être doublée pour obtenir une couverture de double couche des tensioactifs. Le résultat de ce calcul donne $[C] \sim 8 \cdot 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, soit une concentration plus de 1000 fois inférieure à la valeur de la CMC du SDS. Pourtant, il est préconisé par les fournisseurs de tensioactifs de toujours opérer avec des solutions de concentration supérieure à la CMC. Par ailleurs, la contribution répulsive de forces électrostatiques n'est possible qu'avec une concentration élevée de tensioactifs (paragraphe 4.4.1.5).

La concentration utilisée pour cette étude est donc une solution à 10 fois la CMC du surfactant.

Les trois tensioactifs choisis pour les mesures d'amélioration du nettoyage pour le retrait particulaire sont des molécules de chaque classe. Un tensioactif cationique pour le substrat de céramique, un anionique pour l'aluminium anodisé et un non ionique pour tester la synergie entre les surfactants ioniques et non ionique. Lors du choix de ces molécules, une attention particulière est prise pour que ces molécules soient compatibles avec un usage dans l'industrie de la microélectronique.

Par rapport à ces critères, des molécules de tensioactifs pouvant correspondre sont utilisées. Elles sont largement étudiées dans la littérature : le CTAB (cetyl trimethyl ammonium bromure) et le SDS (sodium dodecyl sulfate) [Paria, 2004]. Malheureusement, ils contiennent tous les deux des

contre ions indésirables dans l'industrie de la microélectronique. En l'occurrence, les ions bromure et sodium ont des effets nuisibles lors de la fabrication des puces électroniques.

C'est pourquoi, les molécules suivantes ont été choisies : le CTAOH (cetyl trimethyl ammonium hydroxide) et le SDTEA (triethanolamine dodecyl sulfate) (Tableau 4-4). Leur CMC est donnée par le fournisseur, ces CMC sont équivalentes aux CMC des molécules CTAB et SDS.

Enfin, le Triton X100 (nonylphénols polyéthoxylés) est le tensioactif non ionique choisi, il est également utilisé dans de nombreuses études [Guitian, 1996], [Rudzinski, 1985], [Yang, 2003].

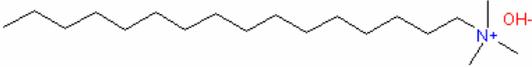
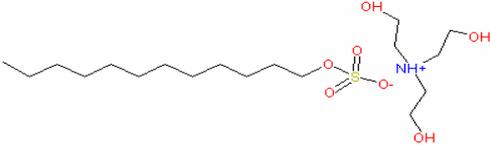
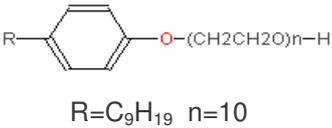
Nom abrégé	Nom développé	Famille	CMC mol.L ⁻¹	Formule
CTAOH	Cetyltrimethyl-ammonium hydroxide	Cationique	1.10 ⁻³	
SDTEA	triethanolamine dodecyl sulfate	Anionique	7-10. 10 ⁻³	
Triton X 100	nonylphénols polyéthoxylés	Non ionique	0,2-0,9. 10 ⁻³	

Tableau 4-4 : Formules chimiques des tensioactifs utilisés dans l'étude.

4.4.4. Analyse des tensioactifs : mesure de la contamination chimique et particulaire

Cinq surfactants sont caractérisés, les deux utilisés par la société 40-30 et les trois spécialement commandés pour l'étude. Ces trois derniers ne sont pas des produits spécifiques à l'industrie microélectronique, ils ne sont pas filtrés mais leur teneur en métaux est spécifié à moins de un ppm. Cette caractérisation est nécessaire afin de connaître quelle contamination l'ajout de ces additifs peut entraîner.

4.4.4.1. Mode opératoire

Les contaminations suivies sont les particules, les métaux, les ions contenus dans les solutions à concentration de 10 fois la concentration micellaire critique.

Les mesures sont réalisées avec des appareils utilisés dans la microélectronique : le compteur μ LPC pour les particules, les métaux par spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et les ions par

chromatographie ionique (CI)*. Des dilutions de 3 pour les analyses AAS, de 100 pour les analyses μLPC et 10^6 pour les analyses en CI sont effectuées à partir des solutions de tensioactifs à 10 CMC.

4.4.4.2. Résultats

Les résultats des analyses sont regroupés dans le Tableau 4-5.

Tensioactif	Nombre de particules 10^6 / mL $>0,2 \mu\text{m}$ ($\pm 10\%$)	Concentration en métaux ppb_w ($\pm 10\%$)					Concentration en ions % ($\pm 10\%$)
		Cr	Fe	Ni	Cu	Al	
CTAOH	26,2	<1	3	3	1	11	/
SDTEA	35,3	2	83	4	1	7	Amine cationique = 0,5
Triton X-100	53,7	<1	2	<1	<1	2	/
A	0,94	32	252	162	702	34	[K+] = 3,4 et [Na+] = 1,5
B	0,22	68	5064	34	38	11876	[Na+] = 3,1

Tableau 4-5 : Analyse des cinq tensioactifs de l'étude à concentration = 10 CMC : contaminations particulière, métallique et ionique.

La caractérisation des tensioactifs est une information quant à la contamination qu'une solution d'additif peut engendrer. Malgré le grand nombre de particules en solution, ce n'est pas une contamination gênante, en effet, les particules de la solution sont entourées de tensioactifs, elles ne devraient pas adhérer à la surface du substrat à nettoyer. Le fait de travailler à 10 CMC permet à priori de garantir que nous nous trouvons effectivement dans ce dernier cas de figure.

La mesure de la contamination ionique révèle, dans tous les cas, uniquement la présence du contre ion du surfactant. Aucun autre ion contaminant n'est représenté, sans doute parce que le contre ion est en quantité très importante par rapport à d'autres ions contaminants, ce qui voile la mesure. La présence de l'ion hydroxyde, pour le CTAOH, n'est pas détectable car la colonne de séparation des ions de chromatographie ionique est elle-même constituée d'ions hydroxydes. Pour le Triton X-100, aucun ion n'est détecté puisqu'il s'agit d'un tensioactif non ionique.

La mesure des métaux est plus révélatrice de contaminations surtout pour les tensioactifs utilisés par l'industriel. La présence de fer, de nickel, de chrome et surtout de cuivre est potentiellement néfaste lorsque ces atomes se retrouvent sur la surface d'une pièce de réacteur.

Ces analyses montrent que les tensioactifs choisis pour l'étude sont peu contaminants pour les pièces de réacteur en métaux et en ions. Par contre, la présence d'une grande quantité de particules peut être s'avérer incompatible si la concentration en tensioactifs n'est pas suffisante. Malgré la faible concentration en particules dans les surfactants commerciaux, la présence d'ions est néfaste pour l'industrie microélectronique et d'importante quantité de métaux permet d'émettre des réserves quant à la poursuite de leur utilisation.

* Détail du fonctionnement des appareils AAS et CI en Annexe 2.

Les tensioactifs étant choisis et analysés, nous souhaitons quantifier le gain en énergie de surface par leur présence dans l'eau. Pour cela, nous avons effectué des mesures d'angles de contact.

4.4.5. Estimation de l'énergie apportée par les tensioactifs

Au chapitre 2, nous avons tenté de quantifier la valeur de la tension interfaciale solide-liquide des substrats. Il s'est avéré après calculs, que le modèle d'Owens et Wendt a atteint ses limites puisque l'adhésion estimée entre les substrats et l'eau, était une valeur négative (-9 mN.m^{-1}).

4.4.5.1. Mesure de l'angle de contact

Les expériences consistent à déposer une goutte d'environ $0,6 \mu\text{L}$ sur la surface avec différents liquides et de voir l'influence de la solution sur le mouillage.

La mesure de l'angle de contact avec l'eau est aisée, par contre, avec une goutte de surfactant, la goutte s'étale rapidement jusqu'à un angle de 0° .

En première observation, les solutions de tensioactifs apportent l'effet escompté, elles font baisser l'angle de contact sur les substrats.

4.4.5.2. Estimation des forces d'adhésion dans les solutions

Les forces d'adhésion selon l'approximation de Derjaguin, sont liées à la tension de surface liquide-solide γ_{SL} qui est donnée par l'équation de Young (Équation 1-1)

Les CMC du SDS et du SDTEA sont équivalentes ainsi que pour les tensioactifs cationiques, CTAB et CTAOH [Données fournisseurs, cf. Annexe 3]. Du fait que ces deux séries de tensioactifs aient les mêmes chaînes moléculaires et que seul varie leur contre ion, nous faisons l'approximation que leur tension de surface est aussi identique. Connaissant la tension superficielle de la solution (paragraphe 4.4.1.3) et la valeur de l'angle de contact (paragraphe précédent) mesurée, nous en déduisons la tension de surface entre le liquide et les substrats dans le Tableau 4-6:

$\gamma_{\text{SL}} \text{ mN.m}^{-1}$	Céramique	Aluminium anodisé
eau	-6	2
$\text{SD}^- (\text{Na}^+ \text{ ou } \text{TEA}^+)$	7	11
$\text{CTA}^+ (\text{Br}^- \text{ ou } \text{OH}^-)$	13	17

Tableau 4-6 : Valeurs des forces calculées des deux substrats à partir de l'équation de Young connaissant les tensions superficielles du liquide, du solide et de l'angle de contact.

La tension interfaciale substrat-eau est la plus faible alors que dans les solutions de tensioactifs, elle est plus élevée. Cette constatation va à l'encontre de ce qui a été prédit. Deux explications peuvent être données.

D'abord, le modèle de détermination de la tension superficielle des substrats peut être discuté, le modèle de Owens et Wendt ne semble pas convenir.

La seconde raison pour laquelle, la mesure de la tension interfaciale substrat-eau n'est pas fiable, est la technique de la mesure d'angle de contact. En effet, cette technique si elle est valable pour des gouttes de liquides déposées sur une surface, elle s'avère inopérante pour des liquides s'étalant complètement sur la surface. L'angle d'un film liquide ne peut pas être mesuré. Ainsi, lorsqu'une goutte de tensioactifs indique un étalement total, l'angle de 0° n'est pas suffisamment représentatif du contact entre le liquide et la surface. La loi d'Young ne peut être utilisée que comme une borne supérieure de mesure de la tension interfaciale solide-liquide.

4.4.6. Mesure d'efficacité des tensioactifs pour le retrait particulaire

Le but est de comparer un échantillon nettoyé à l'eau désionisée à un échantillon nettoyé avec une solution contenant des tensioactifs afin d'en déduire une mesure d'efficacité et de sélectionner les meilleurs surfactants. Les échantillons n'ont pas subi de nettoyage primaire dans cette série d'expériences. En effet, il est nécessaire ici d'obtenir des échantillons avec des densités de contamination parfaitement homogènes pour comparer les nettoyages et évaluer un pourcentage d'efficacité.

4.4.6.1. Mode opératoire de mesure d'efficacité

A partir d'un substrat propre, les échantillons sont contaminés volontairement à l'aide d'une solution d'eau et de particules d'alumine. Il a été nécessaire de recourir à la contamination volontaire pour avoir un point de départ du taux de contamination entre les échantillons lavés à l'eau et ceux lavés avec un tensioactif. Pour cela, un protocole de contamination volontaire a été mis en place. Par ailleurs, des manipulations préliminaires ont été nécessaires pour déterminer quel type d'agitation devait être utilisé pour mesurer au mieux l'efficacité des tensioactifs.

a. Protocole de la contamination volontaire

La contamination volontaire consiste à déposer une quantité connue de particules d'alumine commerciales à la surface des échantillons de céramique et d'aluminium anodisé par dépôt d'une goutte de particules d'alumine en suspension dans de l'eau.

Dans un premier temps, les échantillons de substrats sont nettoyés à l'eau avec des ultrasons à 40 kHz et 30 W.L^{-1} pendant 2 min. Cette méthodologie de nettoyage est sans doute agressive pour les substrats mais elle a comme avantage de retirer toutes les particules, rapidement. Les échantillons sont ensuite rincés à l'eau et laissés à sécher dans une boîte de pétri propre fermée par un couvercle non hermétique pour laisser s'évaporer l'eau. La mesure de la contamination particulaire est d'environ $3.10^6 \text{ particules.cm}^{-2}$, c'est la contamination intrinsèque des échantillons.

Dans un deuxième temps, une solution de particules d'alumine est préparée. Les particules d' α -alumine ont un diamètre moyen de $0,4 \mu\text{m}$, ce qui permet de les compter avec le μLPC . Une masse de $63,5 \text{ mg}$ de particules est dispersée dans $1,5 \text{ L}$ d'EDI. La mesure par dilution (plus de $20\,000$ fois) de cette solution au μLPC , permet de remonter à la concentration de $170 \cdot 10^6$ particules d'alumine de plus de $0,2 \mu\text{m}$ de diamètre.

Des gouttes de $500 \mu\text{L}$ de cette solution mère d'alumine sont ensuite déposées sur chaque substrat propre. Après chaque dépôt de goutte, les substrats sont stockés dans une boîte de pétri fermée et déposés dans une étuve à 110°C . Au total, 2 mL de solution sont déposés sur le substrat de céramique et 1 mL sur le substrat d'aluminium anodisé.

Une fois les substrats secs, la mesure de la concentration surfacique de ces échantillons (dilution et μLPC) donne une densité de particules sur la céramique de $78 \cdot 10^6 \pm 5 \%$ particules. cm^{-2} et sur l'aluminium anodisé de $31 \cdot 10^6 \pm 24 \%$ particules. cm^{-2} .

La contamination volontaire est largement supérieure à la contamination intrinsèque des échantillons qui ne représente que 4 et 10% , respectivement, pour la céramique et l'aluminium anodisé.

b. Choix de l'agitation pour la mesure d'efficacité

Bien que les tensioactifs diminuent les forces d'adhésion entre la particule et le substrat, ils ne sont pas suffisants pour éliminer les particules de la surface [Timmerman, 2003]. Il faut créer un écoulement hydrodynamique suffisant pour décrocher les particules du substrat. Cet écoulement doit néanmoins répondre à deux conditions lors de la mesure de la contamination particulaire, sinon aucune comparaison n'est possible entre le bain de tensioactif et le bain contenant de l'eau. Les conditions sont :

- que le bain à l'eau et le bain de tensioactif soient un minimum efficace
- que le bain avec l'eau ne soit pas non plus trop efficace.

Trois types d'agitations sont testés, l'agitation manuelle avec une tige de verre, l'agitation avec un barreau aimanté et l'agitation par ondes ultra sonores. L'agitation manuelle consistait avec une tige de verre de 20 cm de long, à faire des cercles dans la solution pendant 30 secondes à la vitesse d'environ $150 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$. Il s'agissait ensuite de laisser reposer la solution pendant 10 min . Un barreau aimanté revêtu de Téflon[®] de 25 mm de long est utilisé pour l'agitation magnétique. L'agitation est réalisée à environ $1000 \text{ tours} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 10 min .

Les deux premières agitations se sont révélées insuffisantes pour retirer des particules dans l'eau et surtout dans les solutions de tensioactifs, la première condition n'est pas remplie. Ainsi des essais sont réalisés avec les ultrasons.

Dans cette partie de nettoyage par ultrasons, les ultrasons ont vocation d'agitation et non pas de nettoyage. Ils doivent apporter suffisamment d'énergie pour permettre de décrocher uniquement les particules dont l'adhésion est diminuée par l'adsorption des tensioactifs. Autrement dit, lorsque les

échantillons sont placés dans l'eau, et non pas dans une solution de tensioactif, l'impact des ultrasons sur l'enlèvement des particules doit être minimale (seconde condition).

Après différents essais à 40 kHz et à 80 kHz à différentes puissances et durée d'application, les conditions retenues sont une application des ultrasons pendant 20 secondes à 80 kHz à 5 W.L⁻¹. Dans ce domaine de fréquence et de puissance, la cavitation est atteinte (Figure 4-3). Si l'on considère que la présence de surfactant diminue l'intensité de la cavitation (paragraphe 4.1.2.4), la cavitation à ce régime ne devrait pas être atteinte. Les ultrasons n'ont donc pas un rôle de nettoyage mais uniquement d'agitation.

c. Mesure d'amélioration des solutions de tensioactif

L'efficacité du tensioactif est représentée par un pourcentage d'amélioration du nombre de particules éliminées par le tensioactif par rapport à la quantité de particules retirées par l'eau.

La formule utilisée pour calculer ces améliorations est la suivante :

Équation 4-2

$$Amélioration = \left(\frac{N_1 - N_2}{N_1} \right) * 100$$

Avec :

N₁= nombre de particules restantes sur l'échantillon après nettoyage avec de l'eau désionisée

N₂= nombre de particules restantes sur l'échantillon de mesure après nettoyage avec le surfactant.

Le mode opératoire permettant de tester les échantillons avec les tensioactifs est le suivant. Les échantillons sont placés dans un bécher et recouverts de 300 mL soit d'une solution de surfactant à 10 CMC soit de l'eau. Les échantillons sont ensuite soumis à l'agitation par ultrasons. Puis les échantillons sont rincés abondamment à l'eau désionisée. La mesure de particules résiduelles sur les substrats s'effectue alors avec la méthodologie mise au point au paragraphe 4.1.3.3 par immersion dans l'eau avec utilisation d'ultrasons (80 kHz à 30 ou 15 W.L⁻¹ pour le substrat de céramique et d'aluminium anodisé, respectivement) puis par échantillonnage de l'eau contenant les particules et mesure par μLPC.

4.4.6.2. Résultats et commentaires

Le Tableau 4-7 présente les résultats obtenus de mesure d'amélioration des différents tensioactifs sur les substrats de céramique et d'aluminium anodisé. La mesure d'incertitude est calculée à partir des écarts types de 3 mesures, elle indique une valeur d'environ 5%.

tensioactifs	pH de la solution	Céramique	Aluminium anodisé
--------------	-------------------	-----------	-------------------

CTAOH	12,4	60	4
SDTEA	7,2	35	51
Triton X100	5,8	22	38
CTAOH & Triton X100	12,3	66	/
SDTEA & Triton X100	7,0	/	73
A	12	56	14
B	12	39	11

Tableau 4-7 : Amélioration moyenne (en %) des différents tensioactifs sur les deux substrats de céramique et d'aluminium anodisé.

a. Rôle du pH de la solution

Le pH de toutes les solutions de tensioactifs à 10 CMC est mesuré et les valeurs sont indiquées dans le Tableau 4-7. Les solutions de tensioactifs commerciaux après mesure du pH sont très basiques, la présence de soude et de potasse sur les données du fournisseur explique ce résultat. La solution de CTAOH, de part son contre ion hydroxyde implique un pH élevé de 12.

Au paragraphe 4.3, l'influence du pH de la solution sur le nettoyage a été discutée. En conclusion de l'amélioration des nettoyages par variation du pH, nous avons établi que les solutions où le pH était légèrement acide ou basique semblaient avoir une action bénéfique sur le nettoyage des substrats. Les solutions de pH trop extrêmes sont à éviter pour éviter l'endommagement des substrats d'aluminium anodisé. Pour les substrats de céramique, le pH peut jouer un rôle favorable au retrait particulaire.

b. Amélioration sur la céramique

Ainsi, le pH 12 de la solution est un paramètre qui permet à lui seul, une bonne efficacité de retrait, c'est pourquoi les pourcentages d'amélioration sont si élevés pour les tensioactifs, A, B et CTAOH. Le TEA-dodécyl sulfate montre une certaine efficacité alors que la charge de surface est négative sans que cela soit expliqué.

Les tensioactifs non ioniques, qui ne s'adsorbent normalement pas sur les surfaces hydrophiles, éliminent une quantité non négligeable de particules. Les mélanges de tensioactifs anioniques/ non ioniques sont les plus efficaces. Il est probable que l'amélioration de ces mélanges est apportée d'un côté par le pH basique et d'un autre côté par les tensioactifs non ioniques. L'adsorption des tensioactifs non ioniques permet de créer des sites d'ancrage pour les tensioactifs anioniques (interactions latérales) et créer ainsi un effet de synergie. L'arrangement des queues des tensioactifs ionique et non ionique font que la particule est encore plus facilement hydrophile et donc en suspension dans le milieu [Palla, 2002].

Les tensioactifs les plus efficaces sur la céramique, sont par ordre décroissant d'amélioration, le CTAOH, le A et le tensioactif B. La synergie attendue lors du mélange du CTAOH et du Triton X100 est effective, le pourcentage d'efficacité est de 66 qui est la valeur la plus élevée mesurée.

c. Amélioration sur l'aluminium anodisé

Les faibles pourcentages d'amélioration sur l'aluminium anodisé avec les solutions de A, de B et de CTAOH sont dus à l'endommagement du substrat avec les pH fortement basiques.

Comme pour la céramique, l'efficacité des tensioactifs non ioniques n'est pas négligeable. Le Triton X-100 présente une amélioration de nettoyage largement supérieure aux autres tensioactifs non ioniques. Les tensioactifs les plus efficaces sur l'aluminium anodisé, sont par ordre décroissant d'efficacité, le TEA-dodécyl sulfate et le Triton X-100. Le mélange de ces deux solutions donne une amélioration de nettoyage de 73% qui est le pourcentage le plus élevé mesuré pour l'aluminium anodisé.

4.5. Conclusion

L'utilisation des ultrasons est une technique reconnue dans le nettoyage industriel pour ses qualités de libération de fortes énergies. Malgré une littérature peu explicite, un calcul simple nous a permis d'évaluer cette énergie comme plus élevée que l'énergie d'adhésion mesurée au chapitre précédent. L'énergie libérée est telle que, dans ces conditions, il faut veiller au non-endommagement des surfaces à nettoyer.

La technique utilisée pour la mesure du nombre de particules résiduelles sur un substrat est l'immersion dans l'eau et l'ajout d'ondes ultra sonores. Le nombre de particules résiduelles présentes à la surface des substrats est relativement important, au minimum, 10^6 particules.cm⁻² de diamètre supérieur à 0,2 µm. La fréquence 80 kHz est choisie pour tous les matériaux, elle représente un bon compromis entre efficacité de mesure et endommagement des surfaces. Le choix fait pour l'aluminium anodisé est une puissance à 15 W.L⁻¹, une durée d'application des ultrasons de 10 min. Les mêmes choix sont pris pour la céramique avec une puissance de 30 W.L⁻¹.

L'étude sur l'effet de l'augmentation de la température du bain a permis de conclure que l'usage de ce paramètre, est peu concevable pour les substrats de céramique et d'aluminium anodisé. En effet aucun effet réel d'amélioration de retrait particulaire n'est observé pour le substrat de céramique. De plus, l'anodisation de l'aluminium s'abîme sous l'effet de l'eau chaude.

Le changement de pH en solution semble envisageable pour l'amélioration des nettoyages pour de petites variations autour du pH de l'eau, sinon, les substrats de céramique et d'aluminium anodisé sont endommagés comme prédit par le diagramme potentiel-pH de l'aluminium.

L'addition de tensioactifs est fortement recommandée pour le retrait particulaire. L'amélioration peut être augmentée d'au moins 50% par rapport à un nettoyage à l'eau si le tensioactif est bien choisi. Nous avons pu vérifier les conclusions décrites par la littérature. Pour un substrat hydrophile, il est préférable d'utiliser un surfactant ionique. Pour une solution de pH donnée, il est souhaitable de choisir un tensioactif avec une tête polaire de charge opposée à la charge de surface du substrat. Ainsi, le tensioactif TEA dodécyl sulfate est un tensioactif efficace pour le retrait particulaire sur le substrat d'aluminium anodisé et le cetyl trimethyl ammonium hydroxide pour le substrat de céramique. Néanmoins, la présence d'un grand nombre de particules dans ces solutions n'est pas

souhaitée, aussi à l'avenir, le choix de tensioactifs filtrés est recommandé. Enfin, la synergie du mélange de tensioactifs non ionique et ionique fonctionne bien.

D'un point de vue industriel, une validation sur des pièces de taille réelle a été engagée moyennant quelques aménagements matériels. Ainsi, dans une cuve ultrasons de 80 kHz de grande dimension (120 L), il a été possible de mesurer la contamination particulaire dans un contre bac en quartz selon notre méthodologie. Nous avons également transposé la procédure de mesure d'amélioration des tensioactifs. Le transfert des expériences de laboratoire vers une application industrielle est donc validé.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Synthèse

L'objectif de cette thèse était d'améliorer le nettoyage dans l'eau de deux types de pièces de réacteur en alumine, en "céramique" et en aluminium anodisé pour les rendre ultrapropres en adéquation avec une utilisation de type microélectronique. Afin de rendre efficace les travaux de nettoyage de la contamination particulaire, un certain nombre d'étapes ont été franchies.

Il a fallu tout d'abord rendre compte des différentes forces qui agissent entre une particule contaminante résiduelle et le substrat à nettoyer. La littérature est riche en la matière, les premiers travaux datent de la fin du 19^{ème} siècle et tout au long du 20^{ème} siècle, les recherches ont étoffé cette discipline. Ainsi, il a été possible d'établir la formule générale de l'adhésion en fonction de la nature des matériaux, des potentiels de surfaces des différents systèmes particule-substrat à partir de la théorie DLVO. Cette théorie permet d'établir la force entre une particule sphérique et une surface plane dans un milieu liquide.

Par la suite, nous avons entrepris de calculer les forces d'adhésion en appliquant numériquement les expressions précédemment déterminées, en caractérisant les natures physique, chimique et mécanique des substrats de céramique et d'aluminium anodisé et celle d'un substrat "modèle" qu'est le saphir. Une caractérisation des propriétés des particules "résiduelles" recouvrant les substrats est venue en complément.

Pour comparer avec les calculs de la théorie DLVO, nous avons mesuré les forces d'adhésion par microscopie à force atomique (AFM) en mode spectroscopique. Chaque particule modèle a été collée sur un levier d'AFM et une statistique a été établie sur un grand nombre de points de contact sur les substrats. Par ailleurs, pour affiner les calculs à partir de la théorie DLVO, nous avons développé un calcul numérique en prenant en compte la rugosité des substrats et des particules. L'ordre de grandeur des deux modes de détermination, simulation et expériences AFM, est conservé et les forces d'adhésion sont faibles ($<1\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$). Les paramètres de pH du milieu, de potentiel de surface et de rugosité ont été modifiés sans pouvoir tirer de nettes tendances sur leurs modes et degrés d'influence. Globalement, l'augmentation du pH des solutions et une forte rugosité tendent à baisser l'adhésion. Les mesures de force ont été réalisées avec des particules modèles plus grosses que les particules résiduelles. Il est admis que pour des diamètres inférieurs de particules, l'adhésion est proportionnelle au rayon de la particule.

L'ordre de grandeur de l'adhésion établi, le retrait particulaire a pu être appréhendé par différents moyens. Avant toute amélioration de nettoyage, nous avons mis en place la mesure de la contamination particulaire sur les surfaces des substrats. L'utilisation de la cavitation lors de l'application des ultrasons avec des paramètres adéquats permet de vaincre les forces d'adhésion sans endommager le substrat. L'énergie libérée par les bulles de cavitation est estimée et est bien supérieure à celle qui lie une particule au substrat. Avec un générateur d'ultrasons et un compteur de particules

dans les liquides, nous avons pu mettre au point une mesure fiable et rapide de la contamination particulaire.

Les expériences d'amélioration des nettoyages se déroulent sur les échantillons qui sont lavés suivant le moyen choisi, puis rincés à l'eau désionisée et enfin ils sont mesurés par particules par unité d'aire avec la méthode mise au point. Le nettoyage est étudié par la variation de la température du bain, le changement de pH des solutions avec des ultrasons. De plus, l'étude des tensioactifs en relation avec les caractéristiques de surface des substrats permet d'évaluer que les tensioactifs sont efficaces pour le retrait particulaire. Après avoir choisi des molécules répondant à nos contraintes, ont été sélectionnés et testés des tensioactifs qui améliorent le nettoyage des substrats de l'étude.

Perspectives

Ce travail exploratoire pour deux substrats est utile pour d'autres matériaux traités par l'industriel. Il permet d'établir quelles sont les propriétés à connaître pour améliorer les nettoyages. La méthode de mesure des particules est à ajuster pour chaque matériau mais le principe général est fixé.

Cependant, il serait souhaitable d'approfondir certaines études :

Il serait intéressant de réaliser différentes expériences pour améliorer des mesures de forces par microscopie à force atomique avec une particule collée sur le levier : collage de particules avec différents diamètres, mesurer précisément la constante de raideur des leviers avec une méthode non destructive, une multiplication très importantes des points de mesure ... Différentes pistes sont également suggérées pour réaliser une étude complémentaire sur le calcul numérique pour que la théorie DLVO appliquée sur des surfaces rugueuses soit en accord avec les expériences.

Les conditions de la cavitation sont encore assez troubles, il semble qu'un approfondissement de l'énergie exacte libérée par les bulles de cavitation est nécessaire. Le travail pourrait s'effectuer en fonction des paramètres de fréquence et de puissance dans un premier temps, puis la profondeur de l'échantillon dans le bain, la densité des bulles, la concentration en gaz dissout dans un second temps pour comparer l'efficacité de la technique de mesure mise au point dans ce travail. Pour cela, une étude poussée doit être entreprise avec des spécialistes du domaine.

Par ailleurs, certains autres aspects mériteraient quelques travaux additionnels d'optimisation et de développement : les concentrations en molécules d'additifs ont été de dix fois la concentration micellaire critique, cette concentration doit être ajustée pour l'optimisation du procédé. De plus, la disparition des molécules tensioactives de la surface des pièces n'a pas été approfondie, il est pourtant primordial pour ne pas contaminer le réacteur de l'équipement microélectronique en contamination organique. Le rinçage abondant à l'eau doit être le premier moyen de retrait, par ailleurs, l'utilisation d'une lampe ultraviolette couplée à un balayage par gaz d'ozone peut être étudiée.

Enfin, la contamination particulaire sur les pièces de réacteur est une première étape de nettoyage ultrapropre, le retrait des contaminations métallique, ionique et organique est en cours d'étude.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

(110 références)

[Addai, 1998]; J. Addai-Mensah, J. Dawe, R. Hayes, C. Prestige, J. Ralston; The unusual colloid stability of gibbsite at high pH; **1998**; *J. Colloid and Interface Science* 203, 115-121

[Ahmadi, 2001]; G. Ahmadi; London - van der Waals force; **2001**; *lecture ME 437-537 Clarkson University*

[Anderson, 2002]; K.M. Andersson, L. Bergstrom; DLVO interactions of WO and CoO surfaces measured with the colloidal probe technique; **2002**; *J. Colloids and Interface Science*, 246, 309-315

[Antelmi, 1999]; D.A. Antelmi, O. Spalla; Adsorption of nanolatex particles to mineral surfaces of variable surface charge; **1999**; *Langmuir* 15, 7478-7489

[Atchley, 1988]; A.A. Atchley, L.A. Crum; Acoustic cavitation and bubbles dynamics; **1988**; *Ultrasound, its chemistry, physical and biological effect, VHC, 1-64*

[Award, 1996]; S.B. Award; Ultrasonic cavitation & precision cleaning; **1996**; *internet presentation Crest Ultrasonics Corp*

[Aymonier, 2001]; C. Aymonier; Traitement hydrothermal de déchets industriels spéciaux; **2001**; *Thèse Bordeaux I*

[Barrow, 2002]; M.S. Barrow, W.R. Bowen, N. Hidal, A. Al Hussary, P.R. Williams, R.L. Williams, C. Wright; A study of cavitation phenomena using an atomic force microscope; **2002**; *Liquid under negative pressure*, 243-254

[Bhattacharjee, 2000]; S. Bhattacharjee, J.Y. Chen, M. Elimelech; DLVO interaction energy between spheroidal particle and a flat surface; **2000**; *Colloids and Surfaces A*, 165, 143-156

[Boujoug, 1988]; P. Boudjouk; Heterogeneous sonochemistry; **1988**; *Ultrasound, its chemistry, physical and biological effect, VHC, p165-226*

[Bruns, 2002]; R. Bruns, D. Zuck, W. Warner; Measuring tool-part cleanliness and its effects on process performance; **2002**; *Micro may 2002 p 31*

[Burdick, 2003]; G. M. Burdick; Hydrodynamics of microscale particle removal from surfaces; **2003**; *Thesis Arizona State University*

- [Cases, 1992]; J.M. Cases, F. Villieras; Thermodynamic model of ionic and non ionic surfactant adsorption abstraction on heterogeneous surfaces; **1992**; *Langmuir*, 8, 1251-1264
- [Cases, 2002]; J.M. Cases et al.; Ionic surfactants adsorption on heterogeneous surfaces; **2002**; *Compte Rendus Geosciences* 334 p675-688
- [Cho, 2002]; J.M. Cho, W.M. Sigmund; Direct surface force measurement in water using a nanosize colloidal probe technique; **2002**; *J. Colloid and Interface Science* 245, 405-407
- [Cleason, 1987]; P.M. Cleason; Experimental evidence for repulsive and attractive forces not accounted by conventional DLVO theory; **1987**; *Progress in Colloid and Polymer Science*, vol 74 , 48-54 Springer-Verlag
- [Cooper, 1994]; J.R. Cooper, R.B. Dooley; IAPWS Release Surface Tension of Ordinary Water Substance; **1994**; www.iapws.org
- [Cooper, 2001]; K.Cooper, A. Gupta, S. Beaudoin; Simulation of particle adhesion : implications in chemical mechanical polishing and post CMP cleaning; **2001**; *Journal of ElectroChemical Society* 148(11) G 662-667
- [Cooper, 2001b]; K. Cooper, A. Gupta, S. Beaudoin; Simulation of the adhesion of particles to surfaces; **2001**; *J. Colloid & Interfaces Science*, 234, 284-292
- [Cooper, 2002]; K. Cooper, S. Eichenlaub, A. Gupta, S. Beaudoin; Adhesion of alumina particles to thin film; **2002**; *Journal of ElectroChemical Society* 149(4) G 239-244
- [Crocker, 1999]; J.C. Crocker, J.A. Matteo, A.D. Dinsmore, A.G. Yodh; Entropic attraction and repulsion in binary colloids probed with a line optical tweezer; **1999**; *Physical Review Letters*, vol 82, 21, 4352-4355
- [de Gennes, 2002]; P.G. de Gennes, F. Brochard Wyart, D. Quéré; Gouttes, bulles, perles et ondes; **2002**; *Belin*
- [Derjaguin & Landau, 1941]; B. Derjaguin, L. Landau; Theory of the stability of strongly charged particles lyophobic sols and the adhesion of strong charged particles in solutions of electrolytes; **1941**; *Acta Physicochimica URSS* vol 14 n°6, 633-662
- [Didenko, 2002]; Y.T. Didenko, K.S. Suslick; The energy efficiency of formation of photons, radicals and ions during single cavitation bubble; **2002**; *Nature* 418, 25 jul. 02 394-397
- [Ducker, 1992]; W.A. Ducker, T.J. Senden, R.M. Pashley; Measurement of force in liquids using a force microscope; **1992**; *Langmuir*, 8, 1831-1836

- [El Ghzaoui, 1997]; A. El Ghzaoui; Evaluation de la contamination minérale et organique, application au lavage d'une surface polymérique; **1997**; *Thèse*
- [Emerson, 2004]; R.J. Emerson IV; Microbial adhesion to medical implant materials: an atomic force microscopy study; **2004**; *Thesis, Worcester Polytechnic Institute (06 janv 2004)*
- [Franc, 1995]; J.P. Franc; La cavitation; **1995**; *Collection Grenoble Science*
- [Franks, 2003]; G.V. Franks, L. Meagher; The isoelectric points of sapphire crystals and alumina powder; **2003**; *Colloids and surfaces A 214 p99-110*
- [Fuchs, 1995]; F.S. Fuchs; Ultrasonic cleaning fundamentals theory and applications; **1995**; *Precision cleaning'95 Proceedings p334-346*
- [Gale, 1999]; G.W. Gale, A.A. Busnaina; Roles of cavitation and acoustic streaming in megasonic cleaning; **1999**; *Particulate Science and Technology 17, 229-238*
- [Gazapo, 2001]; J.L. Gazapo, J. Gea; Anodisation de l'aluminium; **2001**; *TALAT Chap F 5203*
- [Georges, 1996]; E. Georges; Dispersion et forces de surfaces dans les hydrocarbures; **1996**; *Thèse EC Lyon*
- [Giersbers, 1998]; M. Giersbers, J.M. Kleijn, G.J. Fleer, M.A. Cohen Stuart; Forces between polymer-covered surfaces: a colloidal probe study; **1998**; *Colloids and surfaces A 142, 343-353*
- [Giersbers, 2002]; M. Giersbers, J.M. Kleijn, M.A. Cohen Stuart; The electrical double layer on gold probed by electrokinetic and surface force measurement; **2002**; *J. Colloids and Interface Science, 248, 88-95*
- [Giesbers, 2001]; M. Giesbers; Surface force studied with colloidal probe atomic force microscope; **2001**; <http://library.wur.nl/wda/abstracts/ab2929.html>
- [Gonze, 1998]; E. Gonze, V. Renaudin; Les conditions extrêmes générés par les ultra sons, leurs applications dans les procédés industriels; **1998**; *Récents progrès en génie des procédés V12, 143-154*
- [Gotzinger, 2003]; M. Gotzinger, W. Peukert; Dispersive forces of particles-surface interactions: direct AFM measurements and modelling; **2003**; *Powder Technology 130, 102-109*
- [Gotzinger, 2004]; M. Gotzinger, W. Peukert; Particle adhesion force distributions on rough surfaces; **2004**; *Langmuir, 20, 5290-5303*
- [Guitian, 1996]; J. Guitian, D. Joseph; Foaminess measurements using a shaker bottle; **1996**; www.aem.umn.edu/people/faculty/joseph/archive/docs/shakerbottle.pdf

- [Haussonne, 1996]; F.J.M. Haussonne; Céramiques pour composants électroniques; **1996**; *Technique de l'Ingénieur E1820*
- [Henderson, 2001]; S. Henderson, S. Mitchell, P. Bartlett; Direct measurement of colloid friction coefficients; **2001**; *Physical Review E, vol 64, 061403*
- [Horn, 1988]; R.G. Horn, B.R. Clarke, M.T. Clarkson; Direct measurement of surface forces between sapphire crystals and aqueous solutions; **1988**; *J. Mater. Res. 3 (3), 413-416*
- [Horn, 1989]; R.G. Horn, D.T. Smith, W. Hall; Surfaces forces and viscosity of water measured between silica sheets; **1989**; *Chemical physics letters vol 162 n°4,5, 404-408*
- [Horst, 1997]; C.Horst, Y.S. Chen, J. Kruger, U. Kunz; Design of ultrasound reactors; **1997**; *Plenary Lecture Application of power in physical and chemical processing, Toulouse, France Nov 1997*
- [Hough, 1980]; D.B. Hough, L.R. White; The calculation of Hamaker constants from Lifshitz theory with application to wetting phenomena; **1980**; *Advanced in Colloid and Interface Science 14, 3-41*
- [Hunter, 1981]; R.J. Hunter; Zeta potential in colloid science; **1981**; *Academic Press*
- [Israelachvili, 1992]; J. Israelachvili; Intermolecular and interface forces; **1992**; *Academic Press*
- [Itano, 1993]; M. Itano, F.W. Kern, M. Miyashita, T. Ohmi; Particle removal from silicon wafer surface in wet cleaning process; **1993**; *IEEE Transaction on semiconduction manufacturing, vol 6 n°3*
- [Karaman, 1997]; M.E. Karaman, R.M. Pashley, T.D. Waite, S.J. Hatch, H. Bustamante; A comparison of the interaction forces between model alumina surfaces and their colloid properties; **1997**; *Colloids and surfaces A 129,130, 239-255*
- [Kelkar, 1991]; V.K. Kelkar, B.K. Mishra, K. Srinivasa Rao, F.S. Goyal, C. Manohar; Transition from anionic to an ionic micelle; **1991**; *Physical Review A, vol 44, 12, 8421-8424*
- [Kern, 1970]; W. Kern, D. Puotinen; Cleaning solutions based on H₂O₂ for use in silicon semiconductor technology; **1970**; *RCA Review 31, 187-206*
- [Kralchevsky, 2002]; P.A. Kralchevsky, K.D. Danov, N.D. Denkov; 5. Chemical physics of colloid systems and interfaces; **2002**; *Handbook of Surface and Colloid Chemistry, CRC Press*
- [Lam, 1992]; K.K. Lam, J.M. Newton; Effect of temperature on particulate solid adhesion to a substrate; **1992**; *Powder Technology, 73, 267-274*
- [Lamm, 2001]; E. Lamm; Tech Spotlight : An ultrasonic Era; **2001**; www.precisioncleaningweb.com
- [Larpent, 1995]; Larpent; Tensio actifs; **1995**; *Technique de l'Ingénieur K 342*

- [Larson, 1997]; I.Larson, C.J.Drummond, D.Y.C.Chan, F.Grieser; Direct force measurement between silica and alumina; **1997**; *Langmiur* 13, 2109-2112
- [Larson, 2002]; I.Larson, J. Ralston; Atomic Force Microscopy and colloid interaction forces; **2002**; *Encyclopedia of surface and Colloid Science*, M. Dekker
- [Lee, 2001]; S.W. Lee, W.M. Sigmund; Repulsive van der Waals for silica and alumina; **2001**; *J. Colloid Interface Science*, 243, 365-369
- [Lee, 2002]; S.W. Lee, W.M. Sigmund; AFM study of repulsive van der Waals forces between Teflon AF thin film and silica or alumini; **2002**; *Colloids and Surfaces A* 204, 43-50
- [Lee, 2004]; J.S. Lee, K.A. Marx, C. Sung; High resolution atomic force microscopic images of nano-scale structures; **2004**; *Microsc. Microanal.* 10 (suppl 2), 560-561
- [Lepoint, 1994]; Lepoint, Mullie; What exacly is cavitation sonochemistry; **1994**; *Ultrasonics sonochemistry*, vol 1, 513
- [Mansard, 2000]; I. Mansard; Mécanismes de retrait des contaminations particulaires et métalliques sur les substrats de la microélectronique, optimisation des procédés de nettoyages après polissage mécano-chimique; **2000**; *Thèse Aix Marseille*
- [Meagher, 1999]; L. Meagher, G.V. Franks, M.L. Lee, P.J. Scales; Interaction forces between alpha aluminafibres in aqueous electrolyte measured with atomic force microscope; **1999**; *Colloids and Surfaces A*, 146, 123-137
- [Meiners, 2000]; J.M. Meiners, S.R. Quake; Femtonewton force spectroscopy of single extended DNA molecules; **2000**; *Physical Review Letters*, vol 84, 21, 5014-5017
- [Michaut, 2003]; C. Michaut; Des ultrasons pour une chimie plus propre ; **2003**; *La Recherche* 361, 10
- [Mizes, 2000]; H. Mizes, M. Ott, E. Eklund, D. Hays; Small particle adhesion: measurement and control; **2000**; *Colloids and surfaces A Elsevier* 165, 11-23
- [Mori, 2002]; Y. Mori; Effect of surface roughness on adhesive force between solid surfaces in aqueous solutions; **2002**; *Science and Engineering Review of Doshisha University*, vol 43(4), 36-41
- [Mouche, 1994]; L. Mouche; Etude de la contamination particulaire et métallique des substrats de silicium en solution; **1994**; *Thèse Aix Marseille*
- [Nagashima, 1999]; K. Nagashima, F.D. Blum; Adsorption of sodium n-decylbenzenesulfonate onto alumina; **1999**; *J. Colloid and Interface Science*, 214, 8-15

- [Nagashima, 2001]; K. Nagashima, F.D. Blum; Adsorption and dynamics of sodium alkylbenzenesulfonates on alumina; **2001**; *Colloids and Surfaces A* 176, 17-24
- [Neppiras, 1951]; E.A. Neppiras, B.E. Noltinck; Cavitation produced by ultrasonics: theoretical conditions for the onset cavitation; **1951**; *Proc. Phys. Soc. B* V64, 1032-1038
- [Niemczewski, 2002]; B. Niemczewski; Influence of surfactant additives on the intensity of acoustic causative agents of ultrasonic cleaning in water; **2002**; *Trans IMF* 80(4), 137-138
- [Noltinck, 1950]; B.E. Noltinck, E.A. Neppiras; Cavitation produced by ultrasonics; **1950**; *Proc. Phys. Soc. B* V63, 674-685
- [Ohta, 2003]; T. Ohta; On the molecular kinetics of acoustic cavitation and the nuclear emission; **2003**; *Int. J. of Hydrogen Energy*, n°28, p437-443, p1011-1014, 1273-1278
- [Owen, 2001]; R.J. Owen, J.C. Croker, R. Verma, A.G. Yodh; Measurement of long range steric repulsions between microspheres due to an adsorbed polymer; **2001**; *Physical Review E*, vol 64, 011401
- [Palla, 2002]; B.J.Palla, P.O.Shah; Stabilization of high ionic strength slurries using surfactants mixtures molecular factors that determine optimal stability; **2002**; *J.Colloid and Interface Science*, 256, 143-152
- [Paria, 2004]; S. Paria, K.C. Khilar; A review on experimental studies of surfactant adsorption at the hydrophilic solid-water interface; **2004**; *Advances in Colloids and Interfaces Science* 110, 75-95
- [Parks, 1965]; G.A. Parks; The isoelectric points of solid oxides solid hydroxides and aqueous hydroxo complex systems; **1965**; *Chem. Rev.* 65 177
- [Partyka, 1989]; S. Partyka, W. Rudzinsky, B. Brun, J.H. Clint; Colorimetric studies of adsorption of anionic surfactants onto alumina; **1989**; *Langmuir* vol5 n°2 298-304
- [Pourbaix, 1974]; M. Pourbaix; Atlas of electrical equilibria in aqueous solution: aluminium; **1974**; *National association of corrosion engineers Cebelcor*
- [Prelot, 2001]; B. Prelot; Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/ métaux; **2001**; *Thèse INPL*
- [Premachandran, 1994]; R.S. Premachandran, S.G. Malghan; Electrokinetic behavior and dispersion characteristics of ceramic powders with cationic and anionic polyelectrolytes; **1994**; *Bull. Mater. Sci.*, 911-920
- [Press, 1999]; M. Press, H.J. Butt; Direct measurement of forces between particules and bubbles; **1999**; *Int. J. Mineral Process.*, 56, 99-114

- [Qin, 2003]; K. Qin, Y. Li; Mechanisms of particle removal from silicon wafer surface in wet chemical cleaning process; **2003**; *J. Colloid & Interfaces Science*, 261, 569-574
- [Rabinovich, 2000]; Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, B.M. Moudgil; Adhesion between nanoscales rough surfaces; **2000**; *J. Colloid & Interface Science* 232, 10-16
- [Rabinovich, 2000b]; Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, A. Ata, R.K. Singh, B.M. Moudgil; Adhesion between nanoscales rough surfaces; **2000**; *J. Colloid & Interface Science* 232, 17-24
- [Rabinovich, 2002]; Y.I. Rabinovich, J.J. Adler, M.S. Esayanur, A. Ata, R.K. Singh, B.M. Moudgil; Capillary forces between surfaces with nanoscale roughness; **2002**; *Advanced in Colloid and Interface Science*, 96, 213-230
- [Rimai, 2001]; D.S. Rimai, D.J. Quesnel; Fundamental of particule adhesion; **2001**; *Global press*
- [Rossel, 2003]; J.P. Rossel, S. Allen, M.C. Davies, C.J. Roberts, S.J.B. Tendler, P.M. Williams; Electrostatic interactions observed when imaging proteins with atomic force microscope; **2003**; *Ultramicroscopy*, 96, 37-46
- [Rudzinski, 1985]; W. Rudzinski, A. Domino, S. Partyka, B. Brun; A simple adsorption equation for adsorption of non ionic surfactant on hydrophilic surfaces of silica; **1985**; *Adsorption Science and Technology*, 2, 207-218
- [Rumph, 1990]; H. Rumph; Particle technology; **1990**; *Chapman & Hall*
- [Safrany, 2001]; J.S. Safrany; Anodisation de l'aluminium et de ces alliages; **2001**; *Technique de l'Ingénieur M1630*
- [Salager, 2002]; J.L. Salager; Surfactifs : types et usages; **2002**; *Cahier FIRF n°F300A, Université Los Andes, Venezuela*
- [Sadek, 1970]; H. Sadek, A.K. Helmy, V.M. Sabet, T.F. Tadros; Adsorption of potential determining ions at the alumina oxide-aqueous interface and the point of zero charge; **1970**; *J. Electroanal. Chem* 27, 257-266
- [Shoh, 1988]; A. Shoh; Industrial applications oh ultrasound; **1988**; *Ultrasound, its chemistry, physical and biological effect, VHC*, 97-122
- [Sindel, 2001]; U. Sindel, I. Zimmermann; Measurement of interaction between individual powder particles using an atomic force microscope; **2001**; *Power Technology* 117, 247-254
- [Stark, 2001]; R.W. Stark, T. Drobek, W.M. Heckl; Thermomechanical noise of a free V-shaped cantiler for AFM; **2001**; *Ultramicroscopy*, 86, 207-215

[Suslick, 1988]; K. S. Suslick; Ultrasound, its chemistry, physical and biological effect; **1988**; *VCH*

[Svitova, 2003]; T.F. Svitova, M.J. Wetherbee, C.J. Radke; Dynamics of surfactant sorption at the air/water interface: continuous flow tensiometry; **2003**; *J. Colloid and Interface Science*, 261, 170-179

[Timmermann, 2003]; A. Timmermann; Les secrets du linge bien lavé; **2003**; *La Recherche* 368, 36-40

[van Oss, 1996]; C.J. van Oss; Forces interfaciales en milieux aqueux; **1996**; *Masson*

[Veeramasuneni, 1996]; S. Veeramasuneni, M.R. Yalamanchili, J.D. Miller; Measurement of interaction forces between silica and α alumina by AFM; **1996**; *J. Colloids and Interface Science*, 184, 594-600

[Verwey & Overbeek, 1948]; E.J.W. Verwey, J.T.G. Overbeek ; Theory of the stability of lyophobic colloids; **1948**; *Elsevier Publishing Company*

[Visser, 1995]; J. Visser; Particle adhesion and removal: a review; **1995**; *Particulate Science and Technology vol 13*, 169-196

[Wang, 1999]; W. Wang, J.C.T. Kwak; Adsorption at the alumina-water interface from mixed surfactant solutions; **1999**; *Colloids and Surfaces A* 156, 95-110

[Yalamanchili, 1996]; M.R. Yalamanchili, S. Veeramasuneni, M.A.D. Azevedo, J.D. Miller; Use of atomic force microscopy in particle science and technology research; **1998**; *Colloids and surfaces A* 133, 77-88

[Yang, 2003]; D. Yang, W. Li, Q. Kang, D. Shen; Influence of light scattering of residual silica particles on the estimation of surfactants adsorption by spectrometry; **2003**; *Colloid and Surfaces A*, 227, 113-123

[Yildirim, 2001]; I. Yildirim; Surface free energy characterization of powders; **2001**; *Thesis, Blackburg, Virginia*

[Zhang, 2000]; F. Zhang, A.A. Busnaina, M.A. Fury, S.Q. Wang; The removal of deformed submicron particules from silicon wafers by spin rinse and megasonics; **2000**; *Journal of electronic materials*, vol 29, 199-204

ANNEXES

Annexe 1 : Développement de l'équation de Poisson-Boltzmann

L'équation de Poisson-Boltzmann est généralement décrite sous la forme :

$$\Delta V = \kappa^2 V$$

Or il a été nécessaire de développer cette expression pour deux surfaces lorsqu'elles ne sont pas au même potentiel fixé.

Ainsi, l'équation devient sur une dimension :

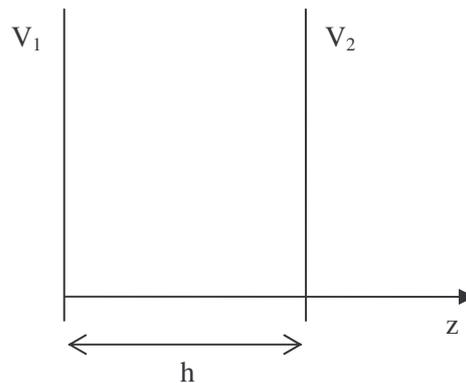
$$\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} = \kappa^2 V$$

Qui peut avoir deux solutions :

$$A \exp(\kappa z) + B \exp(-\kappa z)$$

ou

$$A' \cosh \kappa z + B' \sinh \kappa z$$



Selon le schéma ci dessus, les solutions sur V_1 et V_2 sont :

$$V_1 = A \exp(\kappa h / 2) + B \exp(-\kappa h / 2)$$

$$V_2 = A \exp(-\kappa h / 2) + B \exp(\kappa h / 2)$$

Pour obtenir le coefficient A, on multiplie une équation par $\exp(\kappa h)$ et on les soustrait et on procède de même pour obtenir le coefficient B :

$$V_1 \exp(\kappa h) - V_2 = A [\exp(3\kappa h / 2) - \exp(-\kappa h / 2)]$$

$$A = \frac{V_1 \exp(\kappa h) - V_2}{\exp(\kappa h / 2) [\exp(\kappa h) - \exp(-\kappa h)]} = \frac{V_1 \exp(\kappa h) - V_2}{2 \exp(\kappa h / 2) \sinh \kappa h}$$

$$V_1 - V_2 \exp(\kappa h) = B [\exp(-\kappa h / 2) - \exp(3\kappa h / 2)]$$

$$B = \frac{V_1 - V_2 \exp(\kappa h)}{\exp(-\kappa h / 2) [\exp(-\kappa h) - \exp(\kappa h)]} = \frac{V_1 - V_2 \exp(\kappa h)}{-2 \exp(-\kappa h / 2) \sinh \kappa h}$$

Soit $V(z)$ le résultat de l'équation sur z :

$$V(z) = \left(\frac{V_1 \exp(\kappa h) - V_2}{2 \exp(\kappa h / 2) \sinh \kappa h} \right) \exp(\kappa z) - \left(\frac{V_1 - V_2 \exp(\kappa h)}{2 \exp(-\kappa h / 2) \sinh \kappa h} \right) \exp(-\kappa z)$$

$$V(z) = \frac{1}{2 \exp(\kappa h / 2) \sinh \kappa h} [V_1 (\exp(\kappa(h+z)) - \exp(-\kappa z)) + V_2 (\exp(\kappa(h-z)) - \exp(\kappa z))]$$

$$V(z) = \frac{1}{2 \exp(\kappa h / 2) \sinh \kappa h} \left[V_1 \exp(\kappa h / 2) (\exp(\kappa(z+h/2)) - \exp(-\kappa(z+h/2))) \right. \\ \left. + V_2 \exp(\kappa h / 2) (\exp(\kappa(z-h/2)) - \exp(-\kappa(z-h/2))) \right]$$

$$V(z) = \frac{\exp(\kappa h / 2)}{2 \exp(\kappa h / 2) \sinh \kappa h} [2V_1 \sinh \kappa(z+h/2) - 2V_2 \sinh \kappa(z-h/2)]$$

Finalement, le développement de l'équation Poisson-Boltzmann sur z , entre deux surfaces planes séparées d'une distance h , aux potentiels différents devient :

$$V(z) = \frac{1}{\sinh \kappa h} [V_1 \sinh \kappa(z+h/2) - V_2 \sinh \kappa(z-h/2)]$$

Annexe 2 : Appareils utilisés, AAS et CI

Les appareils sont utilisés pour la détection de traces métallique pour la spectroscopie d'absorption atomique (AAS) et de traces d'ions pour la chromatographie ionique (CI).

Spectroscopie d'absorption atomique

La spectroscopie d'absorption atomique, ou AAS, permet de déterminer la présence et la concentration de métaux dans des échantillons liquides. L'AAS étudie les absorptions de lumière par l'atome libre, c'est-à-dire lorsque celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre. L'adsorption des radiations électromagnétiques des régions visibles et UV du spectre par les atomes libres résulte d'un changement dans la structure électronique. On l'observe lorsque la radiation caractéristique d'un élément passe dans un nuage de vapeur atomique de l'échantillon. L'échantillon est aspiré puis vaporisé par aspiration de la solution dans une flamme.

Tout instrument d'adsorption atomique contient les éléments suivants Figure 1) :

- une source de lumière (source primaire : lampe à cathode creuse) qui produit une radiation caractéristique de l'élément à doser à la longueur d'onde λ_0 ;
- un système pour moduler le rayonnement provenant de la source ;
- un atomiseur dont le rôle est de produire un nuage d'atome à l'état fondamental ;
- un monochromateur qui sert à éliminer toutes les radiations autres que celles à la longueur d'onde λ_0 ;
- un détecteur couplé à un système électronique pour enregistrer et traiter les signaux.

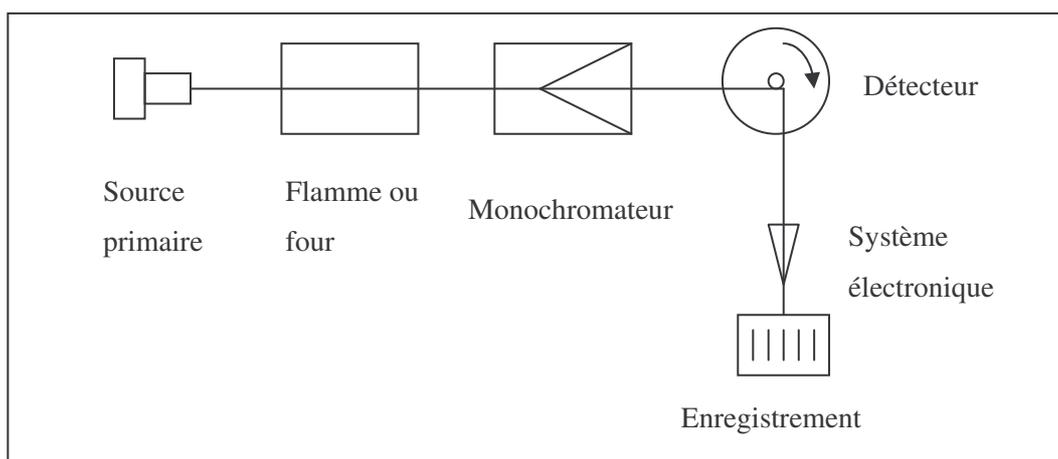


Figure 1: Principe de fonctionnement de la spectrométrie d'adsorption atomique.

La lampe à cathode creuse est constituée de l'élément que l'on veut doser. Un vide poussé est réalisé dans l'ampoule qui est ensuite remplie d'un gaz rare (argon ou néon).

Le gaz rare est ensuite ionisé (par différence de potentiel entre les deux électrodes) et les ions bombardent alors la cathode, arrachant des atomes à celle-ci : ces atomes sont donc libres et excités par les chocs. Il se produit alors une émission atomique de l'élément constitutif de la cathode creuse.

L'échantillon à analyser (liquide) est aspirée au moyen d'un capillaire par le nébuliseur. A la sortie du capillaire, la solution est pulvérisée en un aérosol constitué de fines gouttelettes. Cet aérosol pénètre dans la chambre de nébulisation où les plus grosses gouttelettes sont éclatées pour former un brouillard homogène. L'aérosol pénètre dans le brûleur puis dans la flamme : le solvant de la gouttelette est éliminé et il reste les sels ou particules solides qui sont alors fondus, vaporisés puis atomisés. La flamme air/acétylène (2500°C) est la plus répandue et permet de réaliser le dosage de nombreux éléments.

L'intensité de l'absorption est proportionnelle au nombre de particules absorbant la lumière selon la loi de Beer-Lambert :

$$A = \frac{\log I}{\log I_0} = \epsilon lc$$

où A est l'absorbance, I , l'intensité après absorption des atomes, I_0 l'intensité initiale de la source lumineuse, ϵ , le coef d'extinction molaire, l , le trajet optique et c , la concentration

La spectrométrie d'adsorption atomique permet d'analyser de nombreux métaux : Ag, Al, As, Ba, Be, Cd, Co, Cu, Cr, Mn, Ni, Pb, Se, Tl, V et Zn.

La limite de détection dépend de l'élément à analyser : elle est comprise entre un dixième et une vingtaine de ppb.

L'appareil utilisé est un spectromètre 400 Zeeman de la société Varian, possédant 5 cathodes creuses différentes, permettant de doser le chrome, le fer, le nickel, le cuivre et l'aluminium.

Chromatographie ionique

La chromatographie ionique, ou CI, permet de séparer et de quantifier les espèces ioniques présentes dans un échantillon liquide.

La CI est constituée d'un système d'injection de l'échantillon, d'une colonne, d'un détecteur et d'un système d'enregistrement et/ou d'analyse des chromatogrammes (Figure 2). La CI est constituée par deux appareils chromatographiques distincts, l'un permettant de séparer les anions et l'autre, les cations.

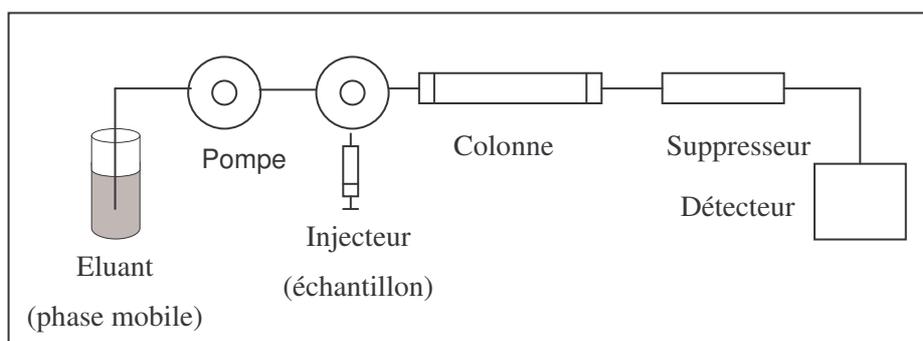


Figure 2: Principe de fonctionnement de la chromatographie ionique.

Le principe de la CI est basé sur un échange d'ions sur résine. La colonne est composée d'une résine chargée soit positivement (pour séparer les anions), soit négativement (pour séparer les cations). Cette résine est sous forme de billes de copolymères sur lesquelles sont greffés des groupements fonctionnels :

Ammonium quaternaire pour la séparation des anions (R_3N^+)

Sulfonates pour la séparation des cations (SO_3^-).

L'éluant, qui constitue la phase mobile est un acide (pour séparer les cations) ou une base (pour séparer les anions) en solution aqueuse : il emporte les ions à séparer. L'échange d'ions entre l'éluant et la résine est fonction des constantes d'équilibre : selon que l'interaction électrostatique entre la résine et les ions est plus ou moins forte, la séparation se fera plus ou moins facilement.

La détection est assurée par conductimétrie. Chaque ion a une conductivité spécifique qui peut être directement reliée à sa concentration comme le montre la relation :

$$G = \frac{\Lambda C}{1000K}$$

Où, G est la conductance (en Siemens), C est la concentration (en equiv.L^{-1}), K est la constante de la cellule (en cm^{-1}) et Λ est la conductance équivalente (somme des conductivités ioniques limites de chaque ion, affecté de son coefficient stoechiométriques, en $\text{ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{equiv}^{-1}$).

Le chromatogramme est représenté par des μS (Siemens) en fonction du temps de rétention.

Les limites de détection se situent entre 0,1 et 0,5 ppb suivant les espèces ioniques.

La séparation des anions se fait sur une chaîne DIONEX DX 320 et la séparation des cations sur une chaîne DIONEX DX 600.

Annexe 3 : Produits utilisés

Données [Handbook, 1991]* et fournisseurs.

Produit	Tf (°C)	Teb (°C)	Densité (kg.m ⁻³)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Autres caractéristiques	Fournisseur
EDI	0	100	1000	18,01	Résistivité=18,2 MΩ.cm	/
NaOH	318,4	1390	2130	40,0	Solution 1 mol.L ⁻¹	
NH₄OH	-77		910	35,05	Solution 25%	
HCl		110	1190	36,46	Solution 37%	
HNO₃	-42	83	1503	63,01	Solution 68%	
SDTEA (40%)		100	1050	415,58	CMC=7-10.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	IFRACHEM (76 St Pierre les Elbeufs)
CTAOH (10%)			990	301,56	CMC=10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Sodipro (38 Echirolles)
Triton X100		>200	1065	646	CMC=0,2-0,9.10 ⁻³ mol.L ⁻¹	Sodipro (38 Echirolles)
Poudres alumine (Al₂O₃)	2072	2980	3965	101,96	Diamètre des particules : 0,4 ; 1 ; 40 µm	Alpha Aesar (Allemagne)
Poudres saphir (Al₂O₃)	2072	2980	3965	101,96	Diamètre des particules : 25 ; 50 ; 80 µm	RSA Le Rubis (38 Jarrie)
Substrat saphir	2072	2980	3965	101,96	Diamètre 20 mm, monocristallin	RSA le Rubis (38 Jarrie)
Anodisation						Catidom (74 Seynod)

* [Handbook, 1991]; D.R. Lide; Handbook of chemistry and physics; **1991**; CRC Press

TITRE : Mises en œuvre de procédés de nettoyages en milieu aqueux de surfaces rugueuses d'alumine et étude de l'adhésion de particules sur ces surfaces.

RESUME

Le nettoyage ultrapropre des pièces de réacteur devient nécessaire pour l'optimisation des rendements sur plaquettes de silicium dans l'industrie de la microélectronique. Ce travail propose d'améliorer le nettoyage de ces pièces en axant la recherche sur les forces d'adhésion entre deux substrats d'alumine et leurs particules résiduelles en milieu aqueux. Après la caractérisation physico-chimique et la mesure de rugosité de nos systèmes, le calcul de la théorie DLVO est abordé. Une étude statistique de l'adhésion est développée en comparant les mesures de forces par microscopie à force atomique avec une particule d'alumine collée sur le levier et la théorie DLVO appliquée sur les surfaces rugueuses. Nous avons investigué des méthodes de nettoyages pouvant vaincre cette adhésion, et en particulier l'apport d'énergie dans le milieu par ondes ultra sonores. Dans ce sens, une méthode de mesure de la densité particulaire surfacique a été développée en fonction des paramètres intrinsèques aux ultrasons sur chaque substrat. Les moyens d'amélioration, toujours à l'aide d'ultrasons, ont été les nettoyages par l'augmentation de la température, la variation du pH des solutions et l'ajout de tensioactifs.

DISCIPLINE : Physico-chimie des matériaux

MOTS-CLES : Adhésion, théorie DLVO, particule, potentiel zêta, alumine, ultrasons, tensioactifs

TITLE: Implementation of cleaning processes in aqueous media of rough alumina surfaces and study of particles adhesion on these surfaces

ABSTRACT

Ultracleanliness of tool kit parts become necessary for wafer yield optimization in semiconductor industry. This study suggests parts cleaning improvement with focus on adhesion forces between two alumina substrates and their residual particles in aqueous medium. After physical chemical characterization and roughness measurement on our systems, forces are calculated by DLVO theory. A statistical study has been developed adhesion measured by atomic force microscopy force measurements with alumina colloid probe. This approach is compared to DLVO theory applied to rough surfaces.

Then, we investigate some cleanings to overcome this adhesion. First with ultrasonic waves, it was developed a measurement method versus frequency, application time and power and fixed parameters were defined for each substrate. The cleaning improvements, always with the help of ultra-sonic, had driven to use temperature increase, pH solutions shift, and surfactants addition.

KEY WORDS: Adhesion, DLVO theory, particle, zeta potential, alumina, ultrasound, surfactants

INTITULE et ADRESSE des LABORATOIRES :

Laboratoire d'Electronique, de Technologie et d'Information, Commissariat à l'Energie Atomique (CEA-LETI), 17 rue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex 09

Laboratoire de Physique de la Matière Condensée et Nanostructures (LPMCN), 6 rue Ampère 69622 Villeurbanne Cedex