



HAL
open science

Ultra propreté: des microgouttes aux nanoparticules

Adeline Lallart

► **To cite this version:**

Adeline Lallart. Ultra propreté: des microgouttes aux nanoparticules. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Grenoble Alpes, 2019. Français. NNT : 2019GREAY019 . tel-02444196

HAL Id: tel-02444196

<https://theses.hal.science/tel-02444196v1>

Submitted on 17 Jan 2020

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE LA COMMUNAUTÉ UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : PHYSIQUE APPLIQUÉE

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Adeline LALLART

Thèse dirigée par **Elisabeth CHARLAIX**, UGA

préparée au sein du **Laboratoire Laboratoire Interdisciplinaire
de Physique**
dans l'**École Doctorale Physique**

Ultra propreté : des microgouttes aux nanoparticules

Ultra cleanliness: microdroplets with nanoparticles

Thèse soutenue publiquement le **7 juin 2019**,
devant le jury composé de :

Monsieur JOSE BICO

MAITRE DE CONFERENCES, ESPCI - PARIS, Rapporteur

Monsieur ARNAUD ANTKOWIAK

PROFESSEUR, SORBONNE UNIVERSITES - PARIS, Rapporteur

Monsieur ETIENNE BARTHEL

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS DELEGATION PARIS-CENTRE,
Examineur

Monsieur JOËL CHEVRIER

PROFESSEUR, UNIVERSITE GRENOBLE ALPES, Président

Monsieur JEAN-PHILIPPE MATAS

PROFESSEUR, UNIVERSITE LYON 1, Examineur



La vérité, c'est qu'il y a une quantité incroyable de gouttes qui ne font pas déborder le vase.

—R. Gary, *Gros-Câlin*

REMERCIEMENTS

Après trois années écoulées selon l'échelle temporelle particulière propre à la réalisation de la thèse, arrive enfin la dernière étape : les remerciements. Ce que je retiendrais principalement de cette expérience, c'est que toutes les connaissances scientifiques peuvent s'acquérir mais qu'un travail aussi complexe ne se réalise jamais seul.

A partir de ce constat, je souhaite tout d'abord remercier mon jury de thèse. Merci à Joël Chevrier d'avoir accepté de présider ce jury, à Arnaud Antkowiak et José Bico qui m'ont fait l'honneur de rapporter mon travail. A Etienne Barthel et Jean-Philippe Matas qui l'ont quant à eux examiné. Merci à vous, pour vos remarques, vos questions et les différentes discussions. Lors de ma soutenance, j'ai pu apprécier et remarquer que la recherche scientifique était loin d'être uniquement un exercice mais qu'elle s'accompagne de passion. Je remercie Philippe Garnier d'avoir été à l'origine de ce sujet, de m'avoir encadrée à STMicroelectronics et Elisabeth Charlaix pour avoir accepté de diriger cette thèse. Je voudrais exprimer ma gratitude à Alain Cartellier pour avoir co-dirigé cette thèse mais surtout pour m'avoir montré comment utiliser mes dix doigts et les raccords rapides, merci d'avoir pris le temps de toujours répondre à mes questions et d'avoir été aussi réactif pour la correction de ce manuscrit. Enfin, last but not least, un grand merci à Elise Lorenceau, je suis très heureuse que la vie t'ait amenée à Grenoble dès le début de ma thèse, celle-ci n'aurait pas été la même sans toi. Merci pour toutes ces discussions (qui vont me manquer) et merci de m'avoir montré comment aller encore plus loin dans la compréhension d'un problème.

Bien sûr en dehors de l'encadrement officiel de nombreuses personnes ont un rôle essentiel. Merci à Stéphane Zoll puis Claire Richard de m'avoir accueillie au sein de l'équipe WET de ST-Microelectronics. Merci à mes collègues, que ce soit du côté R&D ou Eng, qui pour certains sont devenus bien plus que cela. Merci à Clément, Côme, Corentin, Emilie D., Emilie P., Fabien, Franck, Gaëlla, Kevin, Laurent, Loïc, Lucile, Marc, Marina, Mickaël, Patrice, Rémi, Shayma, Thomas, Yann et Charly (je suis sûre que tu étais en WET). Je remercie aussi des personnes des différents ateliers qui ont toujours été bienveillantes, Benedicte Mortini, Mathieu Papinutti, Pascal Bichebois, Guillaume Courgoulet, Maxime Templier, Tiffany Broc, Patrick Joubin, Cécile Jenny, Marion Croisy, Yannick Bordes, Nadège Teuf et à tout ceux qui ont participé à ce travail. Merci à Fabrice Buisine de m'avoir aidé et expliqué les subtilités des équipements.

Au cours de ces trois années j'ai eu la chance de travailler en collaboration avec le CEA Leti. Je tiens à exprimer ma gratitude à Pascal Besson, Virginie Loup, Raluca Tiron, Isabelle Servin et Michael May pour avoir partagé votre point de vue et aidé à la réalisation de caractérisation particulière.

Je tiens aussi à remercier Guennou Coupier pour la partie rhéologie, Erik Abegg d'avoir pris le temps de m'expliquer le fonctionnement de l'AFM, Laure Vignal pour son aide sur le fonctionnement du PDI, Martin Obligado d'avoir créer autant de routine et subroutine pour une caractérisation visuelle du spray, Anthony Lefebvre pour avoir pris le temps d'expliquer le fonctionnement de la sonde optique et de n'avoir jamais protesté lorsqu'il fallait en recréer une par ma faute (je souhaite par la même occasion bon courage à Yann Mezui-M-Obiang et encore merci de m'avoir aidé avec le module et le nettoyage des sondes). Un grand merci à Jérôme Giraud d'un point de vue professionnel, sans cette fameuse tournette tout cela n'aurait pas été possible, et d'un point de vue personnel, ça va me manquer de ne plus passer à ton bureau mais je trouverais bien une nouvelle occasion. Merci à Toufik Bentaleb pour ta bonne humeur, je remets donc en jeu l'écharpe...

De manière générale, merci à toutes les personnes de STmicroelectronics, du CEA Leti, du LEGI et du LiPHY que j'ai eu la chance de rencontrer.

Merci enfin à la famille, aux amis, aux joueurs de basket du midi et aux habitants provisoires du RDC du B1bis et de l'aquarium, cette aventure n'aurait pas eu la même saveur sans vous.

Merci à Julien Bouville, pour approximativement tout.

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
1 ETAT DE L'ART	3
1.1 Les enjeux du procédé de nettoyage en microélectronique	4
1.1.1 Les contaminants	5
1.1.2 Origine de la contamination	6
1.1.3 Contraintes sur le nettoyage	7
1.2 Interactions particules/surface	9
1.2.1 En milieu sec	9
1.2.2 En milieu humide	12
1.2.3 Théorie DLVO	15
1.2.4 Synthèse sur les différentes forces	15
1.3 Vaincre les interactions particules/surface	17
1.3.1 Travail des forces extérieures	17
1.3.2 Méthodes de retrait particulaire	20
1.3.3 Objectifs de cette étude	37
Bibliographie	38
2 MATÉRIEL & MÉTHODES	43
2.1 Généralités	44
2.2 Contamination	46
2.2.1 Substrat	46
2.2.2 Particules	47
2.2.3 Dépôt des particules	47
2.2.4 Détection des particules	48
2.3 Procédure de retrait particulaire	55
2.3.1 Equipement de traitement humide mono-plaquette	55
2.3.2 Procédé de spray	55
2.4 Caractérisation du spray	58
2.4.1 Interféromètre à Phase Doppler (PDI)	58
2.4.2 Sonde Doppler	65
2.4.3 Comparaison des appareils	70
2.5 Contrôle du procédé de nettoyage et paramètres pertinents exhaustifs	71
2.5.1 Les paramètres liés à l'utilisation du spray	71

2.5.2	Les paramètres du procédé de spray	72
2.5.3	Les paramètres liés à l'environnement et à la contamination	72
2.5.4	Reproductibilité du procédé de retrait particulaire	74
2.5.5	Influence du pré-mouillage sur l'efficacité de retrait	76
2.5.6	Influence de la rotation sur l'efficacité de retrait	76
2.5.7	Conclusion	78
	Bibliographie	79
3	MODÉLISATION DU RETRAIT PARTICULAIRE	81
3.1	Retrait physique ou chimique ?	82
3.1.1	Retrait particulaire : La prépondérance de l'impact des gouttes	82
3.1.2	Dénombrement	83
3.1.3	Influence de la position R_{NS} du spray sur l'efficacité de retrait particulaire	84
3.2	Influence de t_s	88
3.2.1	Résultats expérimentaux	88
3.2.2	Champs de pression et de contrainte exercés lors de l'impact d'une goutte sur une surface	92
3.3	Influence du temps d'attente τ_{aging}	97
3.3.1	Résultats expérimentaux	97
3.3.2	Détermination de la force d'adhésion	98
3.3.3	Détachement de la particule	99
3.3.4	Cinématique du décollement	102
3.4	Synthèse	106
	Bibliographie	107
4	CONFRONTATION DU MODÈLE AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX	109
4.1	Forme générale de l'équation (3.30)	110
4.2	Influence de la contamination	111
4.2.1	Vieillessement du contact τ_{aging}	112
4.2.2	Taille des particules	113
4.2.3	Nature de la contamination	114
4.2.4	Influence de l'humidité lors de la conservation des plaques sur l'efficacité de retrait particulaire	116
4.3	Influence du spray	121
4.3.1	Comparaison de deux sprays de même modèle	121
4.3.2	Influence de t_s à l'échelle locale	123
4.3.3	Influence de Q_L et de Q_g	124
4.4	Influence de la physico-chimie	137

4.4.1	Impact du fluide	137
4.4.2	Influence de la concentration en eau dans la solution chimique	142
4.4.3	Surfaces hydrophobes	143
4.4.4	Surfaces texturées	147
4.5	Synthèse	150
4.5.1	Pertinence du modèle vis à vis de l'ensemble de nos données	150
4.5.2	Comparaison modèle et données de la littérature	155
	Bibliographie	159
5	RETRAIT PARTICULAIRE PAR COUCHAGE POLYMÈRE	161
5.1	Mise en évidence du phénomène	163
5.1.1	Matériel et méthode	163
5.1.2	Comparaison avec les observations de la littérature	166
5.2	Identification des étapes clefs du procédé	168
5.2.1	Le retrait du polymère	168
5.2.2	Le couchage polymère	173
5.3	Performances du procédé	180
5.3.1	Temps de vieillissement du contact τ_{aging}	180
5.3.2	Nature et taille de la contamination	181
5.3.3	Texturation de la surface	183
5.4	Discussion	184
5.4.1	Caractéristiques des couches polymères	185
5.4.2	Retrait partiel de la couche polymère	186
5.4.3	Comportement des couches polymères face à une contrainte	192
5.5	Conclusion	194
	Bibliographie	197
	CONCLUSION GÉNÉRALE	199
	Bibliographie	202
	Glossaire	203

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le domaine de la microélectronique, toujours plus omniprésent dans notre environnement quotidien, poursuit sa course à la miniaturisation : nos téléphones sont de plus en plus petits et performants et les voitures autonomes se développent. Afin de répondre à ces besoins grandissants, le secteur doit constamment évoluer. Deux contraintes apparaissent alors. La première est économique, puisque les éléments microélectroniques doivent être à la fois de plus en plus petits mais aussi de plus en plus rentables. La seconde est environnementale, car ces éléments doivent être fabriqués en respectant au mieux les conditions du développement durable. Dans ce cadre, les étapes de nettoyage, représentant environ un tiers des 300 étapes nécessaires à la fabrication d'un circuit intégré, jouent un rôle prépondérant. Ces dernières permettent de retirer les particules apportées par les étapes de fabrication successives ou encore par l'environnement dans lequel séjournent les surfaces. Ainsi, un procédé de nettoyage performant doit à la fois permettre d'atteindre un bon rendement économique pour le producteur et une qualité de produit capable de satisfaire les besoins du client tout en garantissant une pression environnementale acceptable par la société.

Dans ce travail, deux procédés de nettoyage sont étudiés, chacun à un degré de description différent. La première méthode concerne l'utilisation d'un spray et sa capacité à retirer des particules de taille nanométrique d'une surface. Un modèle microscopique de l'action des gouttes pour la décontamination de surface est proposé. Ce dernier dépasse le cadre de la microélectronique et peut s'appliquer dans des contextes de nettoyage différents comme celui des sols ou d'un véhicule par un spray à haute pression. Le second procédé est basé sur l'application d'une couche polymère suivie de son retrait de la surface à décontaminer. Les études menées sur cette méthode sont plus descriptives et proposent des perspectives afin d'améliorer les performances obtenues.

L'objectif de cette thèse CIFRE menée en collaboration entre STMicroelectronics, le CEA LETI, les laboratoires du LEGI et du LiPHY est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans les procédés de nettoyage. Le savoir-faire expérimental et théorique de ces laboratoires est complémentaire : les mesures d'efficacité de retrait particulière ont été réalisées sur des équipements industriels de production uniquement disponibles sur le site de STMicroelectronics. Une utilisation efficace de ces équipements très perfectionnés nécessite de multiples étapes de préparation (notamment de la surface) et donc du temps : il faut typiquement deux jours pour obtenir un seul point expérimental dans le cas optimum où tous les équipements sont disponibles. L'analyse statistique des caractéristiques de sprays a été quant à elle effectuée au LEGI alors que l'élaboration du modèle théorique ainsi que la caractérisation des polymères ont été réalisées au LiPHY.

Cette thèse est organisée comme suit. Dans le **premier chapitre**, on présente successivement les enjeux du procédé de nettoyage dans le domaine particulier de la microélectronique ainsi qu'une revue bibliographique des interactions entre particules et surface. Par ailleurs, une revue non exhaustive des procédés de nettoyage aujourd'hui utilisés est donnée. Bien évidemment, les mécanismes de nettoyage sous l'action d'un spray ou d'un polymère proposés dans la littérature sont discutés avec une attention toute particulière afin de mettre en relief les questions actuelles sur les performances de ces procédés.

La méthodologie et les différents équipements employés pour analyser les performances de décontamination, ainsi que ceux permettant la caractérisation du spray, sont décrits dans la première partie du **deuxième chapitre**. La seconde partie concerne la détermination des paramètres pouvant influencer l'efficacité de retrait particulière du procédé.

Dans le **troisième chapitre**, les principaux résultats expérimentaux ayant servi à l'élaboration du modèle présenté dans cette thèse sont donnés. Ce dernier comporte plusieurs ingrédients. D'une part, un bilan des actions mécaniques exercées sur une particule nanométrique par une goutte en écoulement est réalisé. Ensuite, on introduit une force d'adhésion évoluant avec le temps par nucléation d'un pont capillaire entre la particule et la surface. Enfin, une description statistique de la probabilité qu'un impact de goutte soit suffisamment efficace pour décoller une particule est proposée.

Ce modèle fait intervenir un grand nombre de variables. L'influence de chacune, quantifiée expérimentalement, est comparée aux prédictions du modèle dans le **chapitre 4**. Ainsi, les influences des conditions de contamination (nature de la contamination et de la surface, temps de vieillissement et humidité) et de procédé (temps d'action du spray, débit gaz et fluide) ont été sondées. Enfin, le modèle est confronté aux résultats quantitatifs de la littérature préalablement présentés dans le chapitre 1. Ce quatrième chapitre clôture notre étude du nettoyage par spray.

Dans le **chapitre 5**, la méthodologie et l'état de l'art concernant le procédé de nettoyage par utilisation de polymère sont exposés. Les résultats obtenus par cette méthode sont présentés afin de proposer des perspectives et un éventuel mécanisme de décontamination des surfaces.

Pour conclure, des perspectives et des limitations relatives à ces deux techniques de nettoyage présentées dans cette thèse sont discutées.

Chapitre 1

ÉTAT DE L'ART

Sommaire

1.1	Les enjeux du procédé de nettoyage en microélectronique	4
1.1.1	Les contaminants	5
1.1.2	Origine de la contamination	6
1.1.3	Contraintes sur le nettoyage	7
1.2	Interactions particules/surface	9
1.2.1	En milieu sec	9
	Force de VAN DER WAALS	9
	Force de friction solide	12
	Force électrostatique	12
1.2.2	En milieu humide	12
	Force de VAN DER WAALS	12
	Force électrostatique	12
	Force capillaire	13
1.2.3	Théorie DLVO	15
1.2.4	Synthèse sur les différentes forces	15
1.3	Vaincre les interactions particules/surface	17
1.3.1	Travail des forces extérieures	17
1.3.2	Méthodes de retrait particulaire	20
	Méthode chimique	21
	Méthodes physiques	23
1.3.3	Objectifs de cette étude	37
	Bibliographie	38

1.1 Les enjeux du procédé de nettoyage en microélectronique

Depuis des décennies et la prédiction de Gordon E. MOORE en 1965 de la "loi de MOORE" la densité de transistors sur les circuits intégrés n'a cessé d'augmenter. Cette loi prédit, à coût constant, un doublement de la densité des circuits chaque année [1]. Cette évolution fut réévaluée en 1975, annonçant finalement que le nombre de transistors présents sur un circuit intégré doublera tous les deux ans. Cette tendance a, jusqu'à présent, été respectée (figure 1.1) [2]. Ainsi, des technologies d'une taille de 7nm sont actuellement présentes dans les tablettes tactiles ou encore dans les smartphones avec une densité pouvant atteindre $9 \cdot 10^7$ transistors par mm^2 . Cependant, les limites de cette évolution apparaissent avec, depuis 2004, la stagnation de la fréquence d'horloge due à l'échauffement de la puce par le mouvement de plus en plus rapide des électrons à travers les circuits. La miniaturisation devient aussi de plus en plus compliquée car à l'échelle nanométrique, le comportement des électrons est régi par des incertitudes quantiques qui réduisent la fiabilité des transistors [3].

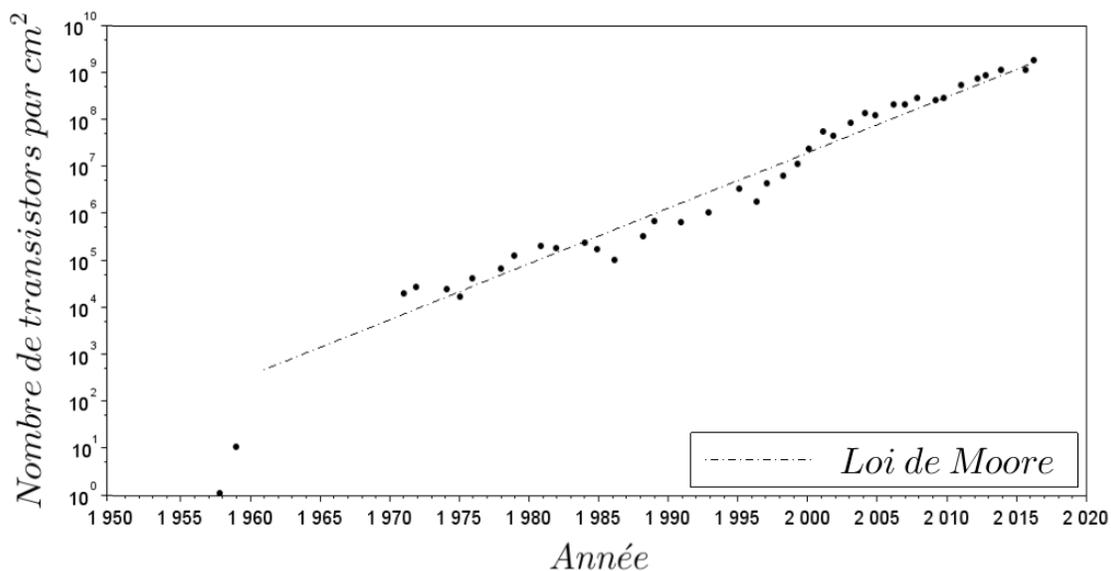


FIGURE 1.1 – Evolution de la densité des transistors par rapport à la prédiction de la loi de MOORE en échelle semi-logarithmique [2].

Par ailleurs, outre les limitations quantiques et thermiques déjà évoquées, la course à la miniaturisation électronique soulève un autre problème : la taille des particules intempestives pour les circuits a suivi cette réduction en taille. Par conséquent, des particules de quelques dizaines de nanomètres qui se trouvaient être inoffensives pour des circuits électroniques il y a quelques années, se révèlent nuisibles pour les circuits d'aujourd'hui. Ainsi, en plus des étapes propres à la réalisation des éléments de microélectronique, les procédés de fabrication des circuits électroniques

comportent aujourd'hui de nombreuses phases de nettoyage permettant d'éliminer la pollution des puces par des particules se trouvant par exemple dans l'environnement gazeux autour des microcircuits. Aujourd'hui, ces étapes concernent près d'un tiers des 300 séquences nécessaires à la fabrication des circuits intégrés et représentent environ 17% du prix de revient des étapes [Front-End](#) (premières étapes de fabrication avant les interconnexions métalliques durant lesquelles sont fabriqués les transistors) [4]. Dès lors, les enjeux industriels du procédé de nettoyage sont doubles : améliorer son efficacité afin d'accroître le rendement des produits tout en développant un processus économe dans le but de minimiser les coûts de production.

1.1.1 Les contaminants

Les effets néfastes sont variables en fonction de la nature de la contamination. Il en existe trois types majeurs [5] :

- La contamination métallique,
- La contamination moléculaire,
- La contamination particulaire.

La contamination métallique, comme son nom l'indique concerne l'ensemble des éléments métalliques dont la forme chimique peut se présenter soit sous forme élémentaire (Fe, Cu, Ni,...) soit sous forme ionique (FeO_2, \dots). Cette contamination peut modifier les propriétés électriques des composants, les propriétés intrinsèques du silicium par la diffusion des espèces ou encore altérer la cinétique de croissance des couches.

La contamination moléculaire, [Airborne Molecular Contamination \(AMC\)](#) quant à elle, a été séparée en quatre catégories selon le [Semiconductor Equipment and Materials International \(SEMI\)](#) :

- Les acides : corrosion des interconnexions métalliques, formation de cristaux, ...
- Les bases : impact sur le développement des résines à amplification chimique,
- Les organiques condensables : influence sur les cinétiques de croissance et de gravure,
- Les dopants : modification des profils de dopage.

La contamination de type particulaire dégrade les performances électriques du dispositif. Les particules adhèrent à la surface grâce notamment aux forces électrostatiques et aux forces de VAN DER WALLS (cf. section 1.2). La présence de particules sur les surfaces peut avoir plusieurs conséquences délétères. Tout d'abord, elles peuvent masquer une partie du rayonnement lors des étapes de lithographie et de gravure sèche. Ensuite, si elles ne sont pas retirées rapidement, elles

peuvent s'incruster dans les dépôts des couches qui vont suivre comme illustré sur la figure 1.2a. Enfin, dans le cas où la particule est suffisamment grosse et faite de matériaux conducteurs, elle peut provoquer des courts-circuits (figure 1.2b) [6].

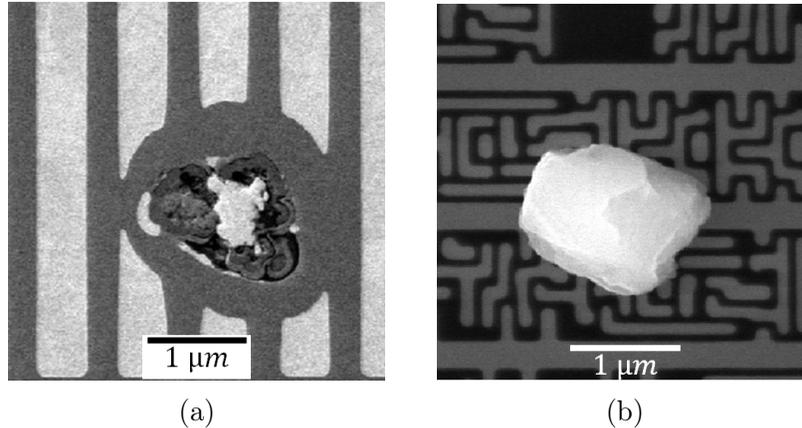


FIGURE 1.2 – Exemples de défauts liés à la présence de particule en surface lors du procédé de fabrication

- a) Particule incluse dans la couche métallique empêchant le dépôt efficace des couches suivantes,
 b) Particule en surface provoquant un court-circuit.

Les spécifications en termes de contamination particulaire sont répertoriées dans la feuille de route de l'[International Technology Roadmap for Semiconductors \(ITRS\)](#). La taille critique des particules, égale à la moitié de la largeur des grilles de transistors, est passée de 12 nm en 2015 à 7 nm en 2021 (tableau 1.1) [7]. Le retrait de telles particules nanométriques est à la fois un enjeu technique et une priorité stratégique pour les fabricants de circuits intégrés.

Année	2007	2010	2015	2018	2021	2028
Longueur de grille [nm]	65	45	24	18	14	7,7
Taille particule [nm]	32,5	22,5	12	9	7	3,9
Particules [# / cm ⁻²]	0,023	0,025	0,02	-	-	-

TABLE 1.1 – Exigence en termes de défauts des procédés de nettoyages d'après les éditions 2004 et 2015 de l'ITRS [7].

1.1.2 Origine de la contamination

Trois sources majoritaires de contamination existent :

- Les procédés,
- L'environnement,

- Le personnel.

Au niveau des procédés, l'origine d'une première source de contamination trouve sa source dans l'utilisation de produits chimiques, qui, bien que filtrés, peuvent contenir des contaminants de type particulaire ou métallique provenant par exemple de la corrosion des tuyaux. De plus, le procédé lui-même peut être source de contamination. En effet, lors d'une étape de gravure sèche, l'attaque de la chambre contenant les produits chimiques, peut induire une densité de particules métalliques dans le gaz environnant le circuit pouvant atteindre jusqu'à 100 particules de taille supérieure à $0,2\mu\text{m}$ par cm^2 [4]. D'autres étapes, comme celles de [Chemical Mechanical Planarization \(CMP\)](#), dans lesquelles un tissu de polissage est utilisé accompagné de slurries (colloïdes) afin d'aplanir la surface, peuvent être contaminantes.

L'environnement de la salle blanche n'apporte qu'une faible contribution à la contamination, les plaques n'étant pas en contact avec l'atmosphère de la salle blanche mais stockées dans des boîtes fermées appelées [Front Opening Unified Pod \(FOUP\)](#) (figure 2.2).

Le personnel par sa présence apporte une forte contamination. Le simple fait qu'une personne se tienne debout produit en moyenne 100 000 particules d'un diamètre supérieur à $0,3\mu\text{m}$ par minute et lorsque cette personne marche lentement (3km/h), la quantité de particules émises monte jusqu'à 5 000 000 par minute [8].

1.1.3 Contraintes sur le nettoyage

Deux contraintes principales doivent être prises en compte lorsque l'on parle de nettoyage en microélectronique :

- La compatibilité des matériaux

Lors d'un nettoyage de type humide, il faut s'assurer qu'exposer les composants microélectroniques au produit chimique utilisé ne risque pas de les endommager. Par exemple, la solution [Sulfuric Peroxide Mixture \(SPM\)](#) composée de H_2SO_4 et de H_2O_2 ne peut être utilisée en présence de métaux car elle risque de les corroder.

- La présence de motifs sur les surfaces

La présence de motifs sur les surfaces restreint l'emploi des différents procédés de nettoyage. En effet, pour nettoyer une surface, l'énergie de nettoyage doit être supérieure à l'énergie d'adhésion de la particule tout en restant inférieure à l'énergie de rupture des motifs (figure 1.3). Par

exemple, l'utilisation de brosse est susceptible de déformer les motifs, elle est donc réservée aux surfaces planes.

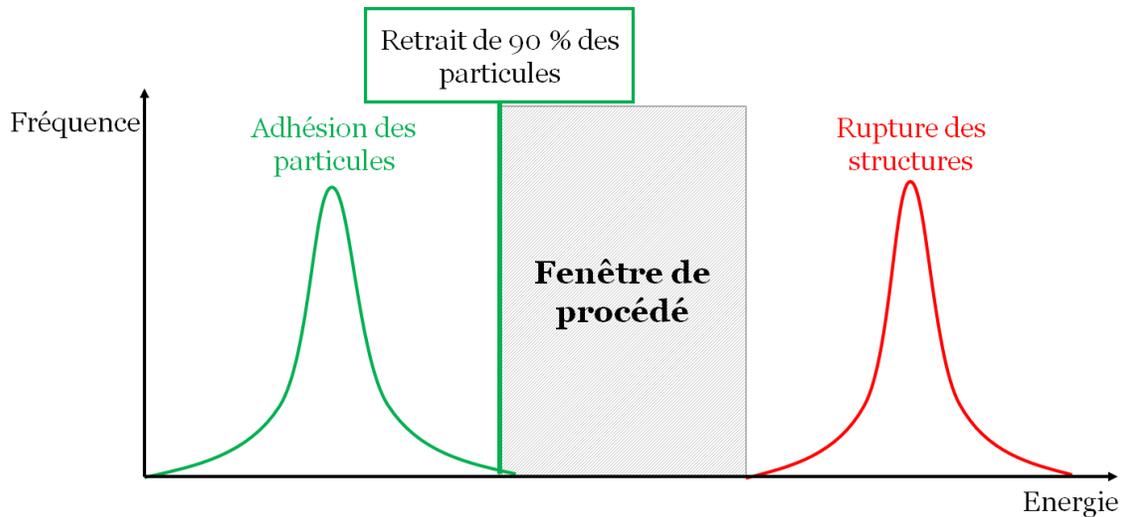


FIGURE 1.3 – Représentation de la fenêtre de procédé entre la distribution de l'énergie d'adhésion des particules et de l'énergie de rupture des structures.

Cette fenêtre de procédé, pour laquelle les particules sont retirées sans endommagement des motifs présents sur la surface, peut être réduite pour deux raisons majeures (figure 1.4) :

- **La miniaturisation** : La réduction de la zone de contact entre les motifs et la surface entraîne une réduction de l'énergie de rupture des motifs.
- **Le vieillissement des particules** : Lorsqu'une particule est présente sur une surface, cette dernière peut se déformer et ainsi augmenter sa surface de contact au cours du temps [9]. Afin d'éviter ce phénomène et pour obtenir une fenêtre de procédé plus importante, le nettoyage de la surface doit être effectué le plus rapidement possible après la contamination.

Dans le but d'obtenir un nettoyage efficace, il faut donc se placer dans la zone optimale où l'énergie développée par le nettoyage est supérieure à l'énergie d'adhésion des particules mais inférieure à celle des motifs. Pour cette raison, nous allons maintenant nous intéresser aux interactions entre les particules et les surfaces.

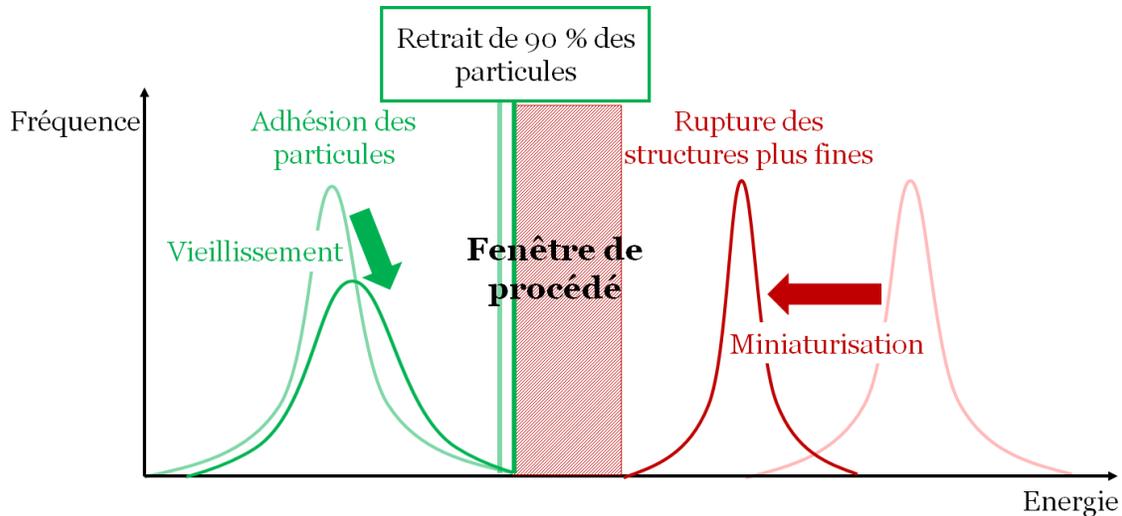


FIGURE 1.4 – Réduction de la fenêtre de procédé due à l'augmentation de l'énergie d'adhésion des particules par leur déformation et à la diminution de l'énergie de rupture des structures du fait de la miniaturisation des composants.

1.2 Interactions particules/surface

Dans cette partie, les expressions des forces majoritaires dans le cas d'un contact entre une particule et une surface en environnement sec ou humide sont explicitées. Les ordres de grandeurs de ces dernières sont ensuite comparés. On considère ici que les surfaces sont écartées d'une distance h (figure 1.5a). Dans le cas de deux surfaces de silicium, la distance minimale d'approche, soit la valeur minimale de h est de $h_{LJ}=4\text{\AA}$ à cause de la répulsion stérique et électrostatique très forte à courte portée [10, 11]. On appelle F_{adh} la résultante des forces d'interaction entre la particule et la surface. On considèrera ici des interactions de VAN DER WAALS, électrostatique et capillaire.

1.2.1 En milieu sec

Force de VAN DER WAALS

La force de VAN DER WAALS tient une place importante dans les interactions puisque cette dernière existe entre tous types d'atomes, que ceux-ci soient chargés ou neutres. En fonction de la nature des deux molécules ou atomes, cette force se divise en trois catégories [12] :

- **Les forces de KEESOM** dues à l'interaction entre deux dipôles permanents libres de rotation (orientation),
- **Les forces de DEBYE** présentes dans le cas d'un dipôle permanent en interaction avec un dipôle induit (induction),
- **Les forces de LONDON** existantes entre deux dipôles induits (dispersion).

La force d'interaction de VAN DER WAALS rassemble donc ces trois interactions dipôle-dipôle. Son expression, dans le cas d'une sphère de diamètre d_p en contact avec une surface plane (figure 1.5a), est (Eq. (1.1)) :

$$F_{vdw} = -\frac{A_H d_p}{12h^2} \quad (1.1)$$

Où A_H est la constante de HAMAKER et h , la distance entre les deux surfaces au niveau du contact.

Lors du contact entre une sphère et une surface plane, l'un ou les deux matériaux en présence peuvent se déformer. Une augmentation de la force d'adhésion résulte de cette déformation due à la modification de la zone de contact. Celle-ci dépend entre autres de la dureté des matériaux et du temps de présence de la sphère sur la surface plane [13]. Le rayon de contact peut se déterminer par différents modèles. Lorsque la déformation est élastique, les théories JOHNSON-KENDALL-ROBERTS (JKR) et DERJAGUIN-MUELLER-TOPOROV (DMT) sont couramment employées. La théorie MAUGIS-POLLOCK (MP), elle, prend en compte la déformation plastique dans son calcul de rayon [12]. Dans le cas d'une particule de SiO_2 sur une surface de silicium, la théorie du contact de référence est la théorie JKR applicable aux matériaux relativement souples [14]. Le module de YOUNG d'une surface de silicium, dans le cas d'une orientation $\langle 100 \rangle$ avec un dopage au bore (cas de la surface dans cette étude), est pourtant de 62GPa [15] et celui des billes d'oxyde de silicium est de 73GPa [16], ce qui correspond à des valeurs de matériaux relativement rigides. La théorie JKR est utilisée car pour l'évaluation de l'efficacité d'un procédé de nettoyage deux contaminations sont souvent utilisées : des billes de polystyrène de module de YOUNG compris entre 2 et 8GPa (souple) [17] ou des billes de SiO_2 sur une surface de silicium. Ainsi, même si l'application de la théorie JKR n'est pas tout à fait adaptée à ce dernier cas, elle reste utilisée dans ces deux configurations afin de pouvoir comparer plus simplement l'efficacité des procédés de nettoyage pour ces deux contaminations.

Suite à la déformation de la particule (figure 1.5b), F_{vdw} s'exprime de la manière suivante (Eq. (1.2)) :

$$F_{vdw} = -\frac{A_H d_p}{12h^2} \left(1 + \frac{2a^2}{hd_p}\right) \quad (1.2)$$

Avec h , la distance entre la particule et la surface au niveau du contact, souvent égale à la distance minimale d'approche de LENNARD-JONES. Cette dernière varie en fonction des rayons

atomiques des matériaux mis en contact ($h_{LJ} = 4\text{\AA}$ dans le cas du silicium [10, 11]) et a le rayon de contact entre la particule et la surface suite à la déformation.

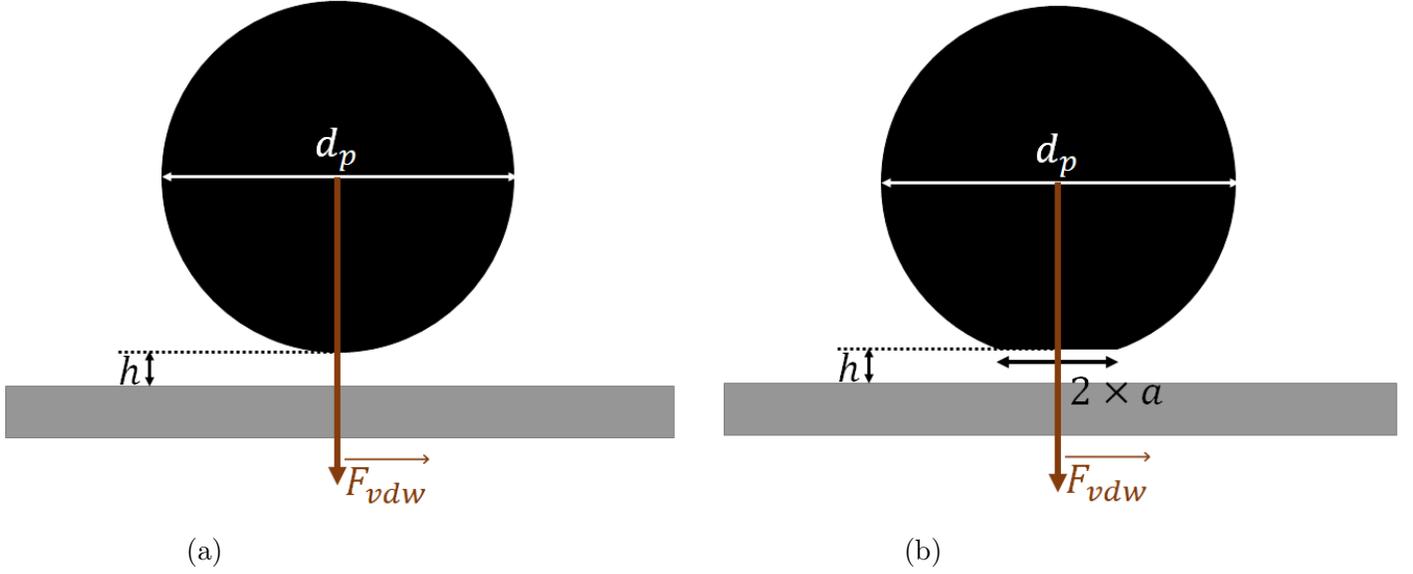


FIGURE 1.5 – Représentation de la force de VAN DER WAALS

a) Sans déformation.

b) Avec déformation, la distance h est exagérée sur ce schéma afin de montrer l'écartement entre les deux surfaces.

Ce rayon de contact a , dans le cas d'une sphère élastique en contact avec une surface plane élastique avec l'utilisation du modèle JKR, est décrit par l'équation (1.3) [12].

$$a^3 = \frac{3d_p}{8E^*} \left(F_{\text{externe}} + \frac{3}{2}W_A\pi d_p + \sqrt{3W_A\pi d_p F_{\text{externe}} + \left(\frac{3}{2}W_A\pi d_p\right)^2} \right) \quad (1.3)$$

Où E^* est le module de YOUNG réduit défini, pour deux matériaux de module de YOUNG E_1 et E_2 et pour des coefficients de POISSON ν_1 et ν_2 , par $E^* = \left(\frac{1-\nu_1^2}{E_1} + \frac{1-\nu_2^2}{E_2}\right)^{-1}$, W_a , le travail thermodynamique d'adhésion par unité de surface et F_{externe} la force appliquée sur la sphère.

Dans le cas où $F_{\text{externe}} = 0$, l'expression (1.3) se simplifie :

$$a_{F_{\text{externe}}=0} = \left(\frac{9d_p^2}{8E^*}W_A\pi\right)^{1/3} \quad (1.4)$$

Force de friction solide

Le contact de la particule sur la surface solide entraîne une force de frottement $F_{friction}$. Cette force est proportionnelle aux forces normales à la surface (F_{\perp}) selon :

$$F_{friction} = \mu_{friction} F_{\perp} \quad (1.5)$$

Où $\mu_{friction}$ peut être soit un coefficient de friction statique $\mu_{statique}$ lorsque la particule n'est pas encore mise en mouvement soit un coefficient de friction dynamique $\mu_{dynamique}$ dans le cas contraire. En général, $\mu_{statique} \geq \mu_{dynamique}$, il est donc plus difficile d'initier le mouvement de la particule que de le poursuivre. Dans le cas d'une particule de SiO_2 en contact avec une surface de silicium, $\mu_{statique} \sim 1$ et $\mu_{dynamique} \sim 0,4$ [18].

Force électrostatique

Un mouvement des électrons existe entre deux solides lorsque ces derniers sont présents dans l'air ou dans le vide et séparés par une faible distance [19]. En effet, les électrons du matériau possédant le plus bas travail de sortie (W_1) vont être transférés vers l'autre matériau possédant un travail de sortie plus important (W_2). Ce transfert lié à la différence de potentiel entre les deux matériaux va avoir lieu jusqu'à ce que l'équilibre des travaux de sortie soit atteint.

1.2.2 En milieu humide

Les particules et la surface peuvent aussi se retrouver en milieu humide en fonction de la méthode de déposition des particules et de l'humidité relative de l'environnement de stockage. La présence de liquide modifie alors les forces existantes.

Force de VAN DER WAALS

La présence de liquide entre la particule et la surface influence fortement F_{vdw} . En présence d'eau, la constante de HAMAKER varie. Dans le cas du SiO_2 dans l'air, sa valeur est de $6,50 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ tandis que dans l'eau celle-ci est de $0,46 \cdot 10^{-20} \text{ J}$ [20,21]. F_{vdw} est donc réduite de près d'un facteur 10 en présence d'eau.

Force électrostatique

Dans le cas d'une particule en contact avec une surface dans un milieu liquide, la force électrostatique dépend de la structure de la double couche électrique. Cette force émerge de l'organisation des espèces chargées en solution en présence de charges de surface. Ces effets sont donc d'autant plus intenses que les concentrations volumiques en ions sont importantes et sont donc sensibles à

la valeur du pH. En général, les forces électrostatiques décroissent exponentiellement avec h/κ_D où κ_D est la longueur de Debye correspondant à la longueur d'écrantage des forces électrostatiques par les effets d'agitation thermique [12].

Force capillaire

Après l'immersion d'une surface dans un liquide ou, lorsque l'humidité relative du milieu est supérieure à 50%, une augmentation de F_{adh} est observée [12]. Cette augmentation est due à la formation d'un pont liquide entre la surface et la particule créant ainsi une force capillaire supplémentaire F_{cap} (figure 1.6). Dans le cas d'une particule sphérique à une distance h d'une surface plane, F_{cap} s'exprime de la manière suivante [12] :

$$F_{cap} = \pi\gamma_L \frac{d_p}{2} \sin \beta \left[2 \sin(\theta_1 + \beta) + \frac{d_p}{2} \sin \beta \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{l_{cap}} \right) \right] \quad (1.6)$$

Avec le rayon de courbure $r_c = \frac{\frac{d_p}{2}(1-\cos\beta)+h}{\cos(\theta_1+\beta)+\cos\theta_2}$ et $l_{cap} = \frac{d_p}{2} \sin \beta - r_c[1 - \sin(\theta_1 + \beta)]$.

Où β est l'angle géométrique dépendant de la quantité de liquide présente dans le pont, γ_L la tension de surface du fluide, θ_1 , l'angle de contact liquide/particule et θ_2 , l'angle de contact liquide/surface représentés sur la figure 1.6. Dans le cas où la surface et la particule sont de même nature, $\theta_1 = \theta_2$.

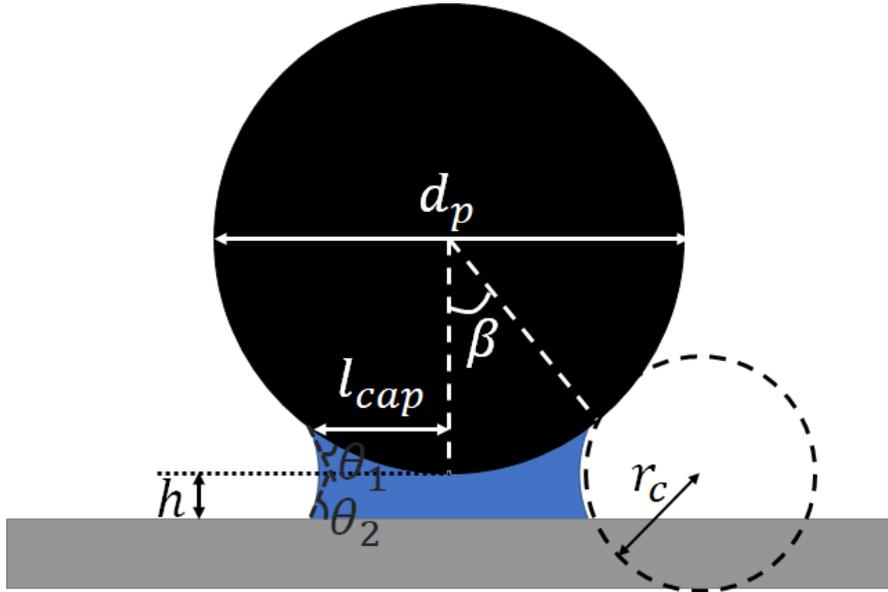


FIGURE 1.6 – Représentation du pont capillaire et des différentes grandeurs liées à F_{cap} .

Lorsque $\frac{d_p}{2} \gg l_{cap} \gg r_c$, le facteur $\frac{d_p}{2} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{l_{cap}} \right)$ est largement supérieur à 1. A moins que

l'angle β soit grand et que $\cos \beta$ soit proche de 1, ce qui n'est pas le cas en présence de petits ménisques (où $\frac{d_p}{2} \gg l_{cap}$), le premier terme de la parenthèse de l'équation (1.6) est négligeable devant le second. De plus, dans notre géométrie, il est possible de négliger $\frac{1}{l_{cap}}$ devant $\frac{1}{r_c}$. Ces hypothèses mènent à l'équation suivante :

$$F_{cap} \approx \pi \gamma_L \left(\frac{d_p}{2} \right)^2 \sin^2 \beta \frac{1}{r_c} \quad (1.7)$$

A partir de l'expression du rayon de courbure avec l'hypothèse des petits ménisques et donc β négligeable, on obtient l'expression $\cos \beta = 1 - \frac{2r_c(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) - h}{d_p}$. Avec $\cos^2 \beta = 1 - \sin^2 \beta$ et le développement limité $(1 - x)^2 \approx 1 - 2x$ lorsque $x \ll 1$, on a :

$$\begin{aligned} 1 - \sin^2 \beta &= \left[1 - \frac{2r_c(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) - h}{d_p} \right]^2 \approx 1 - 4 \frac{r_c(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) - h}{d_p} \\ \Rightarrow \sin^2 \beta &= 4 \frac{r_c(\cos \theta_1 + \cos \theta_2) - h}{d_p} \end{aligned} \quad (1.8)$$

A l'aide de ces diverses hypothèses et approximations (β petit devant θ_1), l'expression de la force capillaire peut être simplifiée :

$$F_{cap} = \pi \gamma_L d_p \left(\cos \theta_1 + \cos \theta_2 - \frac{h}{r_c} \right) \quad (1.9)$$

Dans la limite où le mouillage est total ($\theta_1 = \theta_2 = 0$) et $h/r_c \ll 1$, on retrouve la formule classique :

$$F_{cap} = 2\pi \gamma_L d_p \quad (1.10)$$

Si le mouillage n'est pas total et qu'il existe une hystérésis d'angle de contact ($\theta_{reculé} < \theta < \theta_{avancé}$), alors les angles de contact θ_1 et θ_2 autour de la particule vont se distribuer entre $\theta_{avancé}$ et $\theta_{reculé}$. Ceci peut engendrer une perte d'axisymétrie et une force de frottement apparente parallèle à la surface dans le cas où la particule est mise en mouvement.

1.2.3 Théorie DLVO

La stabilité des suspensions est souvent due à la présence de charges sur les surfaces, que ce soit à la surface d'une particule ou d'une surface plane. La théorie DLVO (DERJAGUIN, LANDAU, VERWEY, OVERBEEK), établie en 1948, considère que le potentiel d'interaction total entre deux surfaces est composé de deux potentiels (figure 1.7), l'un attractif dispersif provenant des interactions de VAN DER WAALS, l'autre répulsif issu de la double couche électronique. Lorsque la distance entre les deux surfaces est faible, la force attractive de VAN DER WAALS (F_{vdw}) sera dominante. Cette force est insensible à la concentration d'électrolyte en solution. La force répulsive due à la double couche électrostatique (F_{elec}) sera plus forte à des distances plus importantes et sera, quant à elle, sensible à la concentration en électrolyte [12, 22].

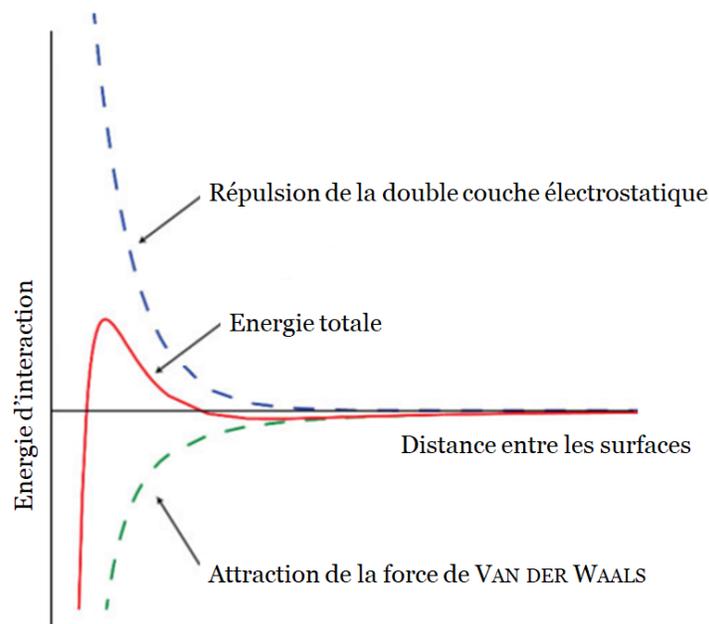


FIGURE 1.7 – Représentation schématique de l'évolution de l'énergie électrostatique et de VAN DER WAALS en fonction de la distance entre les objets dans la théorie de DLVO [22].

Cette théorie est celle majoritairement utilisée dans le domaine des interactions particulières en micro-électronique car les ordres de grandeurs des forces F_{vdw} et F_{elec} sont généralement supérieurs à ceux des autres interactions présentes lorsque le système est immergé.

1.2.4 Synthèse sur les différentes forces

En milieu sec, les intensités des forces attractives de VAN DER WAALS et répulsives électrostatiques entre particule et surface dominant par rapport aux autres. Grojo [10] estime, pour une particule sphérique de SiO_2 de rayon 200nm en contact avec une surface de silicium, que

$F_{vdw} \sim 1.10^{-7}N$ et $F_{elec} < 1.10^{-10}N$. Cependant, F_{vdw} décroît plus rapidement que F_{elec} avec la distance particule/surface. En effet, $F_{elec} \propto \frac{1}{h}$ tandis que $F_{vdw} \propto \frac{1}{h^2}$.

Lorsque la surface est immergée, la théorie DLVO est applicable et montre qu'à courte portée F_{vdw} domine l'interaction entre la particule et la surface. Pour des surfaces légèrement plus éloignées, la force électrostatique deviendra supérieure à F_{vdw} et forcera leur répulsion. Cependant, lorsque les surfaces sont en contact, Holsteyns [23] a comparé F_{vdw} à F_{elec} pour une particule non déformée de SiO_2 sur une surface de silicium, en fonction de la taille de la particule. Le résultat obtenu est présenté sur la figure 1.8. Sur cette figure, F_{elec} est plus de 500 fois inférieure à F_{vdw} , celle-ci peut donc être négligée devant F_{vdw} lorsque la particule est en contact avec la surface.

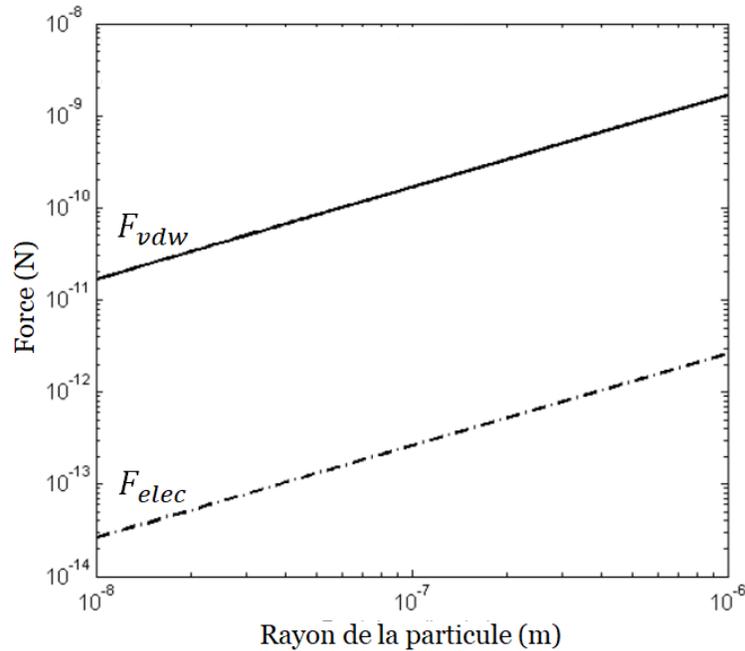


FIGURE 1.8 – Comparaison de F_{vdw} et de F_{elec} pour une particule de SiO_2 non déformée sur une surface de silicium, en fonction de la taille de la particule, pour une surface immergée dans l'eau [23].

Lorsque l'humidité relative de l'environnement de la plaque est suffisante ou si celle-ci a été préalablement immergée, la force capillaire intervient. Cette dernière peut être elle aussi comparée à F_{vdw} . Dans le cas idéal de surfaces lisses en contact ($h = 0m$, $\theta_1 = \theta_2 = 0^\circ$) F_{cap} a pour expression $2\pi\gamma_L d_p$ (Eq. (1.10)). Elle peut être comparée à la force de VAN DER WAALS sans déformation de la particule et en utilisant la valeur de A_H dans le cas humide (Eq. (1.1)) :

$$\left| \frac{F_{vdw}}{F_{cap}} \right| = \frac{A_H}{12h^2} \frac{1}{2\pi\gamma_L} \quad (1.11)$$

Dans le cas d'une particule de SiO_2 en interaction avec une surface de silicium en présence d'eau, $A_H = 0,46 \cdot 10^{-20} \text{J}$, $h = 4 \cdot 10^{-10} \text{m}$ et $\gamma_L = 73 \cdot 10^{-3} \text{N/m}$, $\left| \frac{F_{vdw}}{F_{cap}} \right| \approx 0,005$. La force de VAN DER WAALS peut être négligée devant F_{cap} .

Dans le cas de particules nanométriques au contact d'une surface, en présence d'humidité relative de 40% dans l'atmosphère la résultante des interactions particule/surface sera dominée par la force capillaire.

1.3 Vaincre les interactions particules/surface

1.3.1 Travail des forces extérieures

Le paragraphe précédent a permis de préciser qu'en milieu sec les interactions sont principalement de type VAN DER WAALS alors qu'en milieu humide c'est la force capillaire qui domine. Dans ce paragraphe, on discute les mécanismes inhérents au retrait particulaire. Une particule interagissant attractivement avec la surface peut se détacher selon deux méthodes. Soit la résultante des forces d'interaction attractive (F_{adh}) diminue et alors le détachement se fera de manière spontanée soit une force externe (F_{ext}) est appliquée. C'est cette deuxième solution qui est majoritairement choisie dans le développement de procédé de retrait de particule. Dans ce cas, on cherche à fournir un travail extérieur (W_{ext}) suffisant pour déplacer la particule d'une position $z = h_{LJ}$ lorsqu'elle est en contact avec la surface à une position $z = \delta$ pour laquelle la force d'interaction devient négligeable. Plus précisément, plusieurs configurations peuvent être envisagées.

Si le déplacement est **normal à la surface** et que la particule interagit avec la surface **via des interactions de VAN DER WAALS**, alors comme celles-ci ont une intensité qui décroît avec la distance particule/surface. Pour décoller une particule, il suffit que le travail opéré par l'opérateur W_{ext} soit égal à l'intégrale des forces d'interaction F_{adh} entre la position de contact (h_{LJ}) et une distance à la paroi δ_\perp suffisante pour que $F_{adh}(\delta_\perp) \sim 0$. Dans ce cas, le travail de l'opérateur doit être tel que :

$$W_{ext} = \int_{h_{LJ}}^{\delta_\perp} F_{ext} dz > - \int_{h_{LJ}}^{\delta_\perp} F_{adh} dz \quad (1.12)$$

En supposant que l'intensité de la force extérieure est constante et en utilisant la décroissance des forces de VAN DER WAALS avec la distance, une condition suffisante pour que le détachement ait lieu est :

$$F_{ext}\delta > -F_{adh}(z = h_{LJ})\delta > - \int_{h_{LJ}}^{\delta_{\perp}} F_{adh}dz \quad (1.13)$$

Ainsi, une condition suffisante pour que le détachement ait lieu devient :

$$F_{ext} > F_{adh}(z = h_{LJ}) \quad (1.14)$$

On parle alors de détachement par soulèvement.

Si le déplacement est **parallèle à la surface**, les forces électrostatiques et de VAN DER WAALS, ne travailleront pas par invariance du problème en translation. Cependant, le travail de la résultante des forces de friction ne sera pas nul. Ainsi, pour déplacer une particule parallèlement à la surface (ce qui ne provoquera pas son détachement si les forces d'interaction sont de type VAN DER WALLS), on doit avoir une inégalité équivalente à celle de l'équation (1.12) avec $\delta_{//}$ la distance sur laquelle la particule doit être déplacée parallèlement à la surface :

$$W_{ext} = \int_0^{\delta_{//}} F_{ext}dx > - \int_0^{\delta_{//}} F_{adh}dx \quad (1.15)$$

Les forces de friction peuvent être majorées par la force de friction statique : $F_{friction\ statique} = \mu_{statique}F_{\perp}$ car $\mu_{statique} > \mu_{dynamique}$. Ainsi, une condition suffisante pour que la particule se déplace est :

$$F_{ext}\delta_{//} > F_{friction\ statique}\delta_{//} \quad (1.16)$$

On retrouve donc à nouveau qu'une condition suffisante pour déplacer la particule est $F_{ext} > F_{friction\ statique}$. Dans cette géométrie, on parle alors de détachement par glissement.

Le cas des particules en interaction avec la surface via une force capillaire est plus subtil. Si le déplacement est perpendiculaire à la surface, alors la composante de la force capillaire normale à l'interface augmente quasi-linéairement avec la distance jusqu'à atteindre une valeur maximale δ_{\perp}^M qui dépend du rayon de la particule et des angles de contact (nous nous plaçons dans la limite où la taille de la particule est très inférieure à la longueur capillaire). Au-delà de cette distance, le pont capillaire est rompu et la force d'interaction est nulle [12,24,25]. Ainsi, une condition suffisante pour détacher une particule par soulèvement est $W_{ext} = F_{ext}\delta_{\perp}^M > F_{cap}(z = \delta_{\perp}^M)\delta_{\perp}^M > - \int_0^{\delta_{\perp}^M} F_{cap}dx$. On

retrouve donc :

$$F_{ext\perp} > F_{cap}(z = \delta_{\perp}^M) \quad (1.17)$$

En mouillage total, par symétrie, la force capillaire est perpendiculaire à la surface. Cependant, en mouillage partiel, il peut exister une hystérèse d'angle de contact qui peut engendrer une perte de l'axisymétrie du problème. Cette dernière peut être soit induite par les conditions de dépôt de la particule sur la surface, soit par modification de la forme du pont capillaire lorsque la particule est mise en mouvement parallèlement à la surface. En faisant les hypothèses que :

- L'hystérèse d'angle de contact est suffisamment grande pour que le pont capillaire soit rompu avant d'être mis en mouvement, c'est-à-dire que le pont capillaire ne se mette pas à glisser avant de rompre,
- La composante de la force capillaire normale augmente bien avec le déplacement jusqu'à une valeur critique,

alors on retrouve une condition suffisante identique à celle du déplacement perpendiculaire pour détacher la particule par glissement :

$$F_{ext} > F_{cap//}(z = \delta_{//}^M) \quad (1.18)$$

Nous n'avons pas connaissance de travaux concernant les forces de rappel capillaire pour des ponts asymétriques déplacés latéralement comme illustré sur la figure 1.9. Nous faisons l'hypothèse que cette force va rester proportionnelle à la tension interfaciale liquide/air (γ_L), au diamètre de la particule (d_p) et à une fonction G inconnue bornée et de l'ordre de 1 dépendant de $\cos(\theta_1)$, $\cos(\theta_2)$, $\Delta\theta_1$ et $\Delta\theta_2$.

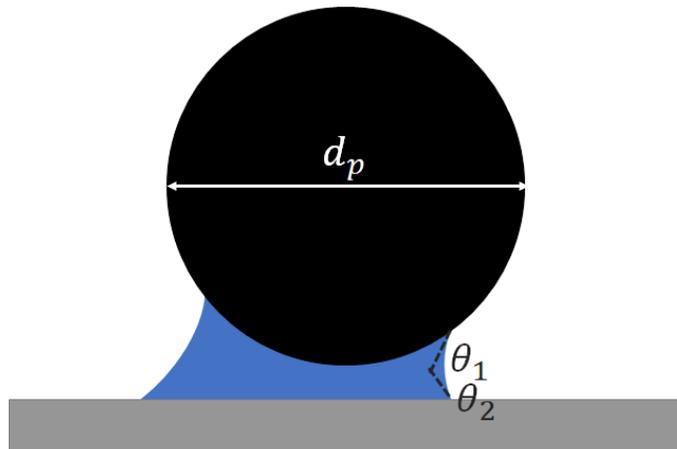


FIGURE 1.9 – Représentation d'un pont capillaire asymétrique entre une particule et la surface.

Pour que le **détachement par roulement** se produise, le critère est le suivant (aux points P_r pour la surface plane et $P_{r'}$ pour une surface rugueuse) :

$$M_{D_{ext}} + F_{//ext} l_1 + F_{\perp ext} l_2 \geq F_{adh} l_2 \quad (1.19)$$

Avec l_1 le bras de levier vertical, l_2 le bras de levier horizontal (voir représentation sur la figure 1.10) et $M_{D_{ext}}$ le moment externe des contraintes de surface. Deux limites intéressantes existent pour cette équation :

- Si F_{ext} est purement perpendiculaire à la surface et qu'il n'y a pas de moment $M_{D_{ext}}$, alors on retrouve la limite précédente $F_{\perp ext} > F_{adh}$.
- En l'absence de $M_{D_{ext}}$ et de $F_{\perp ext}$, il faut tenir compte de facteur géométrique (faisant intervenir des rapports de l_1 et l_2) qui seront de l'ordre de 1, mais qualitativement, on retrouve qu'une inégalité entre force extérieure et force d'interaction est suffisante pour détacher la particule.

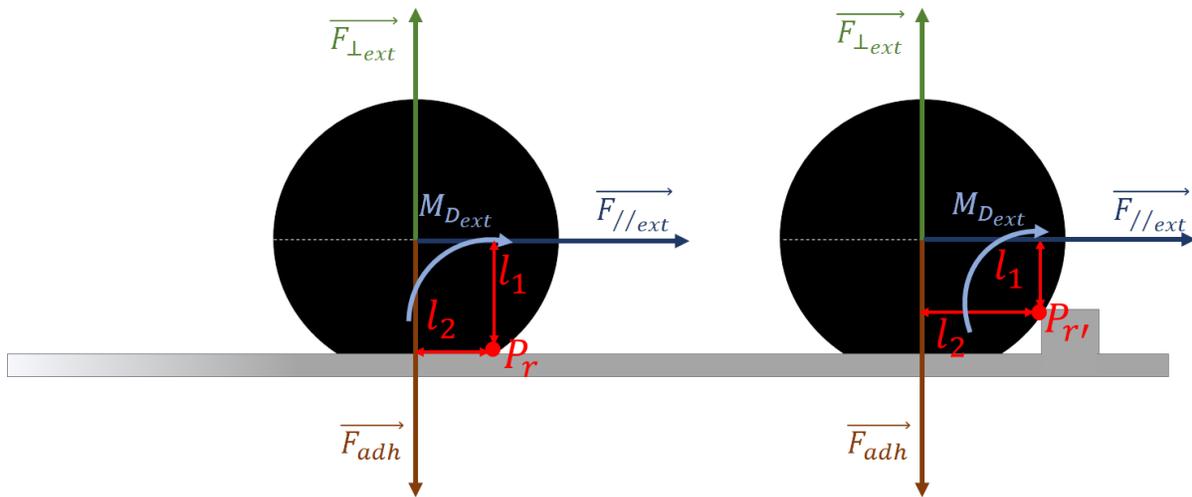


FIGURE 1.10 – Représentation du point autour duquel le roulement peut se produire (P_r et $P_{r'}$) et description des bras de levier l_1 et l_2 ainsi que des forces appliquées sur la particule

A gauche : Cas d'une surface plane.

A droite : Cas d'une surface rugueuse.

1.3.2 Méthodes de retrait particulaire

Le paragraphe précédent nous permet de comprendre l'origine du critère en force (équations (1.14), (1.16), (1.17) et (1.18)) souvent utilisé dans la littérature pour décrire le détachement d'une

particule [19].

Dans le but de retirer les différentes particules pouvant être présentes sur les plaques de semi-conducteurs, différentes méthodes de retrait particulaire ont été mises en place dans l'industrie.

Méthode chimique

Les anciennes technologies, présentant des motifs gravés dans une épaisseur de l'ordre de la centaine de nanomètres, contre vingt nanomètres aujourd'hui, étaient moins altérées par une gravure chimique de faible profondeur due au nettoyage : ce fut donc cette méthode qui fut privilégiée. Cette technique possède pour avantage qu'elle semble être capable de retirer des particules de toutes tailles [26]. Elle repose sur la gravure du substrat par une solution chimique de type SC1 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$) et l'éloignement de la particule de la surface jusqu'à ce que la distance entre les deux soit suffisamment importante pour que les forces électrostatiques répulsives dominent les interactions de VAN DER WAALS. La vitesse de gravure dans le cas du SC1 est de l'ordre de $3,6[\text{HO}^-]^{0,7}\text{nm}$ de SiO_2/min [27] ce qui donne typiquement, pour des proportions de la solution de SC1 de $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$ de 1 : 2 : 80 avec une température de 65°C , une vitesse de gravure de l'ordre de $0,6\text{\AA}/\text{min}$. La vitesse de gravure peut néanmoins être nettement supérieure selon les matériaux. En effet, elle est de $300\text{\AA}/\text{min}$ pour un film de titane [28,29]. Toutefois, en présence de contamination, la gravure du substrat n'est pas uniforme. Ceci s'explique vraisemblablement par le fait que la partie du substrat en contact avec la particule est gravée plus lentement que le reste de la surface car cette zone est plus difficile d'accès pour la solution chimique [30].

Suite à la gravure du substrat, la particule repose sur un "cylindre" de silicium comme représenté sur la figure 1.11 dans le cas d'une gravure isotrope. Une fois que l'épaisseur gravée (H_{gravee}) est suffisante, la surface va exercer une force répulsive sur la particule. En effet, lorsque la surface est gravée, cette dernière est entièrement mouillée et l'on se retrouve donc dans le cas où les forces majoritaires en présence sont : les forces de VAN DER WAALS et électrostatique. Ainsi, on peut utiliser la théorie DLVO (détaillée dans le paragraphe 1.2.3) : à courte portée les interactions attractives de VAN DER WAALS dominant et la particule adhère à la surface. Cependant, lorsqu'une épaisseur suffisante est gravée, les forces électrostatiques répulsives surpassent les forces attractives, comme représenté par le maximum d'énergie d'interaction obtenu sur la figure 1.7. La particule sera donc détachée du "cylindre" si la force d'adhésion entre celle-ci et le "cylindre" est inférieure à la force répulsive exercée par le reste de la surface sur la particule, c'est-à-dire si l'épaisseur H_{gravee} est suffisamment importante, ou si son socle est rompu.

Une fois la particule détachée, pour empêcher sa redéposition sur la surface, le pH de la solution chimique doit être choisi pour que la particule et la plaque possèdent des potentiels de surface de

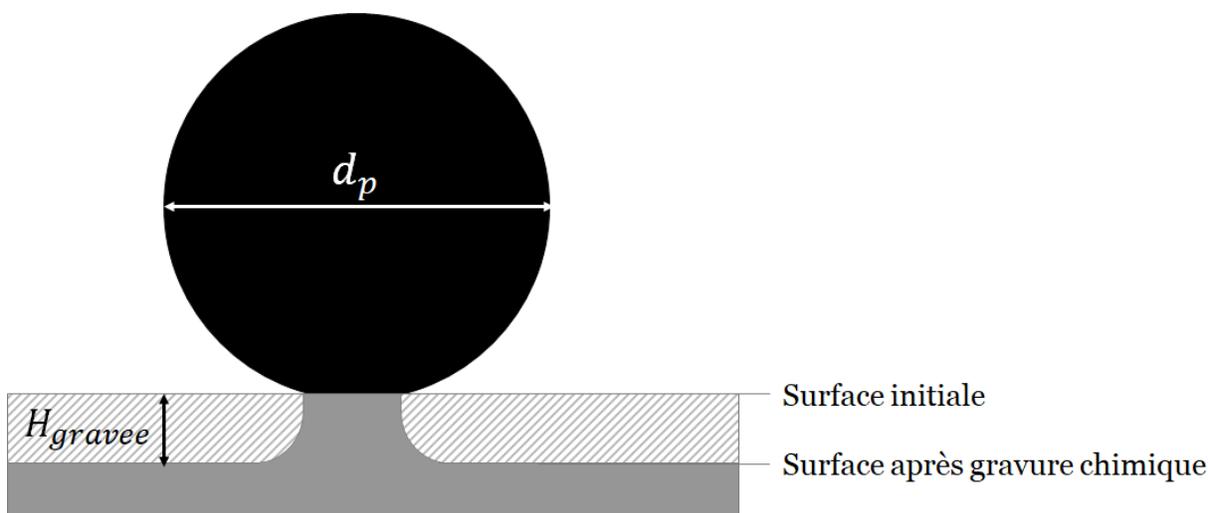


FIGURE 1.11 – Représentation du contact de la particule et de la surface lors de la gravure chimique isotrope

même signe. Selon les proportions du mélange SC1 ($\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O}$), le pH est plus ou moins basique entre 9 et 11. Cela permet donc d'avoir des potentiels zêtas négatifs pour le Si_3N_4 , le SiO_2 et le Si (figure 1.12).

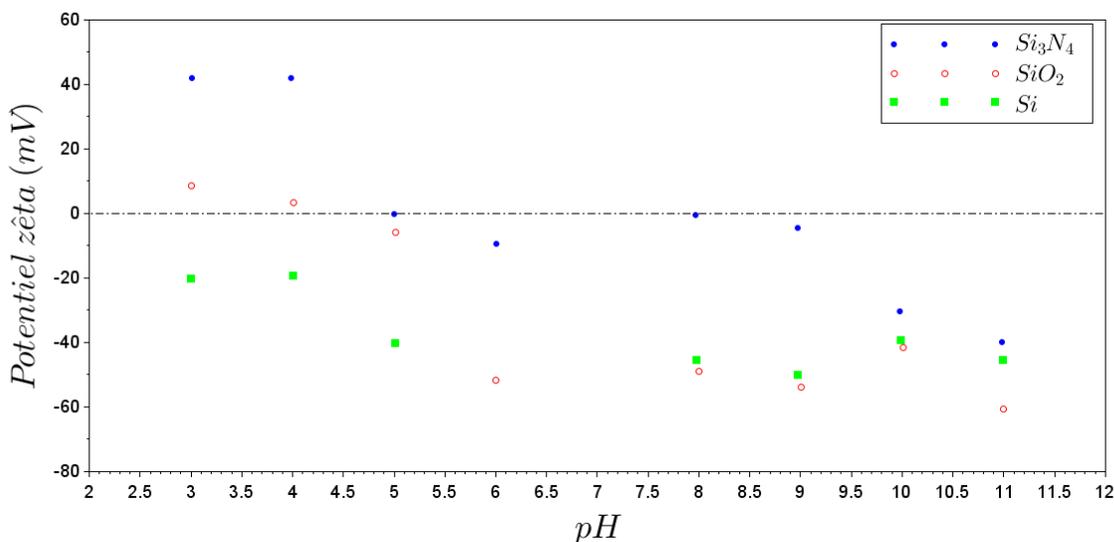


FIGURE 1.12 – Potentiels zêtas de différents matériaux en fonction du pH [31], le pH est contrôlé soit par l'ajout de HCl soit par celui de NaOH.

Avec cette méthode, le retrait particulière est indépendant de la vitesse de gravure. Une fois $H_{gravee} = 1,5 - 2\text{nm}$, 80 à 90% des particules présentes initialement sur la surface sont retirées [30]. Cependant, plus la vitesse de gravure est faible plus la consommation de produit chimique et la durée du procédé seront importantes tandis que si la gravure est rapide, la surface sera d'autant

plus rugueuse. Les inconvénients de cette méthode résident dans l'augmentation de la rugosité de la surface et dans la nécessité de graver une épaisseur de l'ordre de 2nm. En effet, avec la miniaturisation, les structures sont de plus en plus précises et fines, l'épaisseur de gravure supplémentaire induite par le nettoyage n'est pas suffisante pour que les particules se détachent [26]. Afin d'éviter l'utilisation de la gravure chimiques des plaques, différentes méthodes physiques de retrait particulaire ont été étudiées. Ces méthodes disposent chacune d'avantages et d'inconvénients. La principale difficulté repose sur le fait d'allier une énergie suffisante pour obtenir un retrait particulaire tout en évitant la détérioration des motifs ou du substrat.

Méthodes physiques

1) Les brosses

Le nettoyage par brosse est couramment employé sur des surfaces planes notamment après des étapes de planarisation des surfaces [32–34] (figure 1.13).

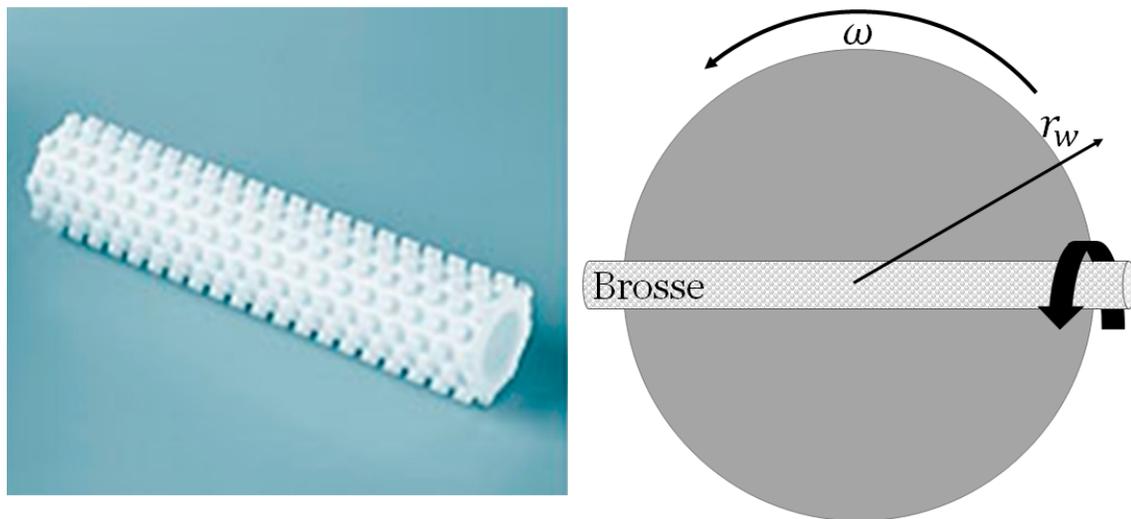


FIGURE 1.13 – Photographie d'une brosse [35] et schéma du nettoyage par brosse sur une surface en rotation

Afin de comprendre le phénomène de retrait des particules avec cette méthode deux mécanismes sont proposés [36] :

- Basé sur le soulèvement des particules,
- Basé sur le roulement des particules.

Dans le cas du mécanisme par soulèvement, seul le temps de contact entre la brosse et la surface est important. La concentration en particules s'exprime alors en fonction du temps du procédé de nettoyage et de la distance radiale sur la surface.

Si le mécanisme par roulement est maintenant considéré, la vitesse centrifuge entre alors en compte dans la description de l'évolution de la concentration en particule.

Différentes expériences de retrait particulaire ont été réalisées afin de déterminer le mécanisme prépondérant. Les résultats montrent que les particules proches du centre sont les premières à être retirées puis, pour des temps de procédé de nettoyage plus importants, toutes les particules sont enlevées. En confrontant ces analyses aux modèles proposés, l'étude met en avant un mécanisme sur les actions simultanées du soulèvement et du roulement des particules.

Dans ce cas, le roulement est responsable du retrait des particules sur la région centrale de la surface pour des temps de procédé courts et pour une faible pression de la brosse sur la surface. Le soulèvement, quant à lui, est responsable du retrait des particules proches du bord de la plaque pour des temps de procédé plus longs et pour une forte pression de la brosse sur la surface.

Le procédé de nettoyage par brosse a donc été décrit par un modèle de roulement/soulèvement et permet un retrait des particules très important. Cependant, dans ce modèle aucun lien n'est effectué avec la force d'adhésion de la particule (liée à sa taille, sa nature, sa forme,...). De plus, même si cette méthode permet l'obtention du retrait de plus de 98% des particules de SiO_2 de 35nm de diamètre présentes sur une surface plane de nitrure de silicium, celle-ci ne peut être utilisée sur des surfaces présentant des structures, ces dernières seraient en effet détruites lors du passage de la brosse.

D'autres méthodes physiques ont donc été mises en place afin de pouvoir retirer les particules sur des surfaces texturées.

2) Les mégasons

Des mégasons, d'une fréquence de l'ordre de 10^6 Hz, sont couramment utilisés [23,37–39]. Dans ce cas, le retrait des particules est vraisemblablement dû à la présence de micro-bulles de cavitation. Plus précisément, deux mécanismes de détachement peuvent être envisagés :

- L'interface liquide-gaz passe à travers la particule située dans la zone d'oscillation de la bulle ce qui entraîne un moment de force dû au balayage de l'interface.
- La particule n'est pas traversée par le ménisque mais est affectée par le gradient de pression

dynamique induit par les oscillations et l'effondrement des bulles.

Différents facteurs peuvent influencer l'efficacité du retrait notamment les paramètres acoustiques tels que la fréquence, la densité de puissance acoustique ou encore la solution dans laquelle la plaque est immergée (concentration en gaz dissout, chimie utilisée,...). Toutefois, même si l'évolution de l'efficacité a été testée pour différentes variables et que des tendances ont été dégagées, il n'existe pas de modélisation du retrait particulière par mégason prenant en compte tous les paramètres expérimentaux. Une efficacité maximale de retrait particulière peut cependant être obtenue pour des particules de 78nm de silicium sous certaines conditions [40]. Néanmoins, la présence des nombreuses bulles peut endommager les structures présentes sur des surfaces texturées notamment par érosion par cavitation. En effet, Holsteyn montre l'obtention d'un retrait de toutes les particules de 78nm de SiO_2 (densité initiale de particules comprise entre 0,6 et 1 particule par mm^2) mais la surface a été dégradée et 10378 défauts supplémentaires dus au nettoyage sont relevés [23].

3) Écoulement de fluide newtonien

Lorsque l'on étudie le nettoyage induit par un écoulement, la plupart des études de la littérature [41,42] considèrent l'écoulement radial d'un fluide parallèlement à la surface à décontaminer, donc un champ de vitesse selon $V_f \vec{r}$ (figure 1.14). Ce type d'écoulement peut être obtenu lorsqu'un jet liquide continu est défléchi lorsqu'il rencontre une surface comme illustré sur la figure 1.14. Dans ce cas, un modèle complet de l'action du fluide sur la particule est explicité [41–44].

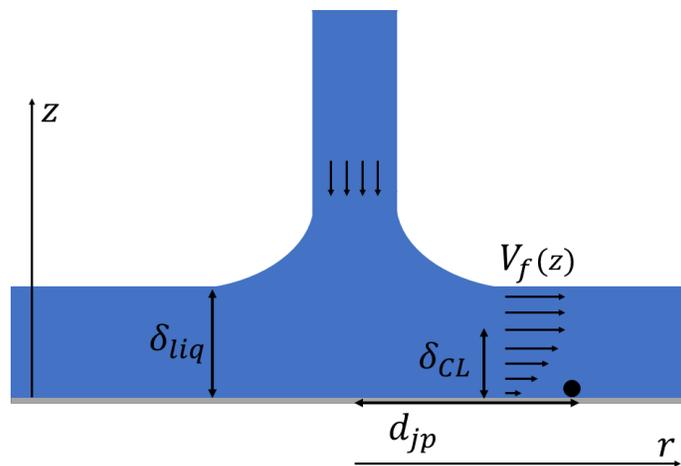


FIGURE 1.14 – Schéma de l'écoulement résultant de l'impact d'un jet sur une surface. On note δ_{liq} l'épaisseur de la couche liquide, δ_{CL} l'épaisseur de la couche limite dans laquelle les gradients de vitesse sont importants et de la distance entre la zone d'impact du jet liquide et la particule présente sur la surface d_{jp} .

A l'échelle micrométrique, il y a toujours adhérence entre le fluide et la surface, donc une vitesse nulle en $z = 0$. Ceci génère un gradient de vitesse vertical et donc des contraintes de cisaillement

sur la surface. Pour de l'eau et pour une taille de particule $d_p = 100\text{nm}$, le nombre de Reynolds particulaire, Re_p , s'écrit $Re_p = \frac{\rho_L V_f d_p}{\mu_L}$ où V_f est la vitesse d'écoulement, μ_L est la viscosité dynamique et ρ_L la densité du fluide. En prenant comme suggéré dans [43] une vitesse relative entre le fluide et la particule de 10m/s , on trouve $Re_p = 1$. Ceci suggère que l'écoulement est laminaire et donc que les gradients de vitesse dans la direction perpendiculaire à la surface se font sur l'épaisseur du fluide ainsi, la contrainte de cisaillement à la paroi s'écrit $\sigma_{rz} = \mu_L \left. \frac{\partial V}{\partial z} \right|_{z=0}$. L'intégration de ces contraintes sur la taille de la particule, en supposant que ces dernières soient homogènes dans l'espace comme proposé par Burdick et al. [44], donne la résultante des actions suivantes (figure 1.15) :

- Force de traînée $F_{//ext}$,
- Force de soulèvement $F_{\perp ext}$,
- Moment externe dû aux contraintes de surface M_{Dext} .

A partir de ce modèle, la particule peut être délogée de son emplacement par les trois mécanismes potentiels de soulèvement, de glissement et de roulement déjà discutés au paragraphe 1.3.2.

Le mécanisme de détachement qui sera efficace sera sélectionné par la géométrie, l'intensité relative et la direction des forces en présence, la morphologie et une éventuelle déformation de la particule. Nous détaillons par la suite les expressions des forces extérieures induites par le fluide pour ces trois mécanismes.

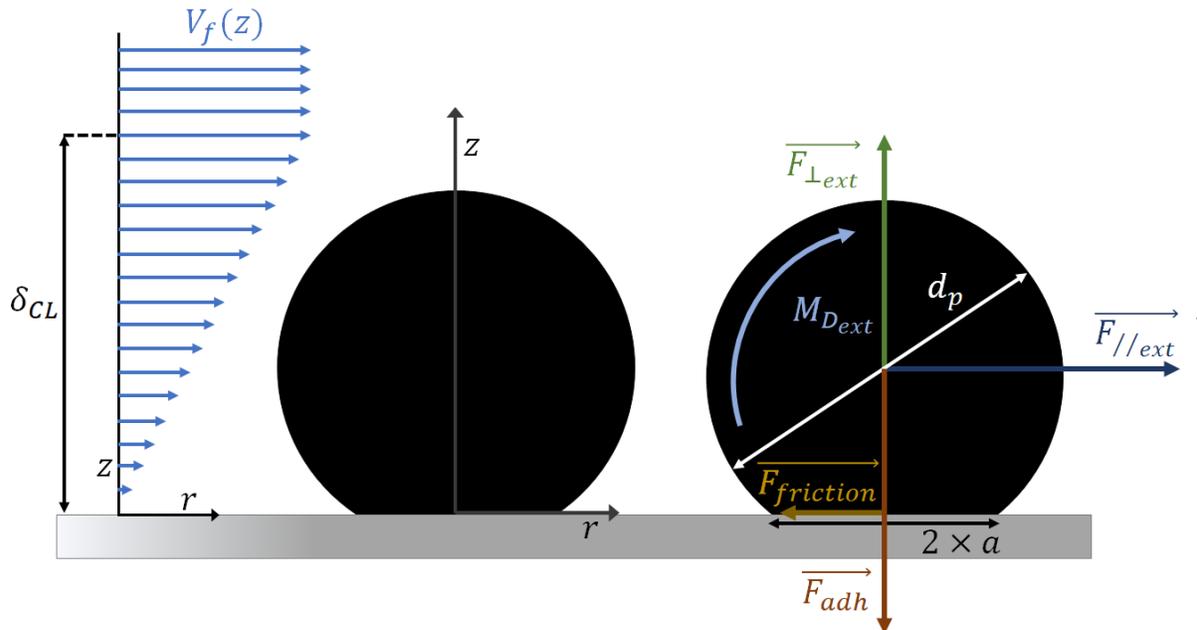


FIGURE 1.15 – Schéma des forces appliquées sur une particule collée à une surface par un fluide en mouvement avec les coordonnées cylindriques centrées sur la particule.

Dans le cas d'un écoulement proche d'un mur (comme dans le cas de la figure 1.15), le fluide induit une force extérieure dans la direction perpendiculaire à l'écoulement avec une direction vers les plus fortes vitesses, à cause du gradient de vitesse à l'interface [42]. Dans un écoulement laminaire, son expression est la suivante (1.20) [44, 45] :

$$F_{\perp_{ext}} = 1,615\mu_L d_p^2 \left(\frac{\rho_L}{\mu_L} \frac{dV_f}{dz} \Big|_{z=\frac{d_p}{2}} \right)^{\frac{1}{2}} V_f \quad (1.20)$$

Avec V_f la vitesse du fluide.

Comme précisé dans le paragraphe 1.3.2, une condition suffisante pour que la particule se détache de la surface est que la force de soulèvement soit supérieure ou égale à la force d'adhésion $F_{\perp_{ext}} \geq F_{adh}$. Soltani et Ahmadi [41] ont montré théoriquement que, dans un écoulement de fluide radial, la force de portance était souvent négligeable comparée aux mécanismes de glissement et de roulement. En effet, en comparant la vitesse critique nécessaire au détachement de la particule avec et sans prise en compte de la force de soulèvement mais en conservant l'influence de la présence d'un mur et du moment hydrodynamique, la différence entre les deux modèles en fonction de la taille des particules est imperceptible lorsque $d_p > 0,1\mu\text{m}$. Pour des particules plus petites ($d_p \sim 0,01\mu\text{m}$), la vitesse critique estimée est de l'ordre de 1000m/s. Dans ce cas, la pertinence du modèle est remise en cause, les effets de compressibilité de l'air devenant importants.

Glissement

La force de traînée extérieure à la particule est générée par une différence de pression de part et d'autre de la particule [46]. Cette force est dans la direction de l'écoulement (selon \vec{r}) [42]. Dans le cas de particules micrométriques dans un écoulement laminaire cisailé, comme schématisé sur la figure 1.15, une loi de STOKES modifiée est utilisée afin de décrire la force de traînée ($F_{//_{ext}}$) [46] :

$$F_{//_{ext}} = \frac{1}{2}\rho_L V_f^2 C_D A_{eff} \quad (1.21)$$

Avec C_D , le coefficient de traînée et A_{eff} l'aire de la particule perpendiculaire à la direction de l'écoulement.

Dans le cas où le nombre de Reynolds pour la particule est dans la gamme $Re_P = \frac{\rho_L V_f d_p}{\mu_L} < 2$,

$C_D \approx \frac{24}{Re_p}$, ce qui correspond à une force de frottement de type STOKES. Cependant, ici, le préfacteur de cette force $F_{//ext}$ est différent de celui donnant la force de traînée sur une particule sphérique isolée loin d'une paroi ($3\pi\mu_L d_p V_f$) pour deux raisons :

- La section de la particule sphérique en proie à l'écoulement est tronquée à cause de son adhésion sur la surface.
- Le champ de vitesse en amont de la particule est cisailé à cause de la surface solide que l'on cherche à nettoyer.

Une valeur pour ce coefficient numérique déterminé numériquement par O'Neill est donnée dans [47] :

$$F_{//ext} = 5,1\pi\mu_L d_p V_f \quad (1.22)$$

Afin que la particule puisse glisser, la force appliquée doit surpasser la force de frottement statique $F_{friction\ statique} = \mu_{statique} F_{\perp}$ (contrairement au cas du nettoyage par soulèvement où la force appliquée par l'écoulement doit dépasser la force d'adhésion). Dans ce cas, F_{\perp} correspond à la différence entre F_{adh} et $F_{\perp ext}$ définie par l'équation (1.20). Une condition suffisante pour que le détachement ait lieu est : $F_{//ext} \geq \mu_{friction}(F_{adh} - F_{\perp ext})$.

Roulement

Le critère de retrait par roulement provient de l'équilibre des moments au niveau des points où ce dernier peut avoir lieu (les points P_r pour une surface lisse et $P_{r'}$ pour une surface rugueuse présentés sur la figure 1.10). Le moment des contraintes de surfaces $M_{D_{ext}}$ induit par l'écoulement sur la particule est donné par :

$$M_{D_{ext}} = \frac{1}{2}\rho_L V_f^2 C_M \frac{4}{24}\pi d_p^3 \quad (1.23)$$

De la même façon que pour la force de traînée, C_M dépend du nombre de Reynolds. Dans la limite des petits nombres de REYNOLDS ($Re_p < 2$) il est inversement proportionnel à Re_p . Par ailleurs, ce coefficient numérique a été calculé dans [47] et donne l'expression (1.24) pour $M_{D_{ext}}$:

$$M_{D_{ext}} = 3,6\pi\mu_L d_p^2 V_f \quad (1.24)$$

4) Ecoulement de fluides viscoélastiques

L'utilisation de fluides viscoélastiques semble être une méthode de retrait prometteuse dans l'industrie de la microélectronique. Les premières investigations sur cette méthode [14] mettent en évidence une relation entre le poids moléculaire d'un polymère, son caractère viscoélastique et son efficacité de retrait. Le mécanisme proposé suite à ces observations est le suivant :

- Réduction de l'adhésion via la diminution d'un ordre de grandeur de la constante d'HAMAKER lors de l'immersion des particules et de la surface dans le polymère.
- Adsorption des chaînes de polymères sur la particule et la surface.
- Présence d'une force hydrodynamique lors du rinçage qui permet à la solution viscoélastique d'appliquer une force de traction sur la particule et d'engendrer ainsi son détachement.

Cependant, cette étude ne permet pas de prévoir la capacité de retrait particulière d'un fluide. En effet, même si l'utilisation d'un fluide possédant une plus forte viscoélasticité semble augmenter l'efficacité de retrait, des résultats contradictoires ont été reportés : ainsi une solution diluée de polyacrylamide rhéofluidifiante de viscosité comparable à celle de l'eau et un faible caractère élastique est plus efficace qu'un mélange eau/glycérol.

Des travaux [48] portant sur le retrait de particules de Si_3N_4 par dispense centrale du fluide sur une plaque en rotation évaluent l'influence d'un couchage polymère préalablement à la dispense de la solution chimique SC1. Ainsi, l'utilisation seule du SC1 montre une forte dépendance de l'efficacité vis-à-vis de la taille des particules à retirer (figure 1.16). Cette dépendance est grandement réduite par l'utilisation d'un couchage polymère suivie d'une distribution de SC1 permettant d'atteindre en moyenne une efficacité de 90% pour toutes les tailles concernées.

L'influence d'une couche polymère sera reprise dans le chapitre 5.

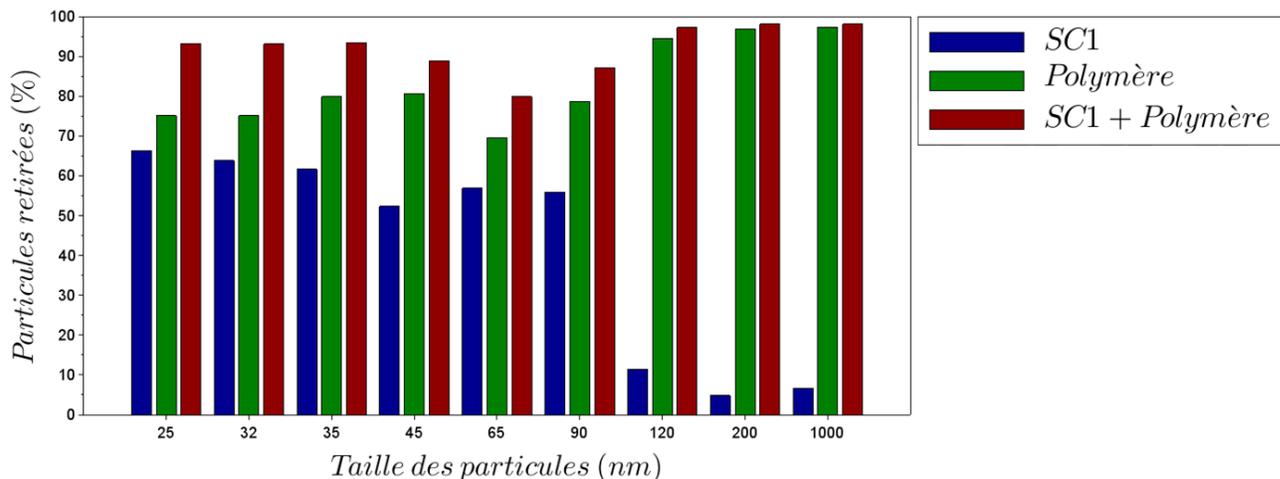


FIGURE 1.16 – Efficacité du retrait particulaire en fonction de la méthode utilisée ainsi que de la taille des particules [48].

5) Impact de gouttes de spray

L'un des procédés de nettoyage considérés dans cette thèse se fait via l'impact de gouttes de spray. Cependant, il n'existe que très peu d'études concernant le nettoyage par des gouttes [49–51] et plus particulièrement sur l'influence d'une éventuelle discontinuité à la ligne de contact qui sera discutée au chapitre 3. Nous présentons dans cette section les modèles de la littérature pour le mécanisme de retrait particulaire par une méthode de spray.

En effet, le nettoyage par impact de gouttelettes émises à partir d'une buse alimentée en liquide et en gaz est une technique de plus en plus utilisée [52]. Si on considère un spray du même type que celui présenté dans la figure 1.17, le mélange entre le gaz et le liquide se produit à la sortie de la buse. Les gouttes sont formées par l'arrachement du liquide sous l'action de l'azote. Cette technique est très souple : l'énergie apportée sur la plaque peut être modulée en ajustant les débits gaz et liquide ainsi que la nature des fluides utilisés. Ceci permet à cette méthode de nettoyage d'être présente dans la fenêtre opérationnelle du retrait particulaire, c'est-à-dire de retirer les particules sans endommager les structures dans la limite où les gouttes pénètrent réellement dans les textures (figure 1.4).

Nous faisons ici la synthèse des résultats expérimentaux quantifiant soit les actions propres aux gouttes impactant une surface, soit l'efficacité du nettoyage par spray [53, 54]. Les modèles sous-jacent sont soit un bilan de force comme présenté précédemment avec un détachement par glissement [10, 51] ou par soulèvement induit par l'impact [55] ou alors un bilan énergétique basée sur la densité d'énergie apportée par les gouttes [56].

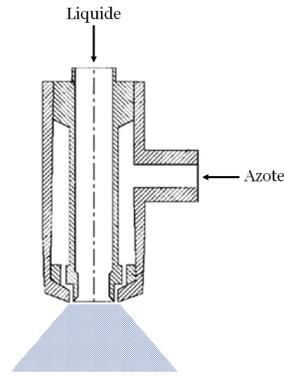


FIGURE 1.17 – Schéma d'un spray où le mélange entre le gaz et le liquide menant à la formation des gouttes est réalisé à l'extérieur de la buse [52].

Afin d'obtenir un ordre de grandeur concernant les vitesses nécessaires au retrait particulaire en fonction du diamètre des particules, l'intensité de la force d'adhésion a tout d'abord été estimée en considérant uniquement la force de VAN DER WAALS dans l'air. Cette estimation provient de Grojo [10] qui donne pour ordre de grandeur $F_{adh} \sim 10^{-7}$ N dans le cas d'une particule sphérique de SiO_2 , de rayon de 200nm avec un rayon de contact augmenté par la déformation de la particule, en contact avec une surface plane de silicium dans l'air. F_{vdw} étant proportionnelle au rayon de la particule, le tableau 1.2 est ainsi obtenu.

Diamètre de la particule (nm)	Force d'adhésion (N)
20	$5 \cdot 10^{-9}$
60	$2 \cdot 10^{-8}$
200	$5 \cdot 10^{-8}$
400	$1 \cdot 10^{-7}$

TABLE 1.2 – Estimation de la force d'adhésion en fonction du diamètre pour une particule de SiO_2 déformée par son contact avec une surface de silicium dans l'air d'après Grojo [10].

Le premier modèle envisagé concerne l'action d'une force de cisaillement ($F_{//ext}$) sur la particule (figure 1.15). Dans le cas de l'eau, la vitesse nécessaire au retrait particulaire est constante et égale à 16m/s. En effet, la force d'adhésion étant prise proportionnelle au diamètre de la particule tout comme $F_{//ext}$ dans le cas du régime de STOKES (Eq. (1.22)), la vitesse nécessaire devient donc indépendante de la taille de la particule. La vitesse V_f prise en compte est celle de l'écoulement. En considérant une particule de diamètre 100nm, V_f doit passer de 0m/s (condition de vitesse nulle au contact de la surface) à 16m/s sur une hauteur de 50nm, ce qui donne un taux de cisaillement de $3 \cdot 10^8 \text{s}^{-1}$. Une telle valeur de cisaillement est extrêmement importante et on reporte plutôt dans

la littérature des taux de cisaillement 1000 fois moins important, de l'ordre de $2 \cdot 10^5 \text{s}^{-1}$ [57]. La vitesse V_f nécessaire de 16m/s trop élevée montre l'impossibilité de ce mécanisme à agir seul pour le retrait de particule.

On tient maintenant compte d'un type d'action propre à l'impact de goutte provenant de la pression d'impact [55]. La force engendrée par l'impact sur la particule est alors dirigée vers les z négatifs et son intensité évolue avec le temps. Elle peut s'écrire :

$$F_{impact} = 0,5\rho_L V_d^2 S_{action} \quad (1.25)$$

Avec V_d la vitesse de la goutte et S_{action} la surface d'action de la force.

Cependant, l'action des gouttes sur les particules exerce ici une force ayant tendance à incruster encore plus la particule dans la surface. Comme l'impact de gouttes a un réel effet nettoyant, ceci suggère que la résultante des action exercées par une goutte tombant sur une surface doit être calculée plus finement. Ceci sera fait au chapitre 3.

D'autres mécanismes plus complexes basés sur la pression d'impact ont aussi été envisagés [51]. L'impact de la goutte est alors divisé en deux parties :

- Onde de choc durant l'impact
- Formation d'une couronne après l'impact

Afin d'estimer la pression liée à l'onde de choc, plusieurs hypothèses ont été formulées : la conservation de l'énergie, $R_{LC} < \delta_{liq}$, δ_{liq} et l'épaisseur de l'onde de choc sont considérées constantes durant son expansion. Cela mène à l'expression de la pression générée à la surface suivante :

$$P_{surface} = \frac{3\rho_L s V_d^3 D_d^2}{4c^2 \delta_{liq}^2} \quad (1.26)$$

Avec s la vitesse de l'onde de choc, D_d le diamètre de la goutte, c la vitesse du son dans l'eau, δ_{liq} l'épaisseur de la couche liquide sur la surface et R_{LC} le rayon de la ligne de contact entre la goutte et la surface.

Dans le cas de la formation de la couronne de liquide, la pression dynamique est formalisée par :

$$P_{dyn} = \frac{\rho_L V_d^2 D_d^{1,5}}{9,8 \delta_{liq}^{1,5}} \quad (1.27)$$

Selon les équations (1.26) et (1.27), les performances du nettoyage dépendent de la vitesse de la goutte (V_d), de son diamètre (D_d) mais aussi de l'épaisseur de la couche de liquide (δ_{liq}). Cependant ce modèle n'a pas été relié à une quelconque évaluation de l'efficacité.

Ces deux modélisations sont purement hydrodynamiques et donnent uniquement des tendances pour optimiser l'efficacité (en jouant sur la taille ou la vitesse des gouttes) sans écrire de bilan mécanique à l'échelle des particules. Sato et al. [56] propose ce type d'approche en écrivant que le nettoyage commencera à être efficace dès que la densité d'énergie apportée par les gouttes sera supérieure à une valeur critique intitulée E_{th} estimée à 4J.m^{-2} (pour l'eau, cela correspond à $V_d^2 D_d \sim 0,012\text{m}^3.\text{s}^{-2}$). La densité d'énergie d'une goutte E_d s'exprime à partir de l'énergie cinétique et de la section de la goutte :

$$E_d = \frac{\pi \rho_L D_d^3 V_d^2 / 12}{\pi D_d^2 / 4} = \frac{\rho_L D_d V_d^2}{3} \quad (1.28)$$

Afin de valider cette théorie, une étude du retrait particulaire a été effectuée avec un spray dont les gouttes sont monodisperses. La taille et la vitesse des gouttes sont contrôlées à $\pm 5\%$ et peuvent varier de manière indépendante. Deux tailles de gouttes d'eau déionisée ont été comparées : $D_d = 22\mu\text{m}$ ou $D_d = 40\mu\text{m}$. La vitesse fluctue, elle, entre 15 et 50m/s. Le pourcentage de particules de SiO_2 de diamètre $d_p = 78\text{nm}$ retirées par le procédé de spray est représenté en fonction de $V_d^2 D_d$ sur la figure 1.18. Le nombre de gouttes tombant par unité de temps sur la surface n'est pas précisé.

Sur cette figure, on observe les points suivants : le retrait particulaire décolle pour $V_d^2 D_d > 0,01\text{m}^3/\text{s}^2$, ce qui suggère qu'une valeur d'énergie seuil existe bien. Par ailleurs, le retrait semble bien proportionnel à $V_d^2 D_d$ pour les deux tailles de gouttes tant que $V_d^2 D_d$ est inférieur à $0,025\text{m}^3.\text{s}^{-2}$. Néanmoins, pour les valeurs supérieures, la proportion de particules retirées augmente plus rapidement pour les gouttes plus petites ($D_d = 22\mu\text{m}$) que pour les plus grosses ($D_d = 40\mu\text{m}$). Enfin, précisons qu'hormis l'existence d'un seuil, cette étude ne propose aucun modèle permettant d'expliquer l'éventuelle linéarité observée entre le nombre de particules retirées et $V_d^2 D_d$. En particulier, le nombre de gouttes nécessaire au retrait d'une particule n'est pas précisé.

A partir de données obtenues par Xu et al. [54], on peut tester si $V_d^2 D_d$, qui est la grandeur

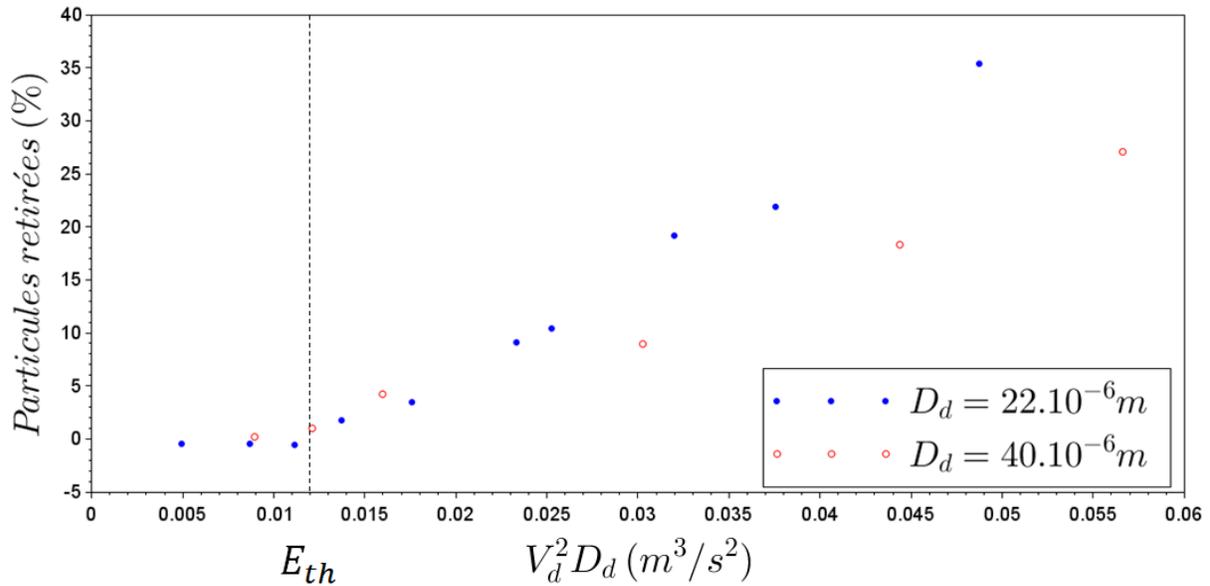


FIGURE 1.18 – Relation entre $V_d^2 D_d$ et le pourcentage de particules de SiO_2 de 78nm retirées lors du procédé effectué 30 min après la contamination pour deux tailles de gouttes différentes, la durée du spray n'a pas été précisée par les auteurs.

empirique proposée par Sato et al. [56], permet de rendre compte de ces données (figure 1.19). Cette étude, purement expérimentale, quantifie le pourcentage de particules retirées - des billes sphériques de SiO_2 de 78nm de diamètre - de la surface par un spray possédant une certaine distribution en termes de vitesse et de taille de gouttes. La vitesse moyenne $\langle V_d \rangle$ et le diamètre moyen des gouttes $\langle D_d \rangle$ sont variés systématiquement. Malheureusement, la durée d'application du spray n'a pas été précisée par les auteurs.

Aucune tendance ne se dégage de cette figure. La grandeur empiriquement précédemment proposée ($V_d^2 D_d$) ne semble pas pouvoir s'appliquer à ce type de spray (cf figure 1.19). Cependant, un lien semble lui bien exister entre le retrait particulaire et les caractéristiques des gouttes. En effet, sur la figure 1.20a, l'efficacité du retrait augmente avec $\langle V_d \rangle$ tandis qu'elle diminue avec $\langle D_d \rangle$ sur la figure 1.20b.

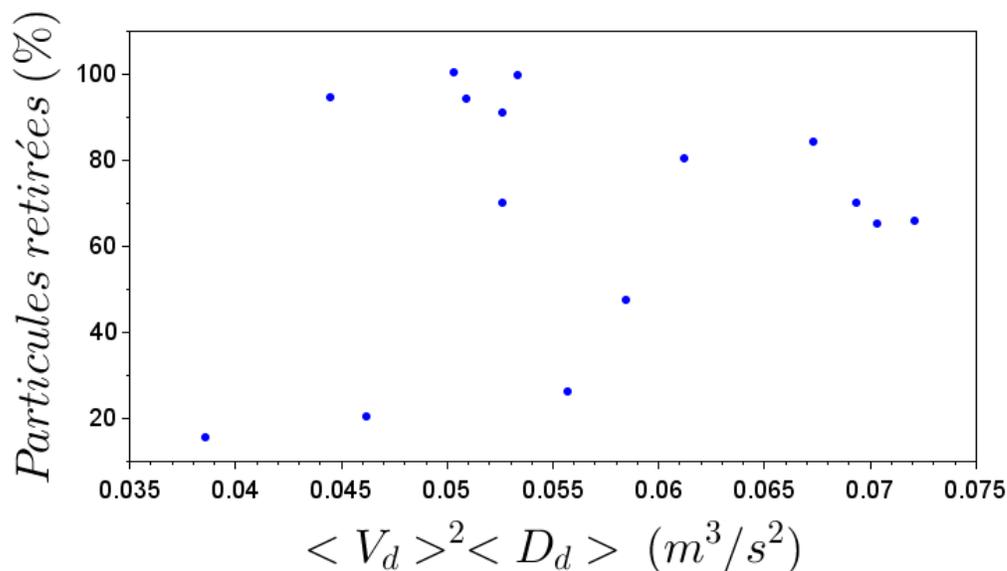
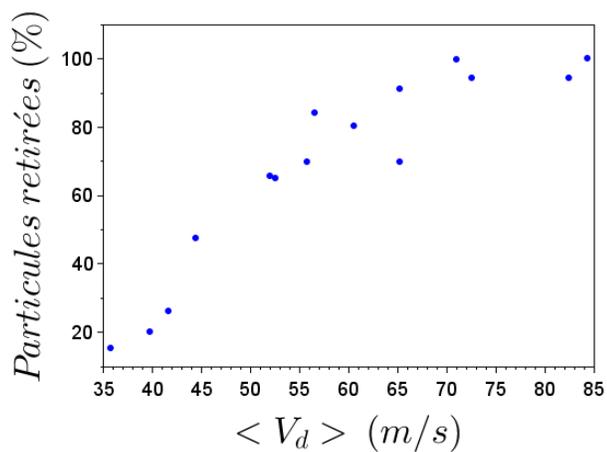
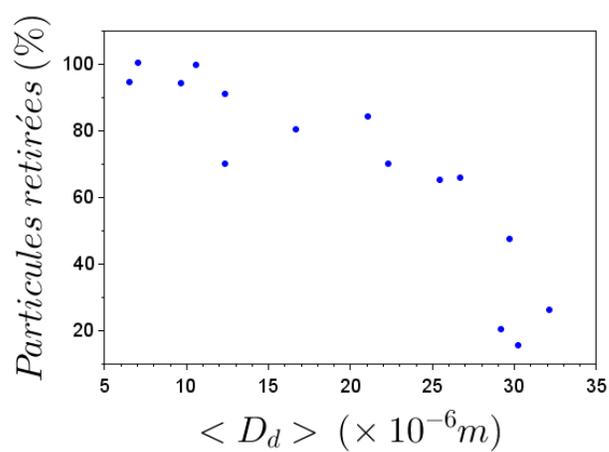


FIGURE 1.19 – Représentation de l'efficacité du retrait des particules de SiO_2 $d_p = 78\text{nm}$ issu de [54] en fonction de $\langle V_d \rangle^2 \langle D_d \rangle$ provenant du modèle de Sato et al. [56].



(a)



(b)

FIGURE 1.20 – Représentation de l'efficacité du retrait des particules de SiO_2 $d_p = 78\text{nm}$ issu de [54]

a) En fonction de $\langle V_d \rangle$, D_d variable.

b) En fonction de $\langle D_d \rangle$, V_d variable.

Enfin, des études réalisées par l'IMEC (Institut de MicroElectronique et Composants) en Belgique montrent l'influence des fluides du spray sur l'efficacité de nettoyage obtenue (figure 1.21) [53]. Aucune corrélation entre les paramètres propres à la physico-chimie des fluides du spray (comme la viscosité ou la tension de surface) et l'efficacité ne semble exister (table 1.3). Par ailleurs, le retrait est non-uniforme : lorsque le spray est radialement déplacé à vitesse constante au-dessus de la surface en rotation, le centre de la plaque présente un meilleur retrait que les bords de plaque.

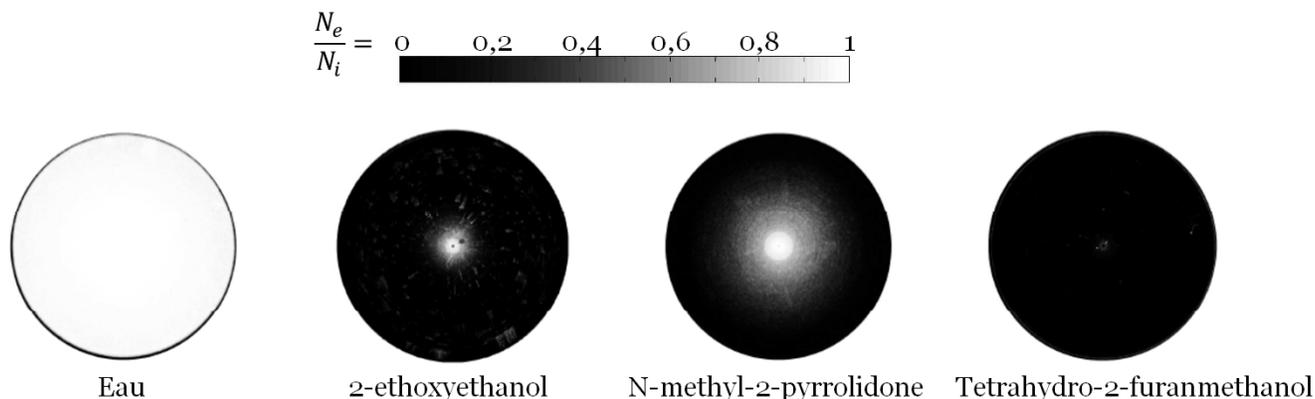


FIGURE 1.21 – Cartographies montrant l'efficacité de retrait ($N_e/N_i = 0 \rightarrow$ aucune particule présente sur la surface n'est retirée, $N_e/N_i = 1 \rightarrow$ toutes les particules présentes sont retirées) pour différents fluides pour un même temps de spray [53].

Nom	Point de fusion (° C)	Point d'ébullition (° C)	Point éclair (° C)
Eau	0	100	-
2-ethoxyethanol	-70	135	44
N-methyl-2-pyrrolidone	-24	202	93
Tetrahydro-2-furanmethanol	-80	178	83

Nom	Masse molaire (kg.m ⁻³)	Densité (kg.m ⁻³)	Viscosité (mPa.s)	Tension de surface (mN.m ⁻¹)
Eau	18,02	998	0,9	72,7
2-ethoxyethanol	90,12	926	1,9	29,4
N-methyl-2-pyrrolidone	99,14	1028	1,7	40,1
Tetrahydro-2-furanmethanol	102,13	1052	6,2	37,8

TABLE 1.3 – Propriétés physico-chimiques des différents fluides utilisés pour le retrait particulaire [53].

1.3.3 Objectifs de cette étude

Comme nous avons pu le constater, de nombreuses méthodes de retrait particulaire ont été envisagées au fil des années et de l'évolution des technologies. Cependant, pour beaucoup de ces procédés, le mécanisme mis en jeu pour le retrait particulaire n'est pas compris. Dans cette thèse, nous allons ici nous concentrer sur deux méthodes :

- Le procédé de spray (chapitre 3 et 4)
- L'utilisation conjointe de couchage polymère et de spray (chapitre 5)

En particulier, **pour le procédé de spray**, nous allons nous attacher à répondre à certaines des questions suivantes, ne trouvant pas de réponse dans la littérature :

- Quel mécanisme permet le détachement des particules ? Quelle force d'adhésion s'oppose au retrait ?
- De quelle manière l'efficacité du retrait particulaire dépend-elle de la vitesse V_d et de la taille des gouttes D_d ?
- Si une goutte ne peut retirer une particule, est-ce que l'accumulation d'impact peut la décoller ?

Afin de répondre à ces interrogations, l'influence de plusieurs paramètres propres au procédé de spray tels que le temps de spray t_s , le débit liquide Q_L et le débit gaz Q_g a été explorée. Ces résultats consignés dans le chapitre 3 nous ont permis de proposer un nouveau modèle présenté dans ce même chapitre, permettant de corrélérer l'efficacité de retrait avec les caractéristiques des impacts. Pour évaluer la validité de ce modèle, nous avons fait varier tous les paramètres qu'il contient comme la taille et la nature des particules ou les conditions de stockage des surfaces. La comparaison entre modèle et expérience est donc présentée dans le chapitre 4.

L'utilisation conjointe de couche polymère et de spray, quant à elle, est un procédé en plein essor et les travaux sont moins nombreux. Cette méthode est prometteuse de part sa possibilité d'application sur des surfaces texturées sans endommager les structures et sa faible sensibilité à la taille des particules (cf 1.3.2). Cependant, ses mécanismes ne sont pas encore maîtrisés. Parallèlement, les caractéristiques clefs du polymère influençant fortement les capacités de retrait ne sont toujours pas connues. Afin d'améliorer la compréhension de cette méthode, différents procédés de retrait de couche polymère seront comparés ainsi que les propriétés physico-chimiques propres à la couche polymère. Une prémisse d'élucidation des mécanismes physiques mis en jeu sera proposée dans le chapitre 5.

Bibliographie

- [1] G. E. Moore. Cramming More Components onto Integrated Circuits. In *Proceedings of the IEEE*, volume 86, pages 82–85, 1998. 4
- [2] M. Croisy. *Etude de procédés plasmas pour le retrait de résine implantée pour les filières CMOS et photonique*. PhD thesis, Université Grenoble Alpes, 2017. 4
- [3] M. M. Waldrop. More Than Moore. *Nature*, 530 :144–147, 2016. 4
- [4] F. Tardif. Nettoyages par voie humide en micro-électronique. In *Procédés de fabrication en micro-électronique*. 2000. 5, 7, 46
- [5] T. Q. Nguyen. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. 5, 73
- [6] W. Kern. *Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology*. 1993. 6
- [7] I.t.r.s, éditions 2004 et 2015. 6
- [8] D. W. Cooper. Particulate Contamination and Microelectronics Manufacturing : An Introduction. *Aerosol Science and Technology*, 5 :287–299, 1986. 7
- [9] J. Tang and A. A. Busnaina. The Effect of Time and Humidity on Particle Adhesion and Removal. *The Journal of Adhesion*, 2000. 8
- [10] D. Grojo. Mécanismes d' enlèvement de particules par laser impulsif : application au nettoyage pour la microélectronique. 2006. 9, 11, 15, 30, 31
- [11] D. S. Rimai, R. S. Moore, R. C. Bowen, V. K. Smith, and P. E. Woodgate. Determination of the dependence of the surface force induced contact radius on particle radius : Cross-linked polystyrene spheres on SiO₂ / silicon. *Journal of Materials Research*, 8(3) :662–667, 1993. 9, 11
- [12] H. J. Butt and M. Kappl. *Surface and interfacial forces*. 2009. 9, 10, 11, 13, 15, 18
- [13] R. A. Bowling. An Analysis of Particle Adhesion on Semiconductor Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*, 132(9) :2208, 1985. 10
- [14] T. T. Hsu. *Surface Cleaning Technology Using Non-Newtonian Fluids*. PhD thesis, Stanford University, 2012. 10, 29
- [15] B. Bhushan and X. Li. Micromechanical and tribological characterization of doped single-crystal silicon and polysilicon films for microelectromechanical systems devices. *Journal of Materials Research*, 12(1) :54–63, 1997. 10
- [16] J.-Q. Huang, Q.-A. Huang, and M. Qin. Experimental Study on the Dielectrostriction of SiO₂ with a Micro-Fabricated Cantilever. In *2009 IEEE Sensors*, pages 1030–1033. IEEE, 2009. 10

- [17] D. Guo, J. Li, G. Xie, Y. Wang, and J. Luo. Elastic Properties of Polystyrene Nanospheres Evaluated with Atomic Force Microscopy : Size Effect and Error Analysis. *Langmuir*, 30(24) :7206–7212, 2014. [10](#)
- [18] Friction and Friction Coefficient. [12](#)
- [19] J. Visser. Particle Adhesion and Removal : a Review. *Particulate Science and Technology*, 13(3-4) :169–196, 1995. [12](#), [21](#)
- [20] C.-C. Chiang, B. Wu, and S. Raghavan. Particle Deposition and Removal of Relevance to Wet Processing in Semiconductor Manufacturing. *Particulate Science and Technology*, 33(5) :150706133355006, 2015. [12](#)
- [21] L. Bergström. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 :125–169, 1997. [12](#)
- [22] K. L. Mittal and R. Jaiswal. *Particle Adhesion and Removal*. 2015. [15](#)
- [23] F. Holsteyns. *Removal of nanoparticulate contaminants from semiconductor substrates by megasonic cleaning*. PhD thesis, K.U. Leuven, 2008. [16](#), [24](#), [25](#)
- [24] S. B. G. O'brien. The Meniscus near a Small Sphere and Its Relationship to Line Pinning of Contact Lines. *Journal of Colloid and Interface Science*, 183(1) :51–56, 1996. [18](#)
- [25] X. Chateau and O. Pitois. Quasistatic detachment of a sphere from a liquid interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 259 :346–353, 2003. [18](#)
- [26] F. Tardif, A. Danel, and O. Raccurt. Understanding of wet and alternative particle removal processes in microelectronics : theoretical capabilities and limitations. *Journal of Telecommunications and information technology*, (1) :8, 2005. [21](#), [23](#)
- [27] M. Funabashi and C. W. Frank. Etching mechanism of Si and SiO₂ in the SC1 solution. *Proceedings - Electrochemical Society*, pages 512–519, 2000. [21](#)
- [28] A. Philipossian and J. Magana. TiN etch rate and H₂O₂ decomposition studies in the H₂O₂/NH₄OH/H₂O system. In *Second International Symposium on Ultra Clean Processing of Silicon Surfaces*, page 275, 1994. [21](#)
- [29] S. Verhaverbeke and J. W. Parker. A Model for the Etching of Ti and TiN in SC-1 Solutions. In *MRS Proceedings*, volume 477, pages 447–458, 1997. [21](#)
- [30] K. Qin and Y. Li. Mechanisms of particle removal from silicon wafer surface in wet chemical cleaning process. *Journal of colloid and interface science*, 261(2) :569–74, may 2003. [21](#), [22](#)
- [31] M. Itano, F. W. Kern, M. Miyashita, and T. Ohmi. Particle Removal from Silicon Wafer Surface in Wet Cleaning Process. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 1993. [22](#)
- [32] K. Xu, R. Vos, G. Vereecke, G. Doumen, W. Fyen, P. W. Mertens, M. M. Heyns, C. Vinckier, J. Fransaer, and F. Kovacs. Fundamental study of the removal mechanisms of nano-sized particles

- using brush scrubber cleaning. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 23, 2005. [23](#)
- [33] K. Xu, R. Vos, G. Vereecke, G. Doumen, W. Fyen, P. W. Mertens, M. M. Heyns, C. Vinckier, and J. Fransaer. Particle adhesion and removal mechanisms during brush scrubber cleaning. *Journal of Vacuum Science & Technology B : Microelectronics and Nanometer Structures*, 22(2004), 2004. [23](#)
- [34] T. Sun, Z. Han, and M. Keswani. Brush Scrubbing for Post-CMP Cleaning. In *Developments in Surface Contamination and Cleaning : Methods for Surface Cleaning*, volume 9, pages 109–134. Elsevier Inc., 2017. [23](#)
- [35] D. W. Cooper, R. Linke, and M. T. Andreas. Comparing the Effectiveness of Knobby and Ridged Post-CMP Cleaning Brushes. *MICRO magazine*, pages 55–66, 1999. [23](#)
- [36] K. Xu, R. Vos, G. Vereecke, P. W. Mertens, M. M. Heyns, C. Vinckier, and J. Fransaer. Mechanisms of particle removal during brush scrubber cleaning. *Proceedings - Electrochemical Society*, 26 :137–144, 2003. [23](#)
- [37] F. Holsteyns, K. Lee, S. Graf, R. Palmans, G. Vereecke, and P. W. Mertens. Megasonics : A Cavitation Driven Process. *Solid State Phenomena*, 103 :159–162, 2005. [24](#)
- [38] G. Vereecke, F. Holsteyns, S. Arnauts, S. Beckx, P. Jaenen, K. Kenis, M. Lismont, M. Lux, R. Vos, J. Snow, and P. W. Mertens. Evaluation of Megasonic Cleaning for Sub90nm Technologies. *Solid State Phenomena*, 103 :141–146, 2005. [24](#)
- [39] W. Kim, T. H. Kim, J. Choi, and H. Y. Kim. Mechanism of particle removal by megasonic waves. *Applied Physics Letters*, 2009. [24](#)
- [40] G. Vereecke, T. Veltens, A. Eitoku, K. Sano, G. Doumen, W. Fyen, K. Wostyn, J. Snow, and P. W. Mertens. Removal of nano-particles by mixed-fluid jet : Evaluation of cleaning performance and comparison with megasonic. *Diffusion and Defect Data Pt.B : Solid State Phenomena*, 134 :193–196, 2008. [25](#)
- [41] M. Soltani and G. Ahmadi. On particle adhesion and removal mechanisms in turbulent flows. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 8(7) :763–785, 1994. [25](#), [27](#)
- [42] M. L. Zoetewij, J. C. J. van der Donck, and R. Versluis. Particle removal in linear shear flow : model prediction and experimental validation. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 23(6) :899–911, 2009. [25](#), [27](#)
- [43] Z. Sun and R. Han. Numerical studies on nano-particle removal with micro-droplet spray. In *Proceedings of 1st IEEE International Conference on Nano Micro Engineered and Molecular Systems, 1st IEEE-NEMS*, 2006. [25](#), [26](#)
- [44] G. M. Burdick, N. S. Berman, and S. P. Beaudoin. Hydrodynamic particle removal from surfaces. *Thin Solid Films*, 488(1-2) :116–123, 2005. [25](#), [26](#), [27](#)

- [45] P. G. Saffman. The lift on a small sphere in a slow shear flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 22(2) :385–400, 1965. [27](#)
- [46] G.M. Burdick, N.S. Berman, and S.P. Beaudoin. Describing hydrodynamic particle removal from surfaces using the particle Reynolds number. *Journal of Nanoparticle Research*, 3(5-6) :455–467, 2001. [27](#)
- [47] M. E. O'Neill. A sphere in contact with a plane wall in a slow linear shear flow. *Chemical Engineering Science*, 23(11) :1293–1298, 1968. [28](#)
- [48] J. Zhu, M. Xia, D. Mui, and M. Kawaguchi. Particle Removal in Wet Wafer Cleaning Processes. In *ECS conference*, 2016. [29](#), [30](#)
- [49] H. F. Okorn-Schmidt, F. Holsteyns, A. Lippert, D. Mui, M. Kawaguchi, C. Lechner, P. E. Frommhold, T. Nowak, F. Reuter, M. B. Pique, C. Cairós, and R. Mettin. Particle Cleaning Technologies to Meet Advanced Semiconductor Device Process Requirements. *ECS Journal of Solid State Science and Technology*, 3(1) :N3069–N3080, 2013. [30](#)
- [50] K. L. Wostyn, M. Wada, M. T. Andreas, K. Kenis, P. Roussel, T. Bearda, P. Leunissen, and P. W. Mertens. Particle Removal and Damage Thresholds from Particle Removal and Damage Formation Frequency for High-Velocity-Aerosol Cleaning. *ECS Transactions*, 25(5) :211–217, 2009. [30](#)
- [51] K. Wostyn, M. Wada, K.-I. Sano, M. T. Andreas, T. Janssens, T. Bearda, L. Leunissen, and P. W. Mertens. Spray Systems for Cleaning During Semiconductor Manufacturing. In *ILASS 2008*, pages 8–10, 2008. [30](#), [32](#)
- [52] J. Snow, M. Sato, and T. Tanaka. *Droplet Spray Technique for Particle Removal*, pages 313–336. 2015. [30](#), [31](#)
- [53] M. T. Andreas, K. Wostyn, M. Wada, T. Janssens, K. Kenis, T. Bearda, and P. W. Mertens. High velocity aerosol cleaning with organic solvents : Particle removal and substrate damage. *Solid State Phenomena*, 145-146 :39–42, 2009. [30](#), [36](#)
- [54] K. Xu, S. Pichler, K. Wostyn, G. Cado, C. Springer, G. Gale, M. Dalmer, P. W. Mertens, T. Bearda, E. Gaulhofer, and D. Podlesnik. Removal of Nano-particles by Aerosol Spray : Effect of Droplet Size and Velocity on Cleaning Performance. *Solid State Phenomena*, 145-146 :31–34, 2009. [30](#), [33](#), [35](#), [157](#)
- [55] D. Soto, A. Borel De Larivière, X. Boutillon, C. Clanet, and D. Quéré. The force of impacting rain. *Soft matter*, 10(27) :4929–4934, 2014. [30](#), [32](#), [92](#), [93](#)
- [56] M. Sato, K. Sotoku, K. Yamaguchi, T. Tanaka, M. Kobayashi, and S. Nadahara. Analysis on Threshold Energy of Particle Removal in Spray Cleaning Technology. *ECS Transactions*, 41(5) :75–82, 2011. [30](#), [33](#), [34](#), [35](#), [155](#), [156](#), [157](#)
- [57] J. Chevalier, O. Tillement, and F. Ayela. Structure and rheology of SiO₂ nanoparticle suspensions under very high shear rates. *Physical Review E*, 80 :1–7, 2009. [32](#)

Chapitre 2

MATÉRIEL & MÉTHODES

Sommaire

2.1	Généralités	44
2.2	Contamination	46
2.2.1	Substrat	46
2.2.2	Particules	47
2.2.3	Déposition des particules	47
2.2.4	Détection des particules	48
	Fonctionnement de l'appareil de mesure	48
	Test de reproductibilité de l'appareil de mesure	52
	Mesure de l'efficacité de retrait particulaire	53
2.3	Procédure de retrait particulaire	55
2.3.1	Equipement de traitement humide mono-plaquette	55
2.3.2	Procédé de spray	55
	IPA	55
	SC1	56
2.4	Caractérisation du spray	58
2.4.1	Interféromètre à Phase Doppler (PDI)	58
2.4.2	Sonde Doppler	65
2.4.3	Comparaison des appareils	70
2.5	Contrôle du procédé de nettoyage et paramètres pertinents exhaustifs	71
2.5.1	Les paramètres liés à l'utilisation du spray	71
2.5.2	Les paramètres du procédé de spray	72
2.5.3	Les paramètres liés à l'environnement et à la contamination	72
2.5.4	Reproductibilité du procédé de retrait particulaire	74
2.5.5	Influence du pré-mouillage sur l'efficacité de retrait	76
2.5.6	Influence de la rotation sur l'efficacité de retrait	76
2.5.7	Conclusion	78
	Bibliographie	79

2.1 Généralités

Afin de réaliser une étude expérimentale quantitative et reproductible du nettoyage de surfaces par des sprays, le protocole suivant a été mis en place. Des surfaces ne présentant que très peu de défauts (densité inférieure à 0,02 défaut/mm²) sont contaminées de façon intentionnelle et contrôlée par un seul type de particules à la fois. Ce procédé de contamination est décrit en 2.2. Puis ces surfaces sont nettoyées par un spray. Le fonctionnement du spray est décrit en 2.3.1. Afin d'évaluer quantitativement l'efficacité du nettoyage, le nombre ainsi que la position des particules présentes sur la plaque avant et après le nettoyage seront mesurés par spectrométrie laser (décrit en 2.2.4). Les différentes étapes de ce procédé expérimental ainsi que la géométrie du système sont schématisées en figure 2.1, alors que la définition des temps caractéristiques du procédé est explicitée en figure 2.3. Deux systèmes de coordonnées cylindriques sont utilisés :

- **Macroscopique** :
 - Centré sur la surface de rayon r_w provenant du rayon du *wafer*¹ et de cote z .
 - Centré sur le spray de rayon r_{spray} et de cote z .
- **Microscopique** : Centré sur la particule de rayon r et de cote z .

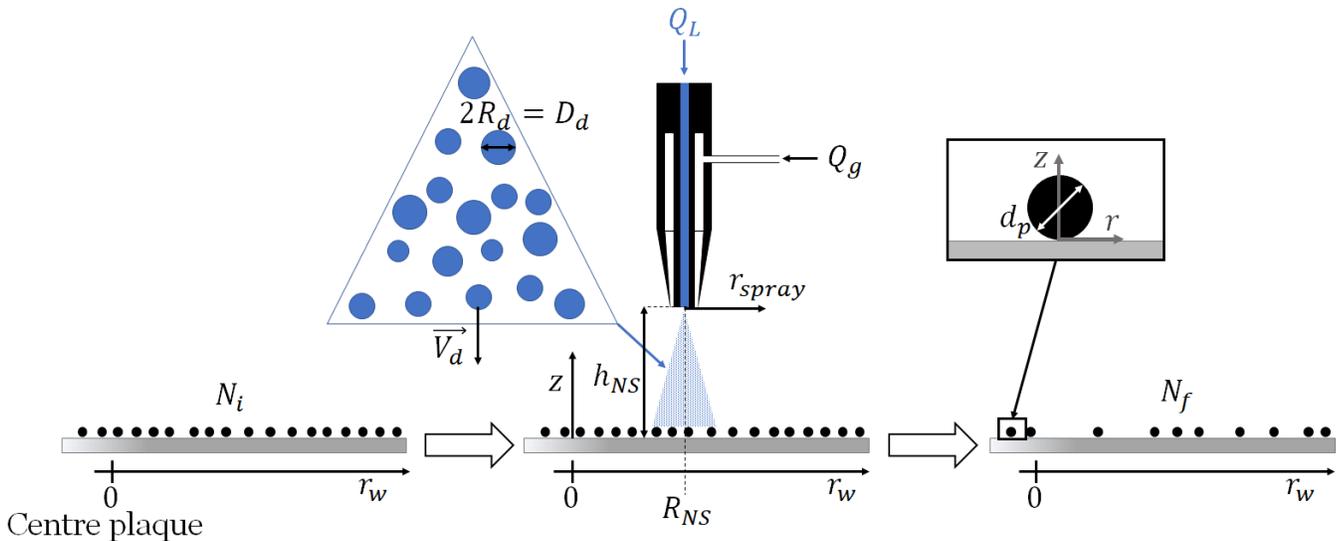


FIGURE 2.1 – Schéma récapitulatif des différentes grandeurs liées au protocole.

Le nettoyage par le procédé de spray n'est jamais réalisé juste après la contamination mais après un temps d'attente τ_{aging} . Lors de cette attente, les plaques sont conservées dans un environnement contrôlé. En effet, jusqu'à 25 plaques sont positionnées à l'intérieur de boîtes appelées

1. anglicisme utilisé pour nommer la surface de silicium

FOUP (figure 2.2) dans lesquelles l'humidité relative est proche de 40% et la température est de 21°C. Ces FOUPs permettent de réduire la contamination en limitant le contact direct des surfaces avec l'environnement de la salle blanche ce qui empêche la contamination engendrée par le personnel de polluer les plaques. Ces boîtes sont ouvertes uniquement sur les équipements, équipements dans lesquelles la température est aussi de 21°C. Suite à la contamination intentionnelle, le nombre de particules initialement présentes en surface N_i est mesuré. Après un certain τ_{aging} , le procédé de nettoyage est réalisé, la durée d'action du spray est de t_s . Finalement le nombre de particules restantes sur la surface N_f est lui aussi mesuré afin d'être comparé avec N_i . Le temps écoulé entre le procédé de spray et la mesure est inférieur à 10h, cela rend négligeable le possible ajout de défauts dans ce laps de temps.



FIGURE 2.2 – Photographie d'un FOUP pouvant contenir 25 plaques de silicium de 300 mm de diamètre.

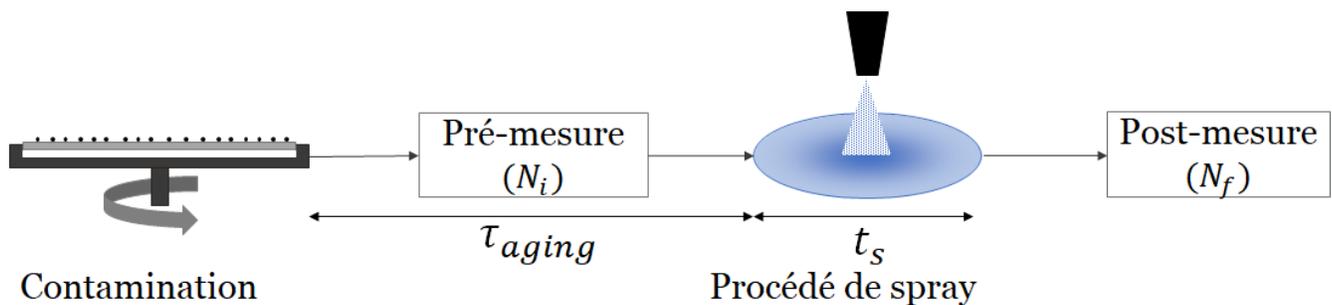


FIGURE 2.3 – Schéma représentant les temps caractéristiques et les différentes étapes.

2.2 Contamination

2.2.1 Substrat

Les surfaces utilisées pour cette étude sont des plaques de 300 mm de diamètre de silicium d'orientation cristalline 1-0-0 d'épaisseur comprise entre 755 et 795 μm . Elles sont tout d'abord nettoyées avec une solution d'acide fluorhydrique à 0,5% pendant 20s à un débit de 1,5L/min afin de retirer l'oxyde de silicium natif formé par exposition à l'air avant leur utilisation. Ensuite une solution de **SC1** (mélange de NH_4OH , H_2O_2 et de H_2O) chauffée à 65°C est distribuée sur la surface sur la surface sous forme d'un jet de débit de 2L/min pendant 30s avant d'être distribuée sous forme de spray durant 32s avec un débit liquide (Q_L) de 100mL/min et un débit gaz (Q_g) de 35L/min. Ce procédé permet la formation d'un oxyde de silicium chimique plus uniforme que l'oxyde présent initialement sur la surface. La surface présente ainsi une majorité de groupements silanol ce qui la rend hydrophile. Une analyse infra-rouge montre que la surface d'oxyde chimique s'hydrate naturellement dans l'air et 2 à 3 monocouches d'eau sont présentes en surface [1]. La rugosité de ces surfaces est inférieure à 0,25 μm .

Dans certaines de nos études, des plaques texturées sont également utilisées. Dans ce cas, la couche en contact avec les particules est une couche de nitrure d'épaisseur comprise entre 60Å et 80Å. La profondeur des motifs est d'environ 80nm et l'écart minimale entre ces derniers est lui aussi de 80 nm. Des images de ces surfaces prises par microscope électronique à balayage sont répertoriées dans la figure 2.4.

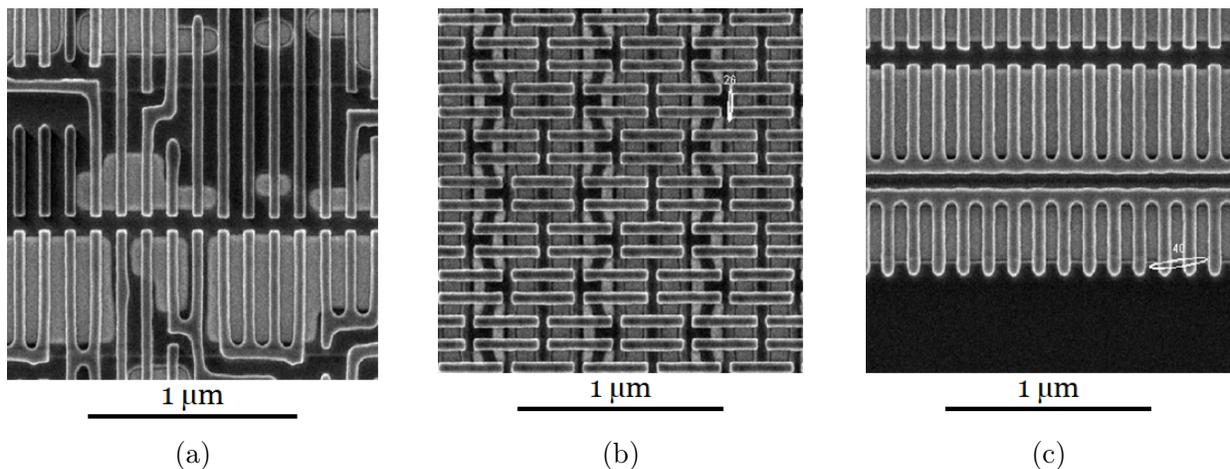


FIGURE 2.4 – Exemples de motifs présents sur les surfaces texturées analysées par un microscope électronique à balayage.

2.2.2 Particules

Deux types de contamination intentionnelle sont utilisés :

- Une solution monodisperse de particules sphériques de SiO_2 de diamètre égal à d_p , de 60 nm.
- Une solution polydisperse de particules de formes variées de Si_3N_4 de diamètre d_p , compris entre 30 et 200 nm.

Les particules de SiO_2 sont de forme sphérique et calibrées selon le fournisseur à une taille de $61,7 \text{ nm} \pm 1,6 \text{ nm}$ (figure 2.5a). Les particules de Si_3N_4 sont cristallines et donc de formes différentes les unes des autres (figure 2.5). Dans certains cas, ces particules peuvent s'agglomérer comme illustré par exemple sur la figure 2.5d. Une analyse par microscopie électronique à balayage montre que sur 26 particules de Si_3N_4 , 3 défauts correspondaient à une agglomération, ce qui représente 11,5%.

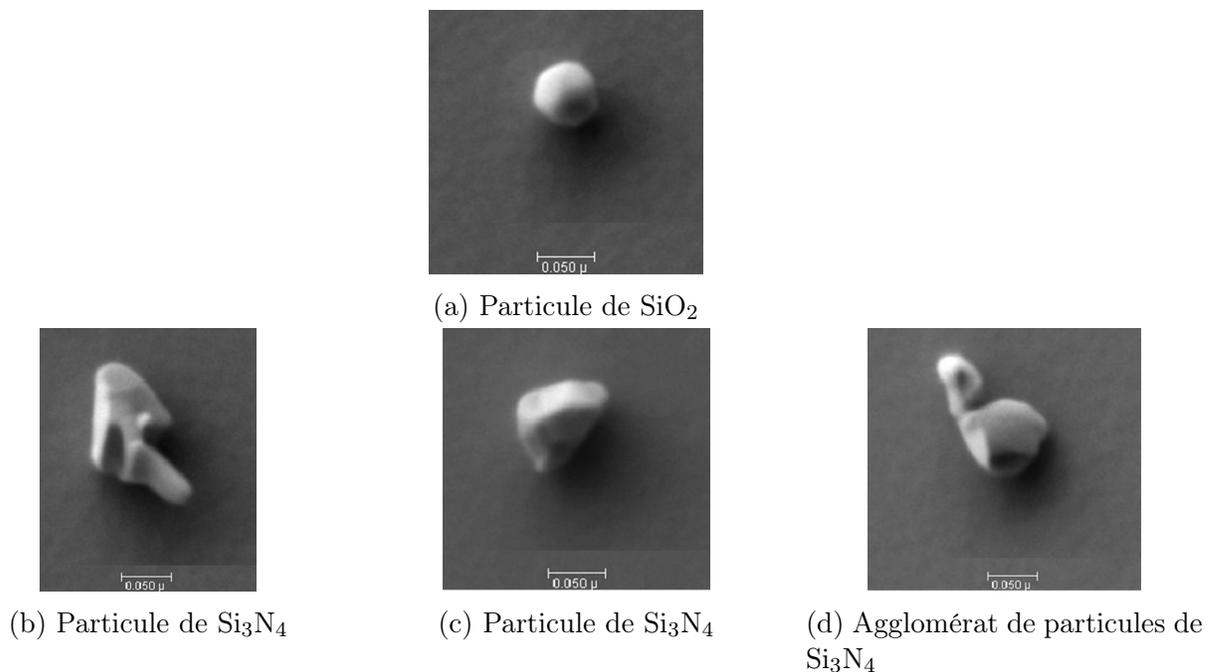


FIGURE 2.5 – Différentes particules de SiO_2 et de Si_3N_4 observées par microscopie électronique à balayage sur la surface suite à la contamination intentionnelle.

2.2.3 Dépôt des particules

Les surfaces étudiées sont contaminées par une méthode humide (figure 2.6). Une solution aqueuse de particules est préparée à la concentration voulue puis déposée sur la surface jusqu'à ce que cette dernière soit uniformément mouillée. La plaque est ensuite mise en rotation aux alen-

tours de 1000RPM afin d'évacuer la solution tout en conservant des particules sur la surface. Cette méthode de contamination permet d'obtenir une déposition :

- **Reproductible** : Typiquement l'écart maximal du nombre de particules initial (N_i) entre deux plaques contaminées avec la même solution est de 10 %.
- **Uniforme** : Par exemple, la comparaison de la contamination de 8 zones distinctes de la surface d'une plaque montre une homogénéité de la densité de particules présentes. En moyenne, il y a 8,7 particules/mm² et un écart-type de seulement 0,25 particules/mm².

La densité de particules utilisée pour évaluer l'efficacité du spray est en moyenne de 2 particules par mm² ce qui correspond à environ 3100 particules dans la zone d'intérêt. Cette densité est augmentée lors de l'étude sur l'influence de l'humidité relative, jusqu'à 8 particules par mm² ce qui correspond à environ 10500 particules dans la zone d'intérêt. Cette méthode de contamination est plus représentative qu'une méthode de contamination dite "sèche" car les forces capillaires entrent en jeu et les particules adhèrent donc plus fortement à la surface. Suite à cette étape de contamination, la face arrière de la plaque est nettoyée par une solution de FPM (mélange de HF et de H₂O₂) et de SC1 afin de retirer la contamination engendrée par l'appareil de dépôt et ainsi protéger les équipements industriels d'une contamination indésirable. Ce nettoyage en face arrière permet dans le même temps d'obtenir un meilleur séchage de la surface car après la distribution de ce produit chimique, un flux d'azote est envoyé sur la face d'intérêt de la plaque, terminant ainsi l'évaporation d'un possible film liquide résiduel.

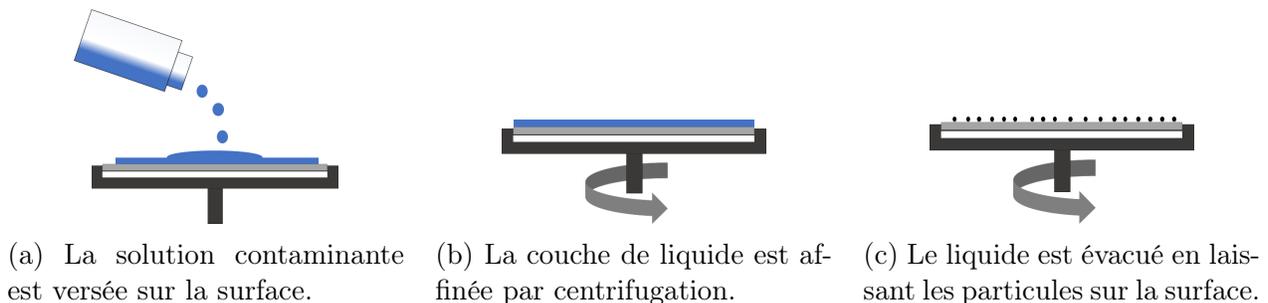


FIGURE 2.6 – Etapes de la contamination des surfaces par voie humide.

2.2.4 Détection des particules

Fonctionnement de l'appareil de mesure

Dans le but d'étudier l'efficacité de retrait de différents procédés, il faut connaître la position et la taille des particules présentes sur la surface avant (pré-mesure) et après (post-mesure) le procédé de nettoyage. Pour cela, un spectromètre à diffraction laser développé par la société KLA-TENCOR™ a été utilisé (figure 2.7) [2]. Dans cet équipement, la plaque est mise en rotation

(jusqu'à 4500RPM) afin qu'un faisceau laser puisse balayer l'ensemble de la surface en se déplaçant uniquement par translation (figure 2.7b).

L'équipement peut distinguer deux défauts lorsque ceux-ci sont distants de 10 μm , ce qui correspond à une densité de 10 000 défauts par mm^2 . Cette valeur est bien supérieure à celles utilisées dans tous nos essais (entre 2 et 8 particules par mm^2) : chaque détection de l'équipement correspond donc bien à une particule unique (comme confirmé par les images de la figure 2.5a).

La longueur d'onde du laser (λ_{SP3}) est de 266 nm, ce qui, selon la loi de diffusion de Rayleigh, permet de détecter des défauts ayant une taille supérieure à 26 nm. Afin de ne pas être trop proche des limites de l'appareil, une limite basse de récupération des défauts a été placée à 30 nm. Ce laser peut être utilisé selon deux incidences :

- **Incidence normale** : Détection des défauts cristallins, des rayures et des particules incluses dans un dépôt.
- **Incidence oblique** : Détection des particules et des défauts de surface.

Dans le cas de la contamination avec des particules de SiO_2 de 60 nm et de Si_3N_4 de 30 à 200 nm, l'analyse s'effectue sous incidence oblique. Lorsque le laser rencontre un défaut sur la surface, la lumière est diffractée et récupérée dans un collecteur. Le collecteur "Wide", via un miroir elliptique va récupérer la lumière diffractée selon des angles compris entre 20° et 70° par rapport au plan du silicium, ce qui correspond aux petites particules ou aux rayures fines et profondes. Le collecteur "Narrow", quant à lui, récupère la lumière diffractée de manière perpendiculaire à la surface, permettant ainsi la détection des grosses particules, des défauts plats et des rayures larges et peu profondes. Le signal reçu est ensuite analysé afin de connaître la position et la taille des défauts présents sur la surface (figure 2.9).

Lors des premières expériences, il est observé que la contamination intentionnelle réalisée avec des billes de SiO_2 calibrées selon le fournisseur à $61,7 \text{ nm} \pm 1,6 \text{ nm}$ est détectée par le spectromètre entre 40 et 50 nm. Plusieurs raisons expliquent cet écart. Tout d'abord, cet équipement a été calibré avec des sphères de polystyrène d'indice optique différent du SiO_2 . La taille de la particule (d_p) peut être corrigée en tenant compte de l'indice de réfraction de la particule (n_p), de l'intensité de la lumière diffusée (I_d) et de la lumière incidente (I_i), de la distance entre la particule et la position où est mesurée la lumière diffusée (d_{pl}), de l'angle entre la lumière incidente et la position de récupération de la lumière diffusée (θ) et de la longueur d'onde du faisceau laser (λ_{SP3}) selon l'équation de RAYLEIGH (Eq. (2.1)) [3,4] :

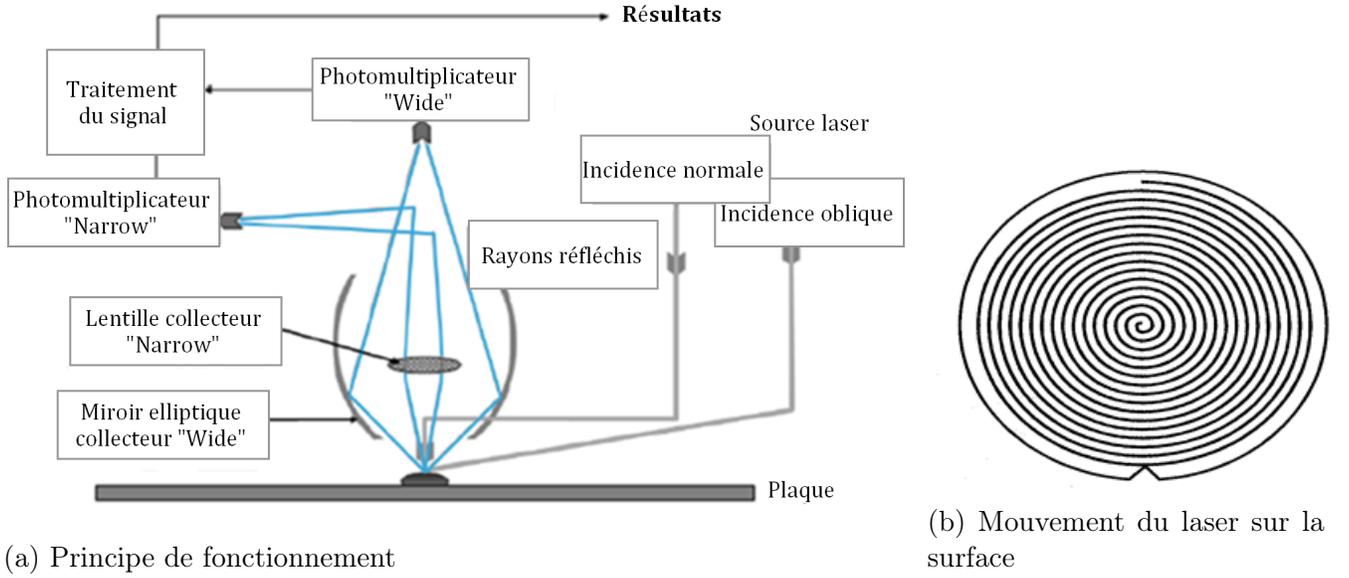


FIGURE 2.7 – Spectromètre à diffraction laser

$$d_p \approx \sqrt[6]{\frac{8I_d \lambda_{SP3}^4 d_{pl}^2}{\pi^4 (1 + \cos(\theta)^2) I_i} \left| \frac{n_p^2 + 2}{n_p^2 - 1} \right|^2} \quad (2.1)$$

On remarque que le rapport de la taille des billes d'un matériau χ sur leur équivalent en billes de polystyrène (PSL) tient uniquement compte des indices optiques des deux matériaux de la manière suivante (Eq. (2.2)) :

$$\frac{d_p^\chi}{d_p^{PSL}} = \left| \frac{(n_p^\chi)^2 + 2}{(n_p^\chi)^2 - 1} \right|^2 \left| \frac{(n_p^{PSL})^2 - 1}{(n_p^{PSL})^2 + 2} \right|^2 \quad (2.2)$$

Dans le cas du SiO_2 d'indice optique $n_p^{\text{SiO}_2} = 1,46$ et des billes de polystyrène d'indice optique $n_p^{PSL} = 1,59$, le rapport des diamètres $\frac{d_p^{\text{SiO}_2}}{d_p^{PSL}}$ vaut 1,52. En utilisant ce rapport afin de déterminer la taille réelle des billes de SiO_2 récupérée par le spectromètre laser, l'histogramme comparant la taille en équivalent de billes de polystyrène et la taille réelle des particules en nanomètre est obtenu sur la figure 2.8. 93% des particules de SiO_2 sont comprises dans $d_p \in [44 - 47]$ nm en équivalent de billes de polystyrène, ce qui correspond à une taille réelle de $d_p \in [66,9 - 71,4]$ nm. La valeur de diamètre absolue des billes de SiO_2 déterminée par l'équation (2.1) est éloignée d'approximativement 10% par rapport aux données fournies par le fabricant de particules. Néanmoins, la majorité des particules sont comprises dans un intervalle de diamètre de 3nm en équivalent de bille de polystyrène et donc de 4,5nm en taille réelle ce qui reste très proche des 3,2nm attendus. De plus, on a pu

remarquer selon l'équation (2.2) que la transformation en taille réelle correspondait uniquement à la présence d'un coefficient multiplicatif, ce dernier ne sera donc pas pris en compte dans le cas de la contamination en particules de Si_3N_4 et, dans le cas des particules de SiO_2 , le diamètre des particules utilisé dans l'étude sera de $d_p = 60\text{nm}$.

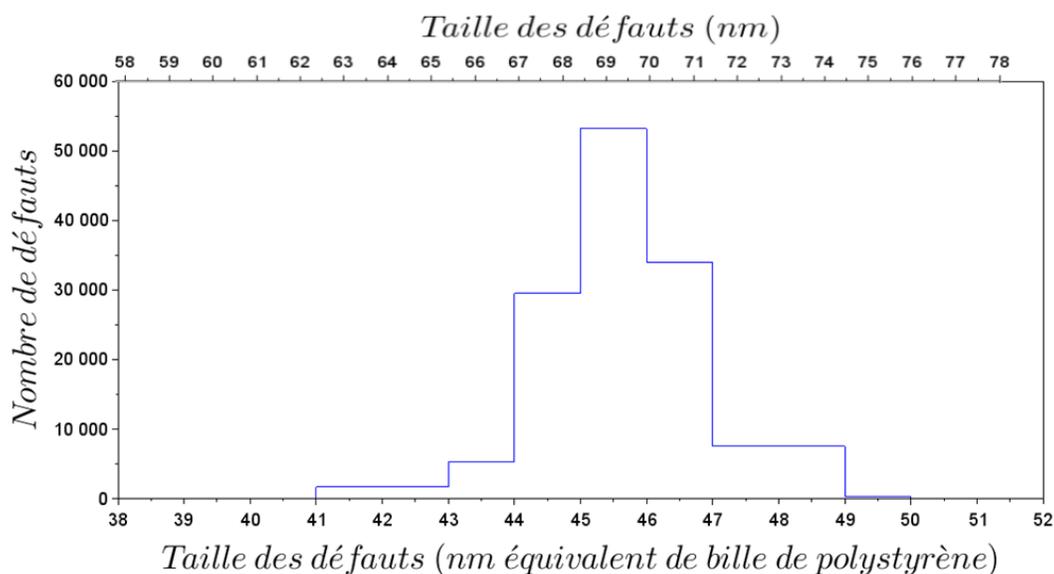


FIGURE 2.8 – Histogramme représentant la taille des particules de SiO_2 en équivalent de bille de polystyrène et en taille réelle.

Ensuite, le signal diffracté est interprété en supposant que les particules sont sphériques. Un biais systématique est donc observé lorsque la contamination est opérée avec des particules de Si_3N_4 : les particules de la figure 2.5 repérées par l'équipement font respectivement 89 nm, 82 nm et 64 nm de diamètre alors que les images présentées sur la figure 2.5 montrent que la dernière particule (figure 2.5d) semble avoir une taille plus conséquente que la seconde (figure 2.5c). L'incertitude de mesure donnée par le fournisseur pour des défauts sphériques de taille inférieure à $1\ \mu\text{m}$ est de 4 nm en équivalent de bille de polystyrène. Dans la suite de ce manuscrit les tailles des particules de Si_3N_4 ne seront pas corrigées et correspondront donc à un équivalent en bille de polystyrène sphérique.

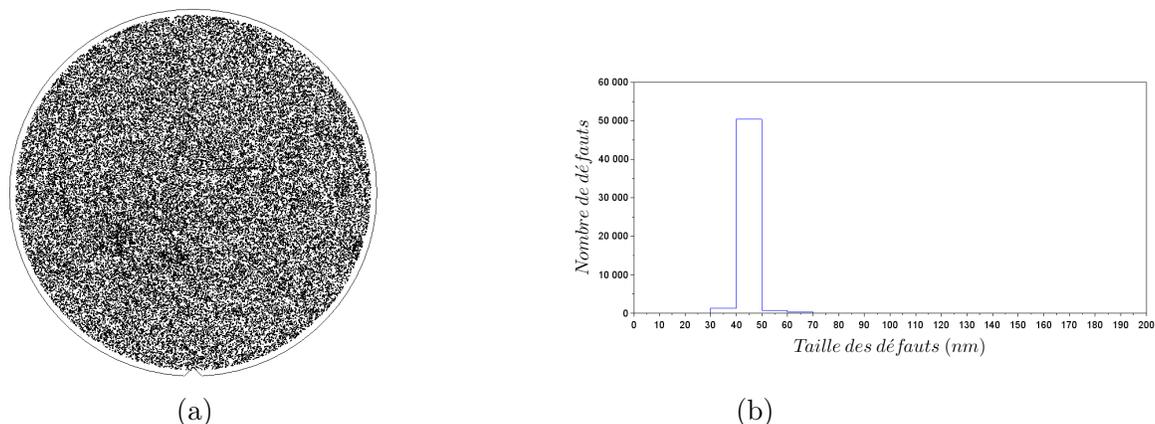


FIGURE 2.9 – Données obtenues à partir du spectromètre à diffraction laser lors d’une analyse de la totalité de la plaque de silicium

(a) Exemple de cartographie de la contamination intentionnelle en SiO_2 .

(b) Histogramme des tailles de défauts détectés lors d’une contamination intentionnelle en SiO_2 .

Test de reproductibilité de l’appareil de mesure

Le triple comptage d’une même plaque par l’appareil de mesure permet d’évaluer l’incertitude sur la reproductibilité de l’équipement. Deux types de plaques sont utilisés, une première plaque (plaque A) présentant une faible densité de particules (27 434 particules en moyenne sur les 3 essais, soit une densité de 0,4 particules/ mm^2) et une autre plaque (plaque B) présentant une plus forte densité (191 695 particules en moyenne sur les 3 essais, soit une densité de 2,7 particules/ mm^2). Ces deux plaques, de densité de particules très différentes, sont choisies délibérément afin d’évaluer l’influence de la densité de particules sur la fiabilité de la mesure de l’appareil.

L’étendue, la moyenne et l’écart-type, relatif à la détection du nombre de particules de SiO_2 sur la plaque pour cette étude, sont répertoriés dans le tableau 2.1.

	Totalité plaque		
	Moyenne	σ_{absolu}	$\sigma_{relatif}$
Plaque A	27 434	5	0,02%
Plaque B	191 695	132	0,07%

TABLE 2.1 – Données statistiques concernant la fiabilité de l’appareil de mesure.

De manière générale, l’étude statistique démontre la fiabilité de l’appareil de mesure. D’une part, l’appareil est fiable concernant sa capacité à localiser et à mesurer la taille des particules. En effet l’écart-type du nombre total de particules, toutes tailles confondues entre les trois mesures de la plaque A est de seulement 5 particules, soit 0,02% en valeur relative. D’autre part, la densité de particules n’entrave pas sa précision tant que celle-ci est inférieure à la densité maximale autorisée par l’appareil (dans notre cas inférieure à 11 particules/ mm^2). En effet, la triple mesure de la plaque B présente une homogénéité presque similaire aux résultats obtenus avec la plaque A, soit

un écart-type de 0,07% (134 particules en valeur absolue). Les écarts observés par la suite entre la pré-mesure et la post-mesure relèveront donc du procédé de nettoyage et non d'une incertitude liée à l'utilisation de l'appareil de mesure.

Cette technique, très efficace pour quantifier l'efficacité des procédés de nettoyage sur des surfaces lisses (de rugosité inférieure à 0,3µm présentée dans le paragraphe 2.2.1), n'a pu être utilisée sur des surfaces texturées. En effet, pour celles-ci, le diffractomètre ne peut faire la différence entre particule et texture. Pour ces surfaces, une méthode de seuil adaptatif multi-matrices est donc utilisée. Elle consiste à comparer les niveaux de gris de chaque pixel entre une image de référence et une image candidate. Par exemple, cet équipement permet de détecter la particule présente sur la figure 2.10b en la comparant à une image de référence comme celle présente sur la figure 2.10a.

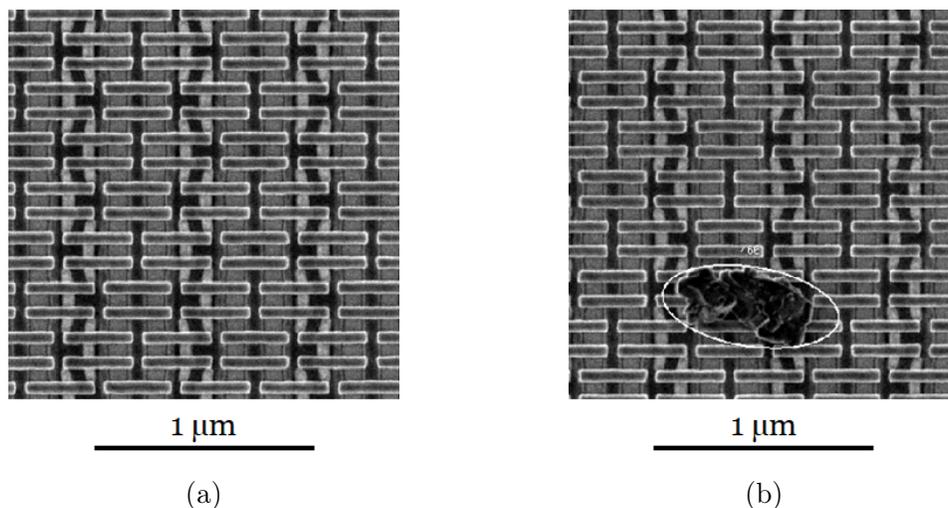


FIGURE 2.10 – Images prises par microscope électronique à balayage

- a) D'une surface de référence absente de défaut.
- b) D'une surface candidate (surface en cours d'analyse) avec un défaut détecté par comparaison des niveaux de gris avec l'image de référence.

Mesure de l'efficacité de retrait particulaire

L'efficacité de retrait particulaire est ensuite calculée à l'aide des données récupérées post-contamination (N_i) et suite aux résultats obtenus après l'étape de nettoyage (N_f), son expression est :

$$\frac{N_e}{N_i} = \frac{N_i - N_f}{N_i} \quad (2.3)$$

Avec N_e le nombre de particules retirées de la surface lors du procédé de nettoyage.

Industriellement, l'efficacité d'un procédé de nettoyage est exprimée en **Efficacité de Retrait Particulaire (PRE)** :

$$PRE (\%) = 100 \frac{N_e}{N_i} \quad (2.4)$$

Le capteur donnant la position de chaque particule, l'efficacité de retrait peut ainsi se calculer de manière locale, c'est à dire en fonction du rayon r_w sur la plaque. Dans ce cas, $\frac{N_e}{N_i}$ est mesurée sur différents disques de surface variable. Par exemple sur la figure 2.11a, le nombre de particules initialement présentes sur la zone verte (zone i) N_i^i est comparé au nombre de particules restantes lors de la post-mesure sur cette même zone N_f^i , l'efficacité mesurée $\frac{N_e^i}{N_f^i} = f(r_w^i)$. Un exemple typique de courbe d'efficacité de retrait locale est montrée sur la figure 2.11b. Dans certains cas, afin de comparer l'efficacité en fonction de certains paramètres expérimentaux, une mesure globale est réalisée. Pour cette mesure d'efficacité globale, les nombres de particules N_i et N_f considérés ici correspondent aux particules présentes respectivement en pré et post-mesure dans la zone multicolore sur la figure 2.11b. La largeur de cette zone d'analyse est fixée à 3mm afin que dans toutes les manipulations effectuées dans cette thèse, celle-ci tienne seulement compte d'une valeur "maximale" obtenue au centre du cône de spray et non de la diminution de l'efficacité sur les bords du spray.

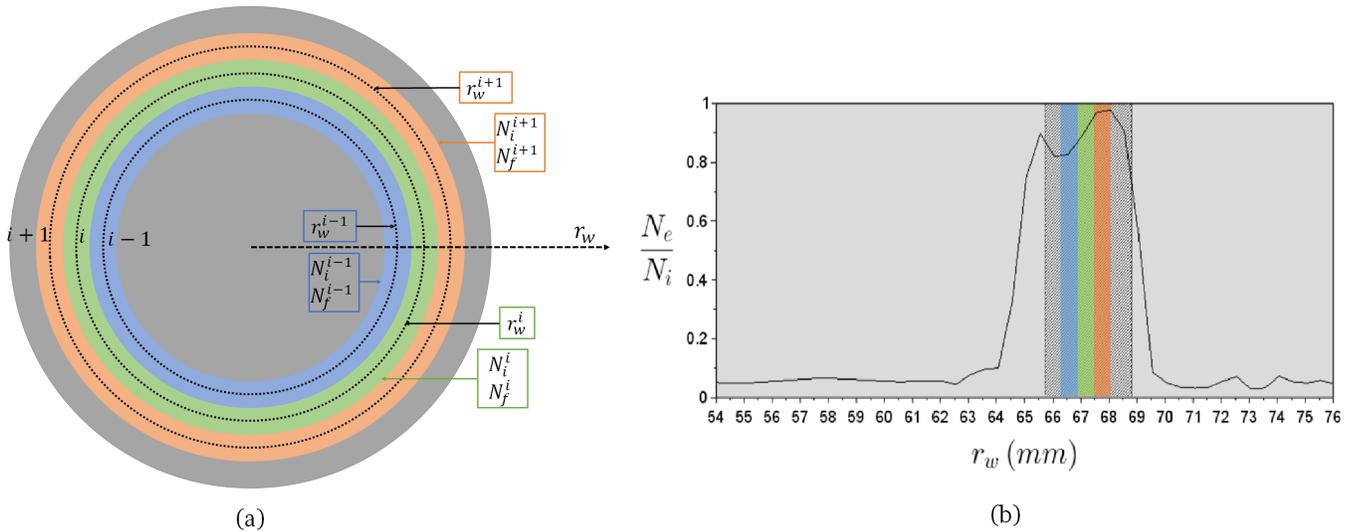


FIGURE 2.11 – a) Représentation des différentes zones de calcul pour l'efficacité locale de retrait. b) Représentation de l'efficacité de retrait obtenue le long de la plaque dans le cas d'un spray SC1 à une position fixe où $t_s = 198s$. La zone hachurée correspond à la zone prise en compte pour la mesure de l'efficacité globale.

2.3 Procédure de retrait particulaire

2.3.1 Equipement de traitement humide mono-plaquette

Le spray, NANOSPRAY™ (NS), est monté sur un équipement dit "mono-plaquette de traitement humide" (figure 2.12) de type SU3100 provenant, tout comme le spray, de la société DAINIPPON SCREEN (DNS). Sur cet équipement les plaques sont traitées une par une. Cette méthode a le mérite de réduire leur temps de passage.

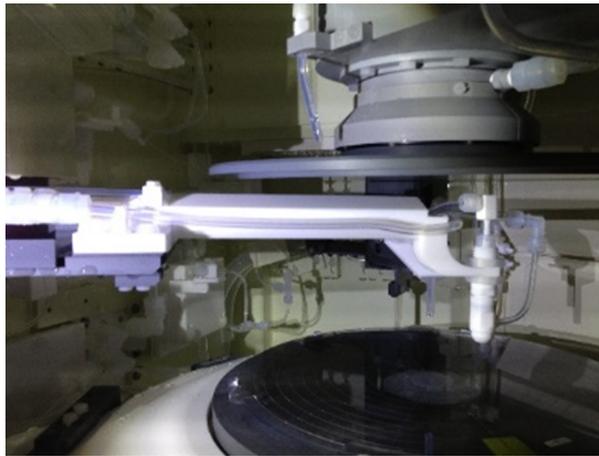


FIGURE 2.12 – Photographie de l'équipement mono-plaquette avec le spray positionné au-dessus de la plaque de silicium.

Dans cette étude, deux fluides sont majoritairement étudiés. Le premier est le Standard Clean 1 (SC1) composé de NH_4OH , H_2O_2 et de H_2O dans un ratio volumique de 1 : 2 : 80 (pH 10-11). Cette solution est couramment utilisée pour le retrait de particules en raison de son pouvoir "gravant" permettant la séparation des particules vis-à-vis du substrat (voir section 1.3.2) et de son pH élevé permettant de réduire la redéposition grâce à son effet sur la valeur des potentiels zêtas. Le second fluide employé est l'Isopropanol (IPA). Il est particulièrement intéressant car disponible sur l'équipement industriel et compatible avec l'utilisation de plaques hydrophobes du fait de sa faible tension de surface qui permet un mouillage total des plaques.

2.3.2 Procédé de spray

IPA

Dans le cas de l'IPA, la plaque est d'abord pré-mouillée à l'IPA à une température de 21°C. Cette étape, d'une durée de 10s, évite l'apparition de défauts de type "coffee ring" [5] détectés par

l'appareil de mesure provenant du démouillage de la surface (figure 2.13b). Puis le spray IPA est distribué sur la surface pendant une durée t_s . Par la suite, la plaque est rincée par un jet d'IPA avant d'être séchée par une arrivée d'azote (figure 2.14).

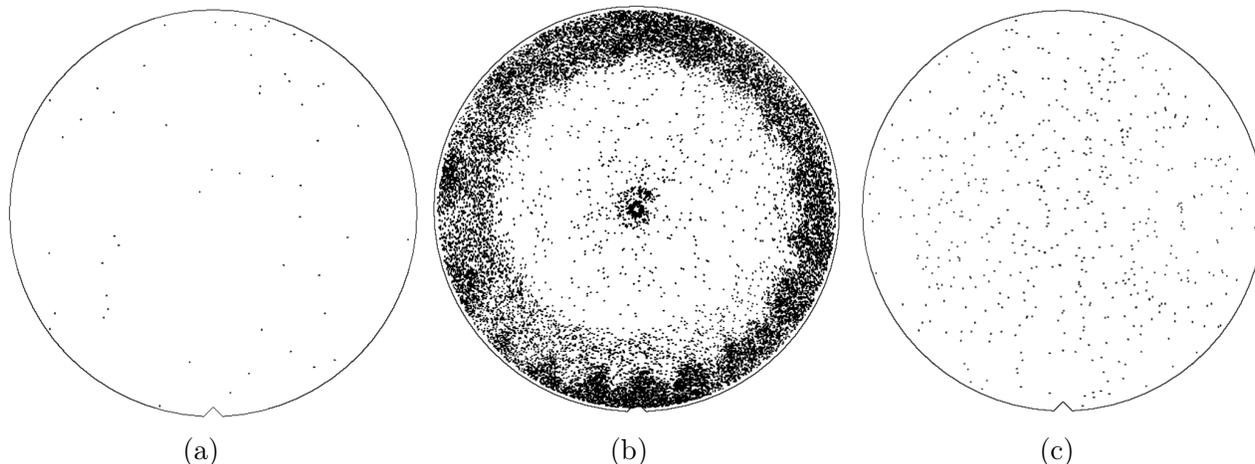


FIGURE 2.13 – Cartographies de la surface

a) avant le procédé de spray (état initial = 50 défauts en surface).

Après le procédé de spray IPA - Cas du spray IPA pour un débit $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$, $Q_L = 100\text{ mL}/\text{min}$, un temps de spray $t_s = 64\text{s}$, une rotation de $10\text{tr}/\text{min}$ pour une position du spray au centre de plaque

b) **sans** pré-mouillage (état final = 20 000 défauts en surface).

c) **avec** pré-mouillage (état final = 500 défauts en surface).

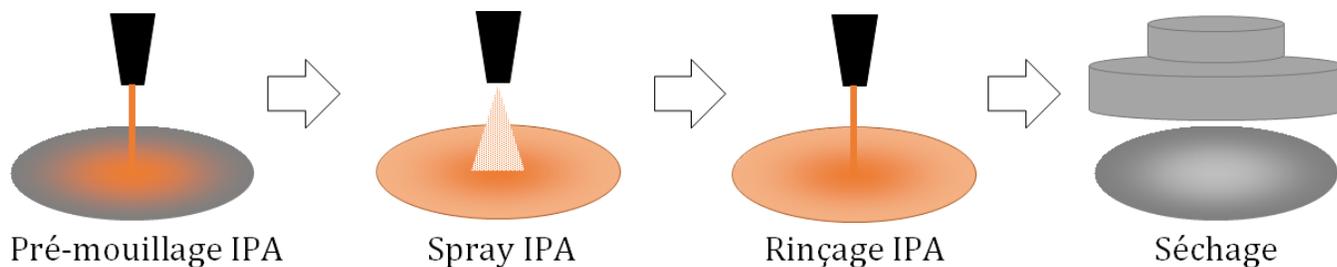


FIGURE 2.14 – Etapes du procédé de spray IPA.

SC1

Le spray SC1 est, quant à lui, employé directement sur la surface sèche à une température de 65°C pendant un temps t_s . Cette méthode limite ainsi l'utilisation de produit chimique et la création de défauts de séchage. Enfin la plaque est rincée à l'eau avant d'être séchée, elle aussi, à l'aide d'azote (figure 2.15).

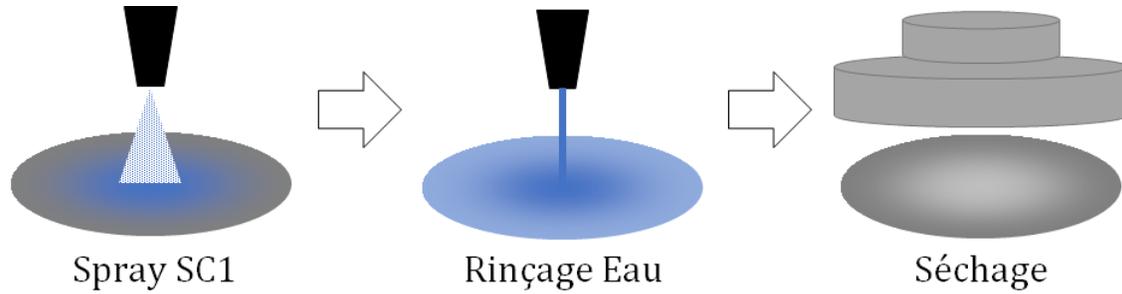


FIGURE 2.15 – Etapes du procédé de spray SC1

Dans un premier temps, des plaques présentant un très faible taux de défauts (< 100 défauts sur la totalité de la surface) ont subi les deux procédés de spray. Cette première manipulation a pour but d'évaluer le nombre de défauts ajoutés par le procédé afin de vérifier si ce nombre est négligeable devant le nombre de particules intentionnellement ajoutées lors de l'étape de contamination et n'induit donc pas d'erreur dans la mesure de l'efficacité de retrait particulaire. Les défauts peuvent en effet provenir de la contamination des produits chimiques ou encore de la manipulation de la plaque par les différents robots.

L'ajout de défauts dans le cas du procédé IPA est de 500 sur la totalité de la surface (ce qui représente une densité de $0,007$ défauts/ mm^2) (figure 2.13c) et de 50 dans le cas du SC1 (correspondant à une densité de $0,0007$ défauts/ mm^2). Même si cet écart semble à première vue important, il reste négligeable par rapport à la densité de particules déposées lors de la contamination intentionnelle sur la zone d'intérêt (densité comprise entre 2 et 8 particules/ mm^2). L'ajout de défauts par le procédé est donc négligeable, le nombre de particules finales présentes sur la surface (N_f) tiendra donc compte du nombre de particules initialement présentes restantes sur la surface ainsi que des défauts ajoutés par le procédé.

Dans l'objectif d'augmenter le temps de contact entre le spray et la surface (t_s), la zone d'intérêt a été réduite. Ainsi, le balayage du spray lors du procédé de nettoyage n'englobe plus la totalité de la surface comme dans le cas industriel. En effet, le spray est situé à un rayon fixe (R_{NS}). Son action nettoyante sera donc uniquement effective sur une couronne restreinte, comme cela est visible sur la figure 2.16.

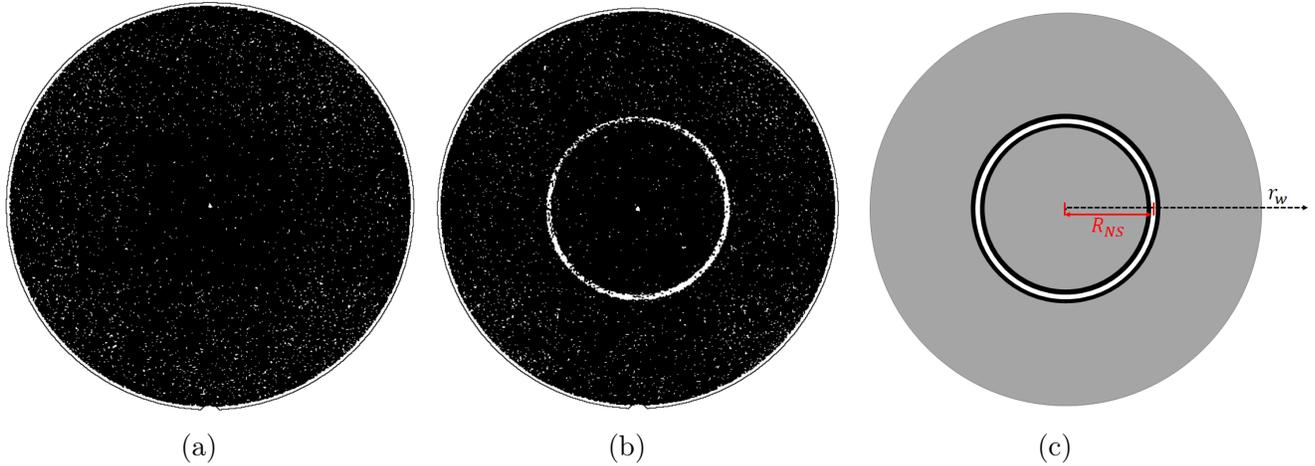


FIGURE 2.16 – Cartographies de la surface

- a) Après la contamination, densité de 2,8 particules/mm² sur la totalité de la plaque.
 b) Après le procédé de spray SC1, densité de 0,3 particules/mm² sur la zone d'action du spray - Cas du spray SC1 pour un débit $Q_g = 35\text{L/min}$, $Q_L = 100\text{ mL/min}$, un temps de spray $t_s = 198\text{s}$, une rotation de 10tr/min et un temps de vieillissement $\tau_{aging} = 14\text{jours}$.
 (c) Représentation de la position R_{NS} du spray.

2.4 Caractérisation du spray

Pour connaître les caractéristiques du spray, c'est-à-dire, la taille des gouttes (diamètre D_d ou rayon R_d), leur vitesse (V_d) et la densité de gouttes (fraction liquide Φ_{liq}), deux méthodes basées sur l'effet doppler sont appliquées. Dans chacun des deux cas, l'analyse des gouttes s'effectue à une distance de 1 cm de la tête de l'injecteur. Cette distance est équivalente à celle du cas industriel où le spray est placé à $h_{NS} = 6\text{mm}$ de la plaque de silicium.

2.4.1 Interféromètre à Phase Doppler (PDI)

Le premier instrument, appelé **Interféromètre à Phase Doppler (PDI)** permet une mesure locale et simultanée des tailles et des vitesses des gouttes sans interférer avec l'écoulement. Pour obtenir ces données, les gouttes doivent être sphériques et homogènes en indice optique. Le modèle PDI-300 MD, utilisé au LEGI, provient de la société ARTIUM TECHNOLOGIES INC [6]. Dans cette méthode, un faisceau laser de longueur d'onde $\lambda_{PDI} = 532\text{nm}$ est séparé en deux faisceaux qui sont donc cohérents et de même polarisation [7, 8].

Le volume de mesure est défini par l'intersection de ces deux faisceaux laser (figure 2.18). A l'intérieur de celui-ci, un réseau de franges parallèles est observé avec un interfrange δ_{PDI} qui est fonction de la longueur d'onde du faisceau laser λ_{PDI} et de l'angle entre les faisceaux α_{PDI} de la manière suivante :

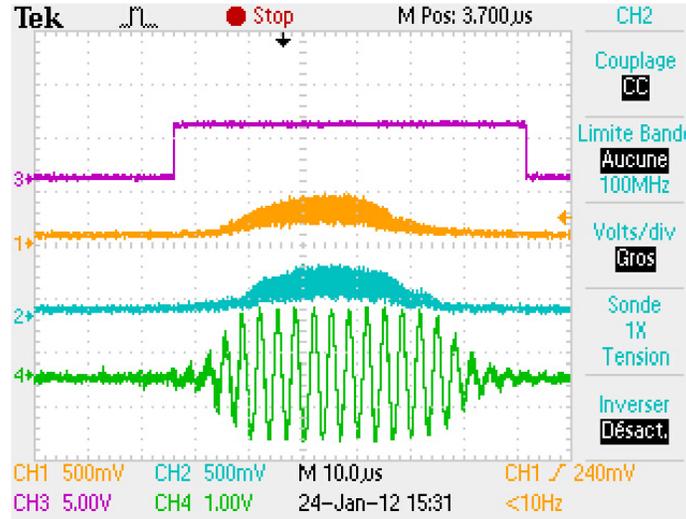


FIGURE 2.17 – Signaux obtenus avec un oscilloscope [7]
 CH1-CH2 : Bouffées Doppler pour deux photodétecteurs.
 CH3 : Le signal passe à 5V lorsqu’une bouffée Doppler est détectée.
 CH4 : Signal Doppler filtré et amplifié.

$$\delta_{PDI} = \frac{\lambda_{PDI}}{2 \sin\left(\frac{\alpha_{PDI}}{2}\right)} \quad (2.5)$$

Lorsqu’une goutte traverse le volume de mesure, la fréquence du signal lumineux réémis par la goutte est modulée par effet doppler ($f_{doppler}$), ce signal est observé directement sur un oscilloscope (figure 2.17). $f_{doppler}$ est directement liée à la composante de la vitesse de la particule perpendiculaire au réseau de franges et à l’interfrange par la relation (2.6) :

$$V_d = f_{doppler} \delta_{PDI} \quad (2.6)$$

L’utilisation de deux photodétecteurs recevant chacun un signal Doppler à la même fréquence, mais avec un déphasage, permet la détermination de la taille des gouttes [6, 7]. En effet, la phase ϕ_{PDI} est liée linéairement au diamètre de la goutte (D_d) de la manière suivante (2.7) :

$$D_d = \frac{\phi_{PDI} \delta_{PDI}}{\pi \kappa} \quad (2.7)$$

Avec κ un préfacteur dépendant de la distance entre deux photodétecteurs, de l'angle de diffusion θ_{PDI} et de l'indice de réfraction de la goutte.

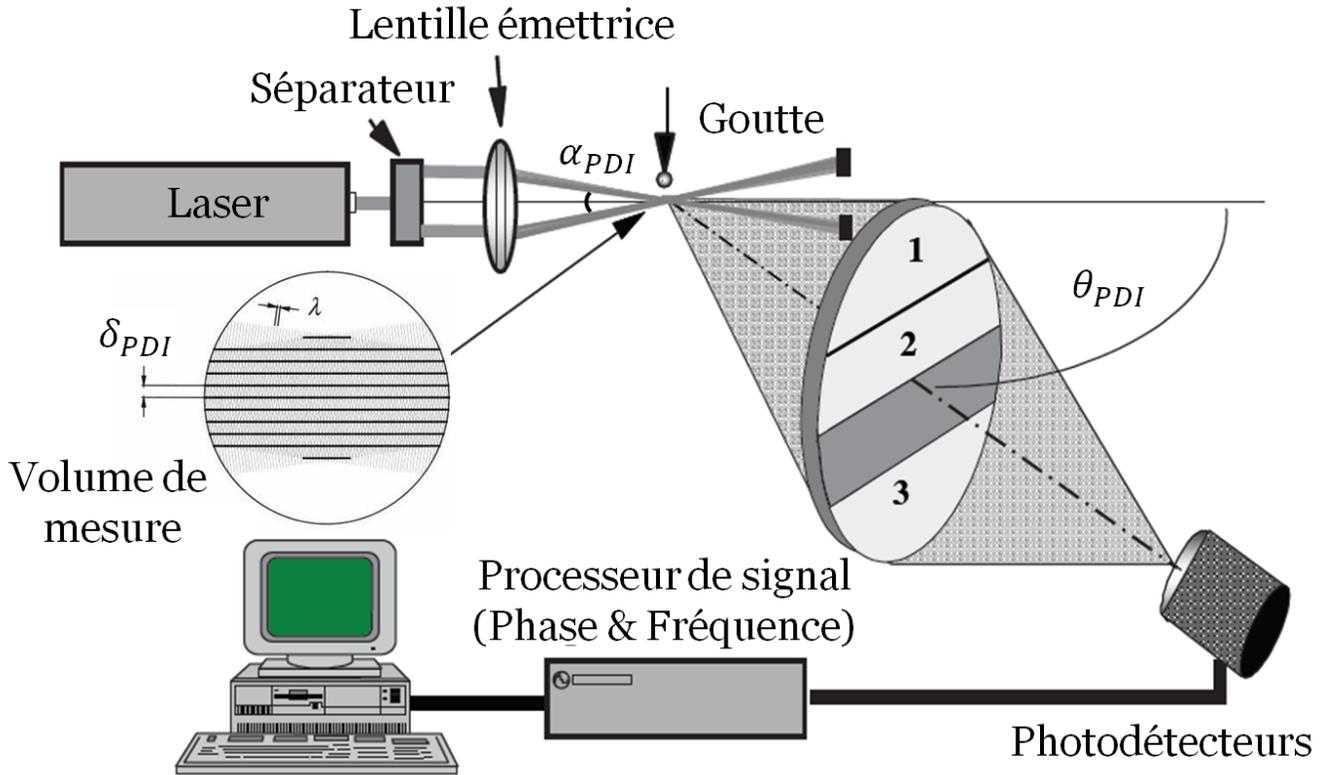


FIGURE 2.18 – Schéma du dispositif PDI

Concernant la détermination du diamètre, la distance focale du transmetteur (ici $lf_t = 1000\text{mm}$) et du récepteur (ici $lf_r = 500\text{mm}$) impose une distance interfrange de $\delta_{PDI} = 8,66\mu\text{m}$ et donc induit également une gamme de diamètres mesurables donnée. Si une goutte d'un diamètre supérieur à cette gamme mesurable, par exemple de diamètre D_{d2} , traverse le volume de mesure, son diamètre peut être assimilé à celui d'une plus petite goutte de diamètre D_{d1} et donc conduire à une mesure erronée (figure 2.19). Dans le cas de l'eau, avec un angle θ_{PDI} de 30° entre le laser et le photodétecteur, le mode de diffusion de la lumière prépondérant est un mode de réfraction. Dans cette situation, la relation linéaire entre D_d et ϕ_{PDI} (Eq. (2.7)) est une bonne approximation et la gamme de diamètre mesurable est $[3 - 300] \mu\text{m}$ avec une incertitude estimée à $\pm 0,5\mu\text{m}$.

Trois détecteurs sont positionnés pour réduire l'incertitude de la mesure du diamètre (figure 2.20). Ainsi, le déphasage entre les détecteurs D1 et D2 va permettre l'estimation de la valeur de D_d sur toute la gamme mesurable D_{d1-2} . Parallèlement, le déphasage entre les détecteurs D1 et D3 affine la résolution de la valeur du diamètre. Avec les détecteurs D1 et D3, sur la gamme mesurable

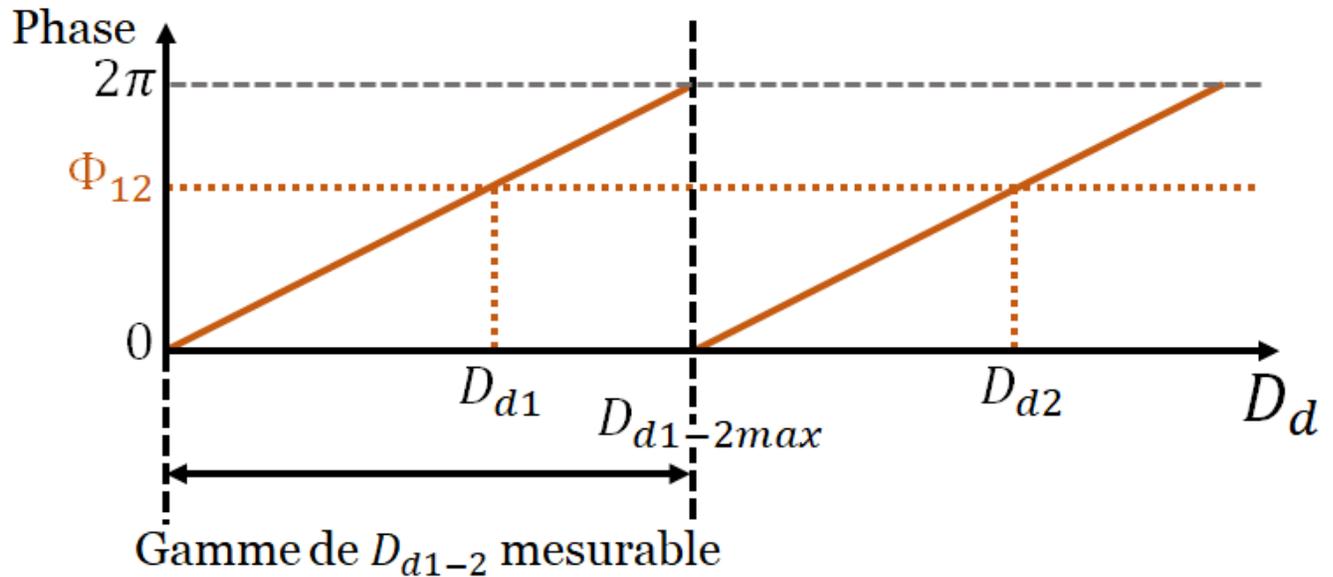


FIGURE 2.19 – Détermination de D_d et de la gamme mesurable en fonction des détecteurs D1 et D2.

D_{d1-2} , il existe deux périodes et donc deux gammes de diamètres mesurables D_{d1-3} . La goutte peut donc être de diamètre D_{d3} ou D_{d4} . En comparant ces 2 diamètres avec l'approximation obtenue à l'aide des détecteurs D1 et D2, le diamètre D_{d4} est validé ou rejeté, en cas de différence significative entre les deux valeurs.

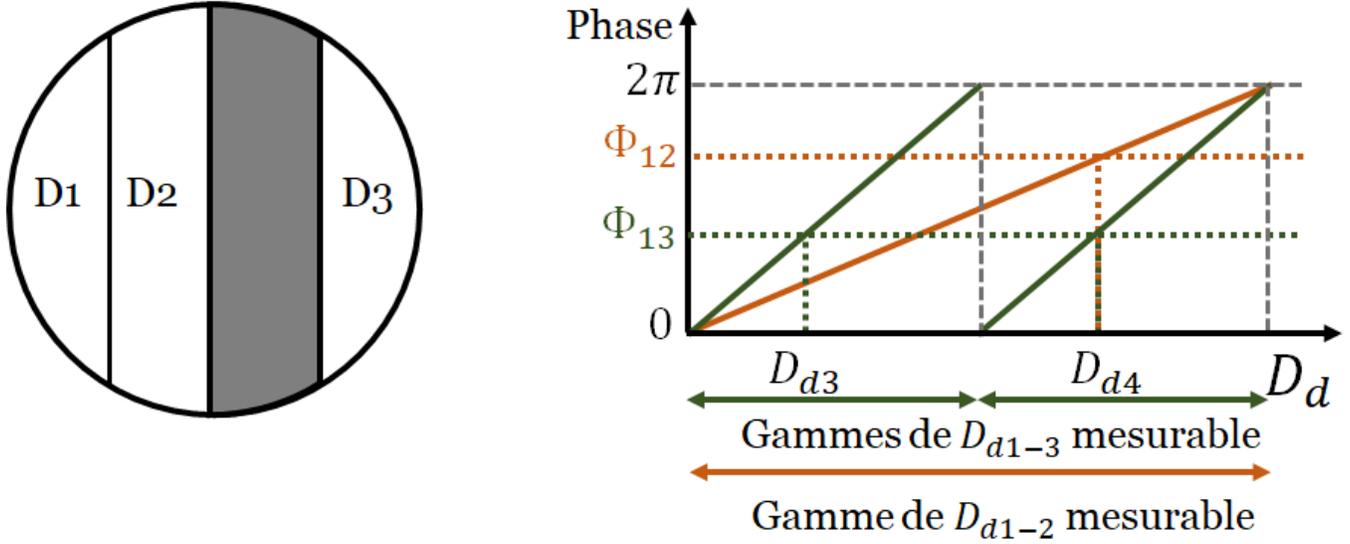


FIGURE 2.20 – Configuration des 3 détecteurs - Validation de la valeur de D_d en fonction du déphasage entre les détecteurs D1-D2 et D1-D3.

Pour illustrer les données acquises par le PDI, considérons, dans le cas du spray étudié, la position où la vitesse moyenne est maximale (centre du cône de gouttes, pour des conditions de $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ à une distance $h_{NS} = 1\text{cm}$). Les distributions de vitesse V_d et de diamètre D_d de gouttes suivants sont présentées figures 2.21, 2.22 et 2.23. Dans ce cas, la fréquence des gouttes analysées est de 100Hz avec un taux de validation de 88%.

L'analyse des vitesses (V_d) ainsi que des diamètres (D_d) des gouttes est réalisé pour différents débits gaz (Q_g) et liquide (Q_L), nous proposons ici un tableau (2.2) récapitulant les extremums de V_d et de D_d récupérés ainsi qu'un encadrement des nombres de Weber ($We = \frac{\rho_L V_d^2 D_d}{2\gamma_L}$) et de Reynolds ($Re = \frac{\rho_L V_d D_d}{2\mu_L}$). De plus, nous faisons aussi apparaître dans ce tableau les moyennes récupérées pour les conditions expérimentales majoritairement utilisées dans cette thèse, c'est-à-dire pour $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$.

	Minimum	Maximum	$Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$
D_d (μm)	20	90	47
V_d (m/s)	20	85	56
We	56	4516	1028
Re	200	3825	1322

TABLE 2.2 – Encadrement des vitesses V_d et des diamètres D_d des gouttes ainsi que des valeurs de We et Re .

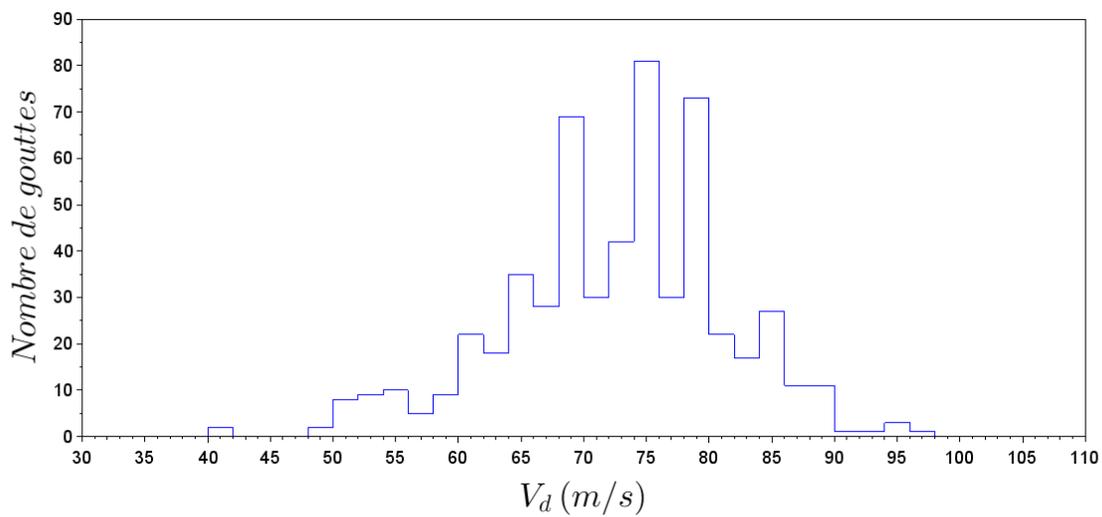


FIGURE 2.21 – Histogramme de la vitesse des gouttes V_d pour une position au centre du cône de gouttes et où $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ à une distance $h_{NS} = 1\text{cm}$.

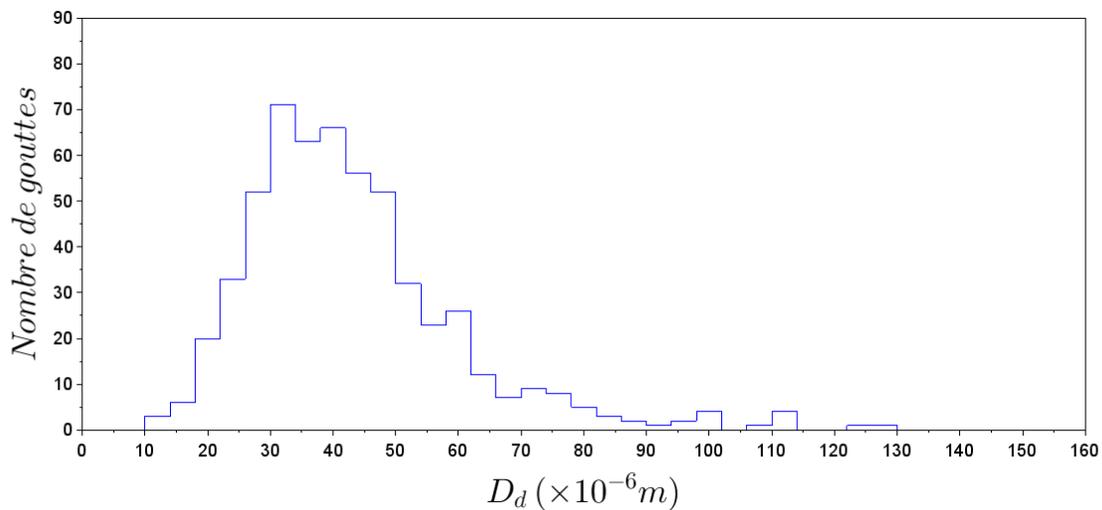


FIGURE 2.22 – Histogramme du diamètre des gouttes D_d pour une position au centre du cône de gouttes et où $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ à une distance $h_{NS} = 1\text{cm}$.

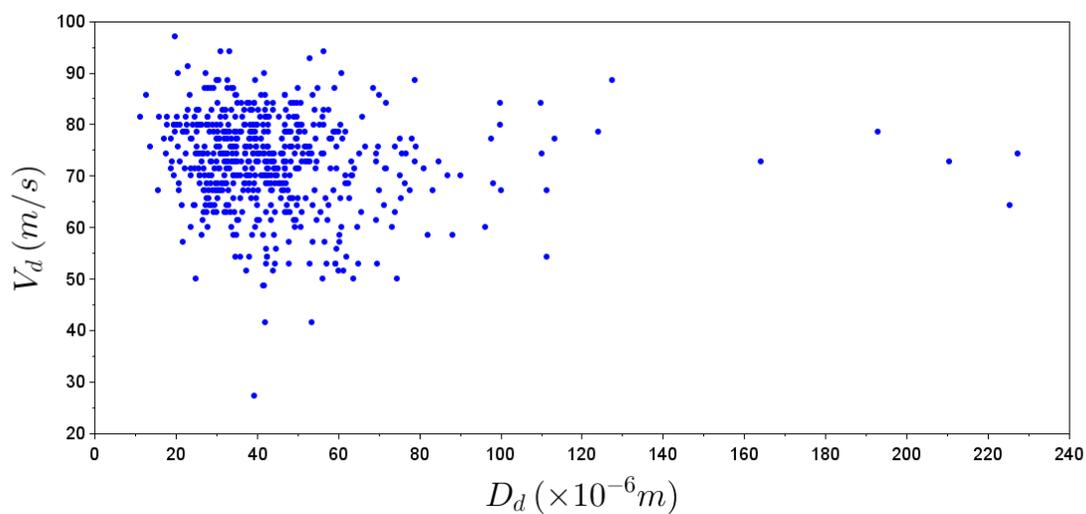


FIGURE 2.23 – Vitesse des gouttes V_d en fonction de leur diamètre D_d pour une position au centre du cône de gouttes et où $Q_g = 35L/min$ et $Q_L = 100mL/min$ à une distance $h_{NS} = 1cm$.

2.4.2 Sonde Doppler

La sonde Doppler est la seconde méthode utilisée pour caractériser le spray. Celle employée au LEGI provient de la société A2 PHOTONIC SENSORS. Comme son nom l'indique, elle repose également sur la détermination d'une fréquence doppler [9].

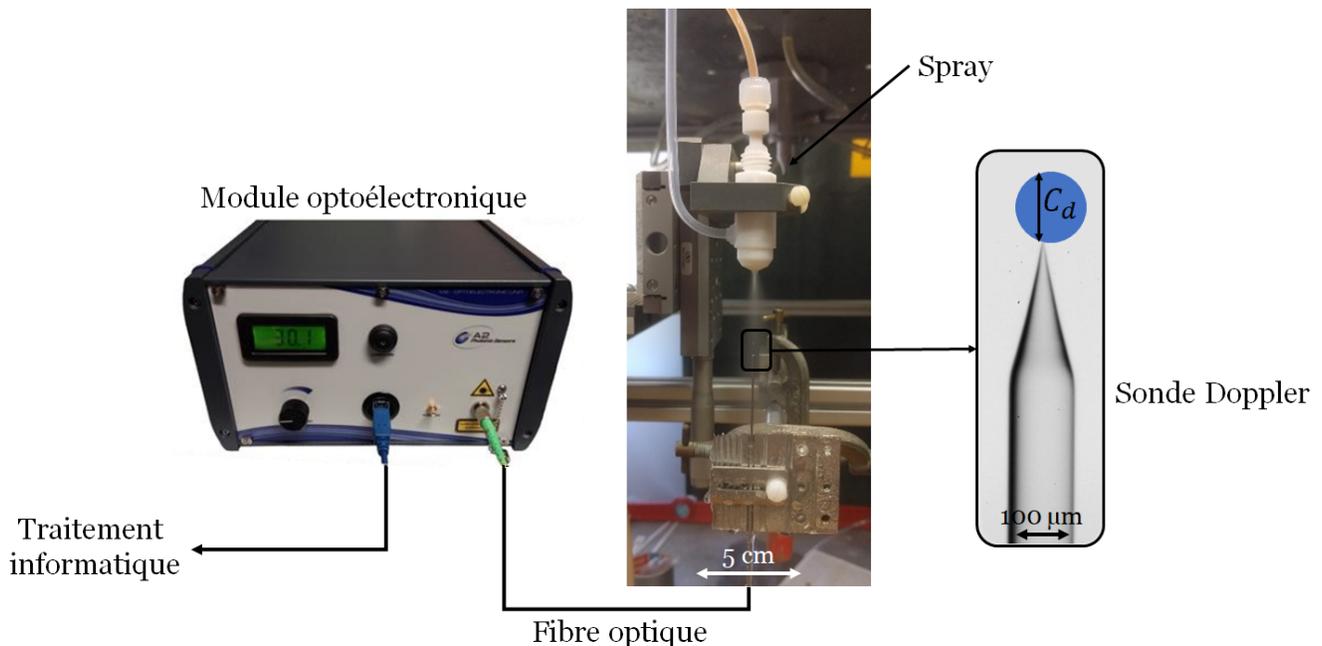


FIGURE 2.24 – Image du montage de la sonde positionnée dans le flux de gouttes du spray.

La sonde est positionnée à 1 cm de la sortie de l'injecteur et dans la direction de l'écoulement (figure 2.24). Ici, la zone sensible est très petite et la probabilité que la sonde coupe une goutte et qu'elle démouille avant la goutte suivante est importante. En effet, sur la figure 2.25, la longueur de la fibre exposée dans l'écoulement est de $18\mu\text{m}$. Cependant, la zone sur laquelle le mode optique est focalisé est de longueur plus faible, environ $5\mu\text{m}$. Ces dimensions sont légèrement inférieures à la taille des gouttes mesurées par le PDI (entre 20 et $90\mu\text{m}$). Cette méthode permet de récupérer une longueur de corde (C_d) et non une taille de goutte. Afin de calculer C_d , la connaissance du temps liquide (T_L) et de la vitesse de la goutte (V_d) est nécessaire.

Lorsque la goutte entre en contact avec la pointe sensible de la sonde, la tension récupérée chute brutalement de $0,6\text{V}$ à une tension proche de 0V (figure 2.26). Cette chute correspond au passage du niveau de "gaz" avec un indice de réfraction de 1 à un niveau "liquide" avec un indice de réfraction de 1,33. La tension reste à son niveau "liquide" tant que l'extrémité de la pointe est immergée, mais une fois le démouillage achevé, la tension retourne à son niveau "gaz". La durée durant laquelle la tension est restée à son niveau "liquide" correspond au temps liquide T_L . Pendant la durée de l'analyse (Δt), plusieurs gouttes passent au niveau de la sonde avec différents

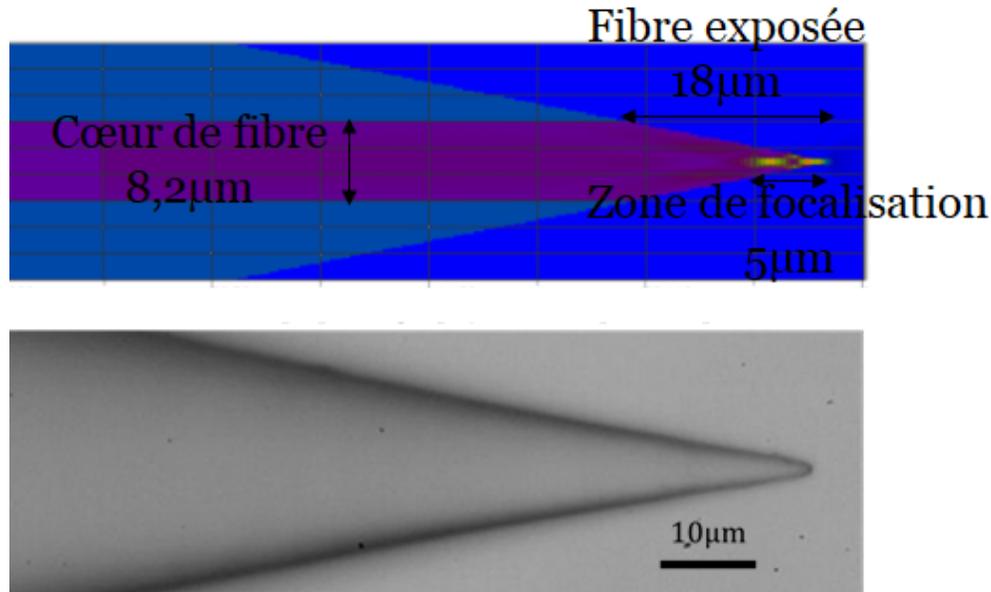


FIGURE 2.25 – Dimension des zones sensibles de la sonde optique.

T_L (figure 2.27). La somme des T_L est collectée et en divisant cette somme par Δt , il est possible de récupérer la fraction liquide (Φ_{liq}) à la position de la sonde en fonction du temps d'analyse afin de vérifier la convergence de la valeur Φ_{liq} . Dans le cas de la figure 2.28, Φ_{liq} vaut 0,249% pour un temps d'analyse $\Delta t = 2s$.

La fraction liquide, c'est-à-dire le volume de liquide tombant sur une surface unité peut donc être mesurée en fonction de la position de la sonde dans l'écoulement ainsi qu'en fonction des paramètres Q_g et Q_L . Dans la figure 2.29, la fraction liquide est récupérée en fonction de r_{spray} , le rayon du spray pour lequel le centre de l'écoulement correspond à $r_{spray} = 0mm$, pour deux valeurs de Q_g : 20L/min et 35L/min. Sur cette figure, on observe que la concentration de liquide est plus importante au centre de la zone de spray dans les deux cas.

L'évolution de la fraction liquide est ensuite analysée, pour une position au centre du cône de spray ($r_{spray} = 0mm$), en fonction de la variation de Q_L avec une valeur de Q_g fixée à 35L/min (figure 2.30a) et en fonction de la variation de Q_g avec une valeur de Q_L de 6L/h (figure 2.30b). Avec l'augmentation de Q_L , excepté lorsque Q_L vaut 5 ou 6L/h pour lesquelles Φ_{liq} est constant, la fraction liquide augmente linéairement pour les valeurs de $Q_L = 8-10-12L/h$. De son côté, lorsque Q_g croît, à partir de $Q_g = 20L/min$, Φ_{liq} décroît de manière linéaire. Un comportement différent est observé pour une valeur de $Q_g = 15L/min$. Pour les trois points sortant de la linéarité, le mécanisme de formation des gouttes est vraisemblablement différent lorsque le débit liquide et/ou le débit gaz ne sont pas suffisants.

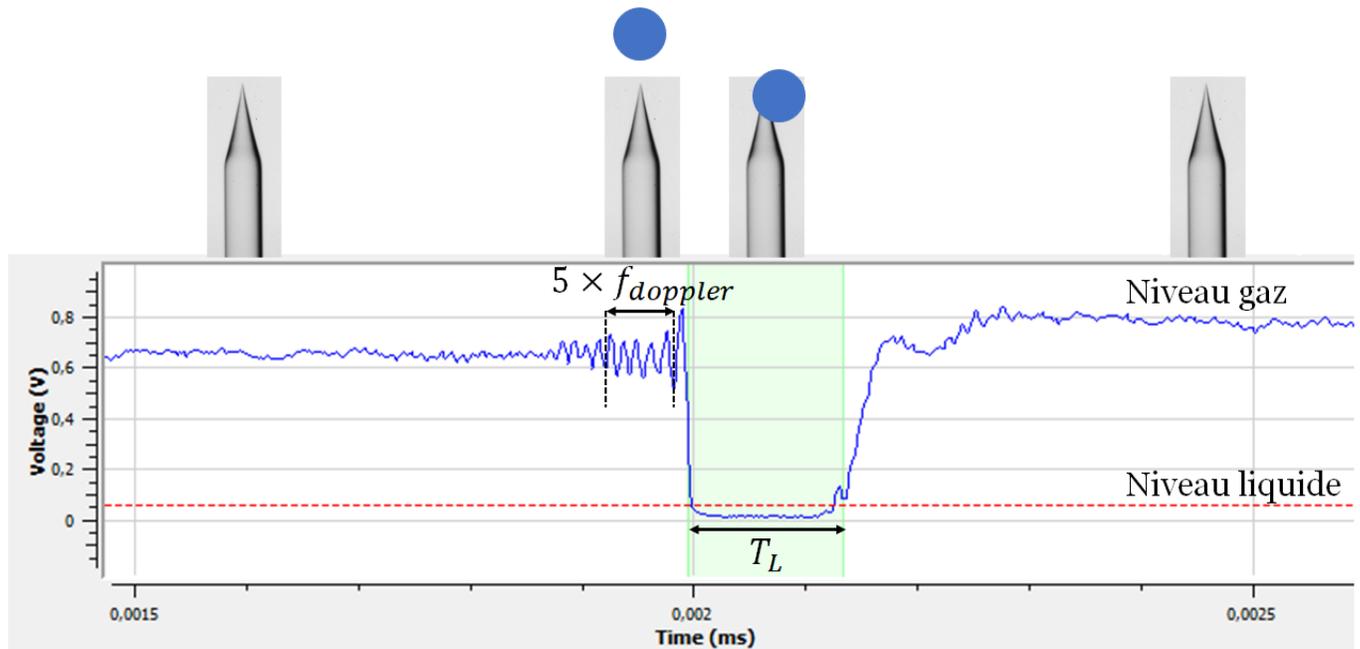


FIGURE 2.26 – Signal brut obtenu par la sonde doppler lors de la détection d’une unique goutte.

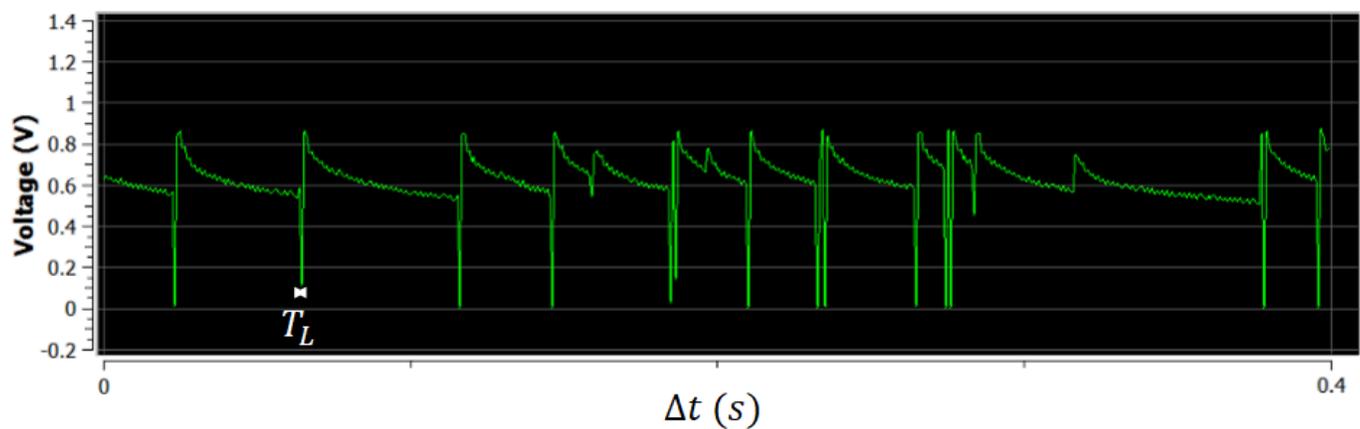


FIGURE 2.27 – Signal brut de la sonde avec plusieurs signaux de gouttes permettant de récupérer la somme des T_L sur une durée Δt .

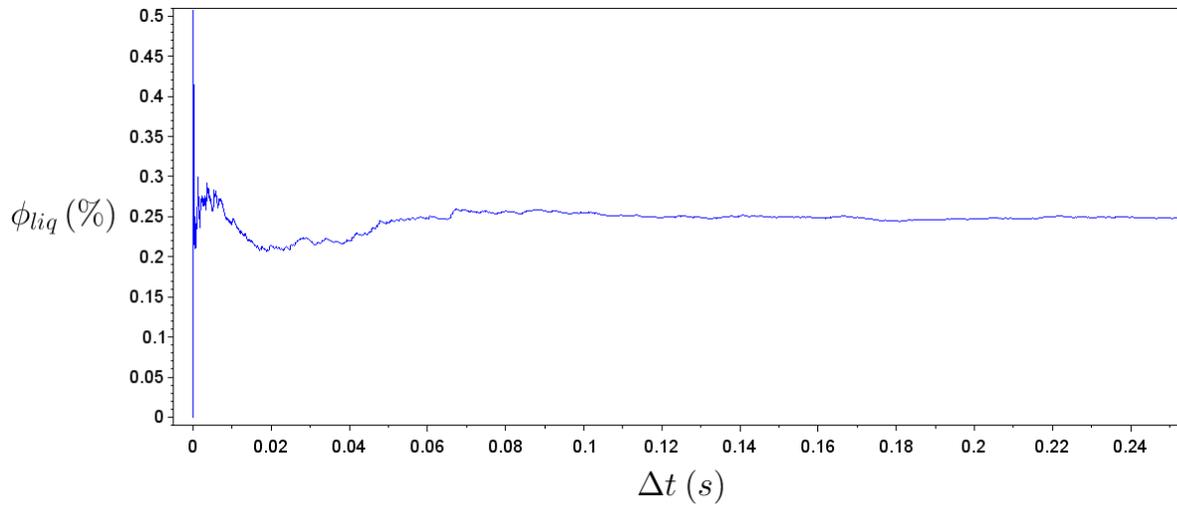


FIGURE 2.28 – Visualisation de la convergence de Φ_{liq} au cours du temps.

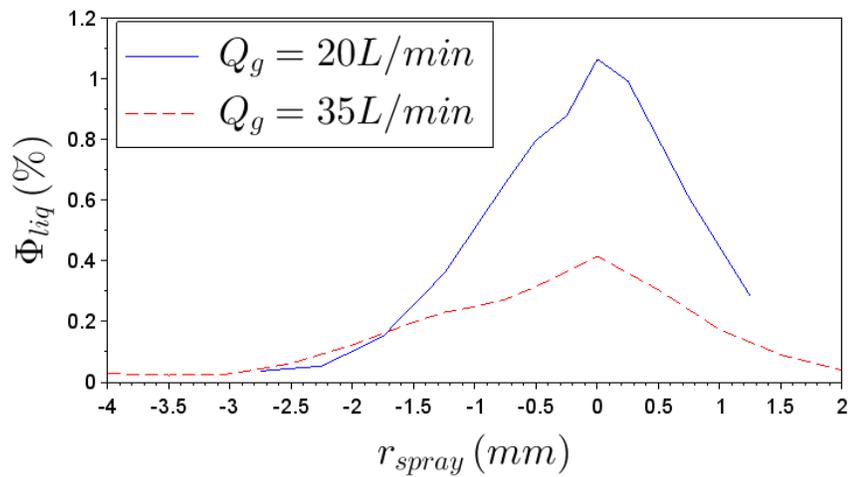


FIGURE 2.29 – Evolution de Φ_{liq} sur un diamètre du cône de spray pour des valeurs de Q_g de 20L/min et 35L/min et une valeur de $Q_L = 6L/h$.

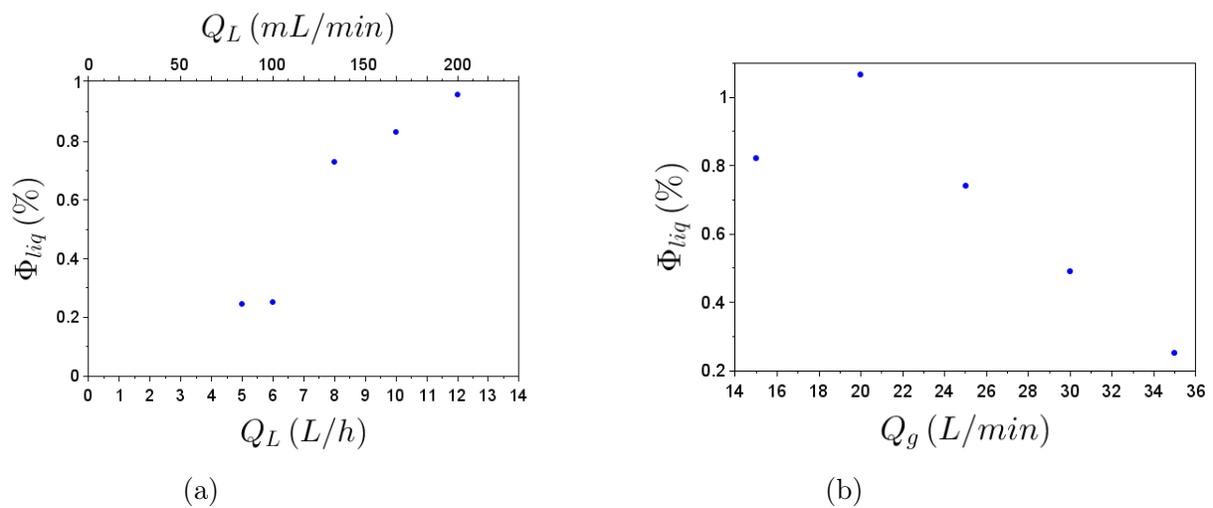


FIGURE 2.30 – Evolution de Φ_{liq} à la position centrale du cône de spray
a) En fonction de Q_L pour $Q_g = 35$ L/min.
b) En fonction de Q_g pour $Q_L = 6$ L/h ($Q_L = 100$ mL/min).

Afin de maintenant déterminer la vitesse des gouttes, une attention plus particulière doit être portée sur la tension récupérées par le module optoélectronique. En effet, lors de la phase d'approche de la goutte vers la sonde optique, des oscillations de la tension mesurée sont observées (figure 2.26). La fréquence de ces oscillations détermine alors la fréquence doppler ($f_{doppler}$) ce qui permet de remonter à la vitesse de la goutte selon l'expression (2.8).

$$V_d = f_{doppler} \frac{\lambda_{laser}}{2n} \quad (2.8)$$

Avec n l'indice de réfraction du milieu dans lequel évolue les gouttes, ici, dans le cas de l'air, $n = 1$ et λ_{laser} la longueur d'onde du laser, ici $\lambda_{laser} = 1550\text{nm}$.

Une fois T_L et V_d connus, il est possible de remonter à la valeur de la corde (C_d) par la relation (2.9) :

$$C_d = V_d T_L \quad (2.9)$$

2.4.3 Comparaison des appareils

Chaque appareil cité précédemment présente des avantages et des inconvénients (tableau 2.3).

- **La vitesse et taille de goutte**

Le PDI permet de récupérer directement un diamètre de goutte contrairement à la sonde Doppler, cependant des hypothèses sur les caractéristiques de la goutte sont faites. En effet, celle-ci est considérée sphérique et homogène en indice optique alors qu'aucune hypothèse n'est nécessaire pour utiliser la sonde Doppler. Cependant, pour convertir la valeur de C_d mesurée par la sonde Doppler à une valeur de D_d il faut faire l'hypothèse que l'écoulement diphasique est stationnaire et que les gouttes sont sphériques [10]. Avec les deux appareils, le couple $[D_d, V_d]$ peut être obtenu pour chaque goutte.

- **La fraction liquide**

Afin que les mesures de D_d et de V_d soient validées pour une goutte par le PDI, cette dernière doit être seule dans le volume de mesure. Des difficultés de détection sont donc rencontrées notam-

ment lorsque le flux de gouttes produit par l'injecteur est trop important et que plusieurs gouttes se retrouvent dans le volume de mesure au même instant. Une valeur fiable du flux de gouttes ne peut être obtenue par mesure du PDI. Pour déterminer la fraction liquide en un point la sonde Doppler est un outil pertinent.

Paramètres \ Appareils	PDI	Sonde Doppler
Taille de goutte	D_d	C_d
Vitesse de goutte	V_d	V_d
Fraction liquide	-	Φ_{liq}

TABLE 2.3 – Tableau récapitulatif des avantages et inconvénients des appareils de mesure

Dans la suite de ce manuscrit, les valeurs de V_d et de D_d proviendront des mesures du PDI tandis que la valeur de la fraction liquide Φ_{liq} sera celle obtenue par la sonde Doppler.

2.5 Contrôle du procédé de nettoyage et paramètres pertinents exhaustifs

Différents paramètres peuvent influencer l'efficacité du retrait particulaire que ceux-ci soit directement liés au procédé de spray et à la dynamique d'impact des gouttes ou aux conditions de stockage et de contamination des plaques. Nous en faisons une liste exhaustive ci-dessous.

2.5.1 Les paramètres liés à l'utilisation du spray

- Le fluide

Trois fluides différents sont utilisés. Le premier fluide est le **SC1**, Standard Clean 1, nommé ainsi du fait de son utilisation historique dans le domaine du nettoyage en microélectronique pour ses capacités de gravure du silicium lors d'un nettoyage par méthode chimique (section 1.3.2) et de son pH élevé (10-11) permettant de réduire la redéposition grâce à son effet sur la valeur des potentiels zêtas. Le deuxième fluide utilisé est l'eau déionisée, car, au vu de la forte dilution du SC1, l'eau va présenter des propriétés similaires (tension de surface, masse volumique,...) au SC1 sans avoir son action chimique. Le dernier fluide étudié est l'**IPA**, ce dernier étant disponible sur l'équipement industriel et compatible avec des surfaces hydrophobes.

- La position de l'injecteur (R_{NS} et h_{NS})

L'injecteur comme expliqué dans la section 2.3.2, est fixé à une distance R_{NS} du centre de la plaque dans le but de contrôler le temps de contact entre le spray et la surface. Les deux rayons choisis sont $R_{NS}^{P1} = 45,9\text{mm}$ et $R_{NS}^{P2} = 67,8\text{mm}$. La hauteur du spray par rapport à la surface h_{NS} est conservée égale à 6mm. Cette hauteur influence les capacités du spray car selon h_{NS} les gouttes du spray au niveau de la surface n'ont pas les mêmes vitesses V_d et la largeur du cône de gouttes D_c est elle aussi modifiée.

- **La vitesse de rotation**

La vitesse de rotation de la plaque peut influencer le retrait particulaire si ce dernier provient d'un mécanisme de cisaillement du film liquide. Cette vitesse peut varier entre 10 et 500RPM pour le procédé IPA et entre 10 et 1000RPM pour le procédé SC1 pour des raisons industrielles de récupération des fluides.

2.5.2 Les paramètres du procédé de spray

- **Le débit liquide Q_L**

Le débit liquide Q_L va directement jouer sur les caractéristiques des gouttes (V_d , D_d). Avec l'augmentation de Q_L , la fraction liquide Φ_{liq} va aussi devenir plus importante. La préconisation du constructeur est d'utiliser un débit liquide Q_L de 100mL/min.

- **Le débit gaz Q_g**

Le débit gaz Q_g va aussi influencer V_d et D_d . Pour ce spray, les préconisations du constructeur sont d'utiliser une gamme de Q_g comprise entre 5 et 35L/min d'azote.

- **Le temps d'action du spray t_s**

Plus le temps de spray est important plus le nombre d'impact par unité de surface sera grand. Avec une rotation de la plaque à 10RPM=1rad/s, 6s sont nécessaires afin que le spray agisse sur un tour entier de la plaque. Ce temps t_s pourra varier entre 12 et 2 000s.

2.5.3 Les paramètres liés à l'environnement et à la contamination

- **La nature de la contamination**

Deux types de contamination sont utilisés : une première solution de particules de SiO_2 monodisperse de taille $d_p = 61,7 \pm 1,6\text{nm}$ et une solution polydisperse de particules de Si_3N_4 de taille

d_p comprise entre 30 et 200nm.

- **Le temps d'attente entre la contamination et le procédé**

Pour des raisons de production industrielle, le temps d'attente entre la contamination et le procédé (τ_{aging}) ne peut pas toujours être anticipé. En effet, sur un site de production industrielle, le passage de plaques destinées aux clients extérieurs est souvent prioritaire. Le procédé de spray est donc effectué lorsque l'équipement est disponible, le τ_{aging} est ainsi relevé au moment du passage de la plaque. Dans cette étude ce temps varie entre 4 et 336h.

- **L'humidité relative**

L'humidité relative dans la salle blanche est très contrôlée et reste à $40 \pm 0,1\%$. Dans le but de réduire l'humidité relative lors du temps d'attente τ_{aging} , les plaques peuvent être stockées dans une armoire sous azote. L'hygrométrie à l'intérieur du FOUP passe de 35% après 8 heures de stockage à environ 25% après 24 heures de stockage en armoire. Afin de réduire plus efficacement et de manière plus rapide l'hygrométrie à l'intérieur du FOUP un équipement dénommé APR (Adixen Pod Reerator) peut aussi être utilisé. A l'intérieur de cet équipement, trois étapes se succèdent (figure 2.31) [11] :

1. Réduction de la pression à l'intérieur du FOUP jusqu'à 0,1 mbar (durée de l'étape = 5 min).
2. Stabilisation de la pression pouvant atteindre un vide primaire poussé où la pression est de 10^{-3} mbar (durée de l'étape \sim 1h).
3. Remontée de la pression jusqu'à la pression atmosphérique par injection de diazote (durée de l'étape = 5 min).

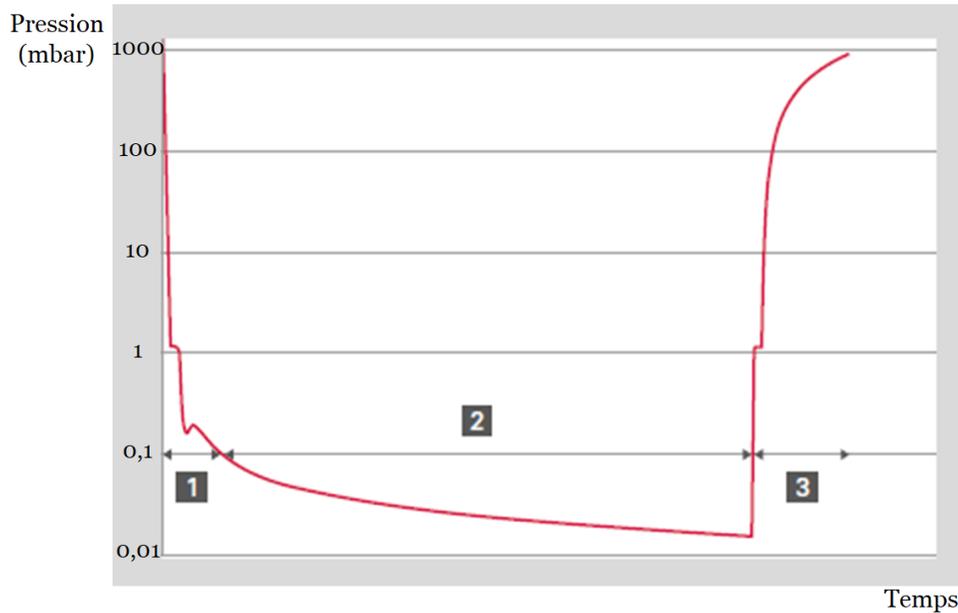


FIGURE 2.31 – Evolution de la pression au cours du temps à l’intérieur de l’équipement APR.

2.5.4 Reproductibilité du procédé de retrait particulaire

Un premier contrôle sur la reproductibilité du procédé de spray a été mis en place pour comparer les différents résultats. Pour cela, deux plaques ont été contaminées simultanément avec une solution identique. Après un temps τ_{aging} identiques, elles ont été nettoyées par le même spray appliqués pendant le même temps t_s et à une vitesse de rotation identique (10RPM). Sur la figure 2.32, l’efficacité du retrait $\frac{N_e}{N_i}$ est reportée en fonction du rayon de la plaque. On observe que les deux courbes sont identiques. Ce point a été observé sur un très grand nombre d’exemples pendant ma thèse : en dépit de la complexité des processus de contamination et de nettoyage, le procédé, pour des $t_s, \tau_{aging}, Q_g, Q_L$ identiques est parfaitement reproductible. A partir de cette observation, pour des raisons de réduction du temps d’utilisation des équipements de production, certaines conditions de procédés ($t_s, \tau_{aging}, Q_g, contamination$) ne seront appliquées qu’une seule fois en considérant le résultat obtenu comme fiable.

L’équipement industriel étant qualifié pour les procédés de production, ses caractéristiques ne doivent normalement pas évoluer. Ce point a été validé en réalisant la même expérience de nettoyage avec un spray SC1 en novembre 2016 et en janvier 2018. Les résultats montrés sur la figure 2.33 confirment la bonne stabilité du procédé et des conditions de conservation des plaques au cours de l’étude.

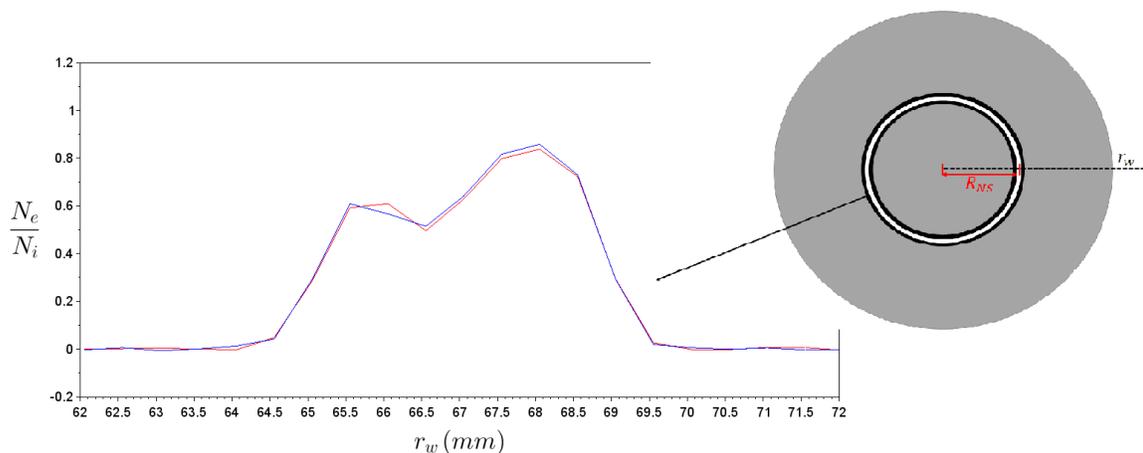


FIGURE 2.32 – Evolution du retrait particulaire en fonction de r_w lors d'un nettoyage avec le spray SC1 pour un spray à position fixe et une rotation de 10RPM, $t_s = 60s$, $Q_g = 35L/min$ et $\tau_{aging} = 2$ jours. Les deux courbes correspondent à des expériences réalisées le même jour sur des plaques différentes mais dans des conditions identiques. On constate l'excellente reproductibilité du procédé.

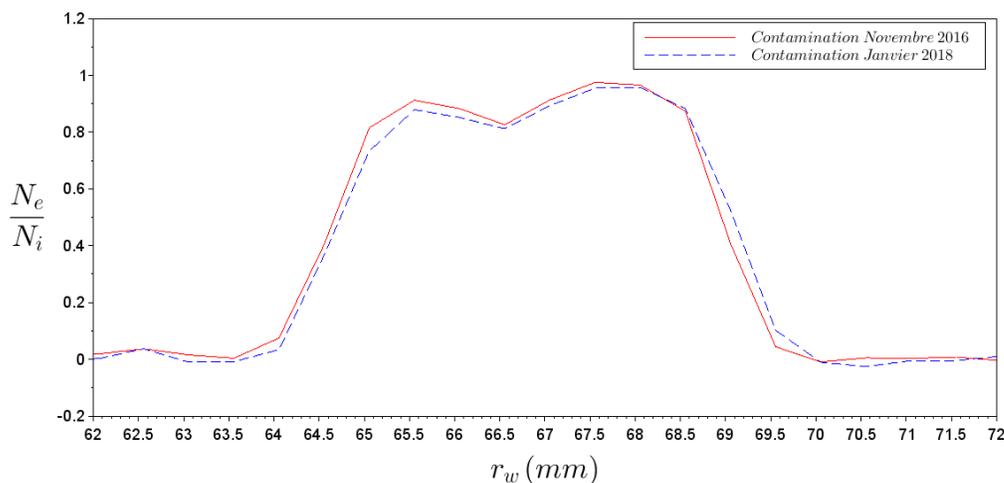


FIGURE 2.33 – Evolution du retrait particulaire en fonction de r_w lors d'un nettoyage avec le spray SC1 pour un spray à position fixe et une rotation de 10RPM, $t_s = 198s$, $Q_g = 35L/min$ et $\tau_{aging} = 14$ jours. Les deux courbes correspondent à des expériences réalisées en novembre 2016 et janvier 2018 sur des plaques différentes mais dans des conditions identiques. On constate l'excellente reproductibilité du procédé.

2.5.5 Influence du pré-mouillage sur l'efficacité de retrait

Si l'on compare les deux procédés décrits dans les figures 2.14 et 2.15, ils diffèrent sur un point : la présence d'une étape de pré-mouillage dans le cas de l'IPA et son absence dans le cas du SC1. Or cette étape va fortement influencer les premiers instants du spray et peut être susceptible de modifier l'efficacité du nettoyage. En effet, en son absence, les premières gouttes vont rencontrer une surface sèche, avant que celle-ci ne soit totalement mouillée par le flux. Elles entrent donc directement en contact avec les particules présentes en surface, tandis que dans le cas du pré-mouillage, les gouttes arrivent sur un film liquide dont la dynamique d'impact peut être différente. Afin d'évaluer l'influence de ce phénomène et de vérifier si cette différence entre les deux procédés est compatible avec une comparaison directe de leurs résultats, une étape de pré-mouillage en SC1 de 10s a été ajoutée en amont du procédé habituel. Aucune différence n'est alors observée concernant l'efficacité de retrait particulaire entre un procédé de spray SC1 de 90s avec ou sans étape de pré-mouillage (figure 2.34). La différence au niveau de la dynamique d'impact de goutte sur une surface sèche et sur un film liquide sera discutée dans le paragraphe 3.2.2.

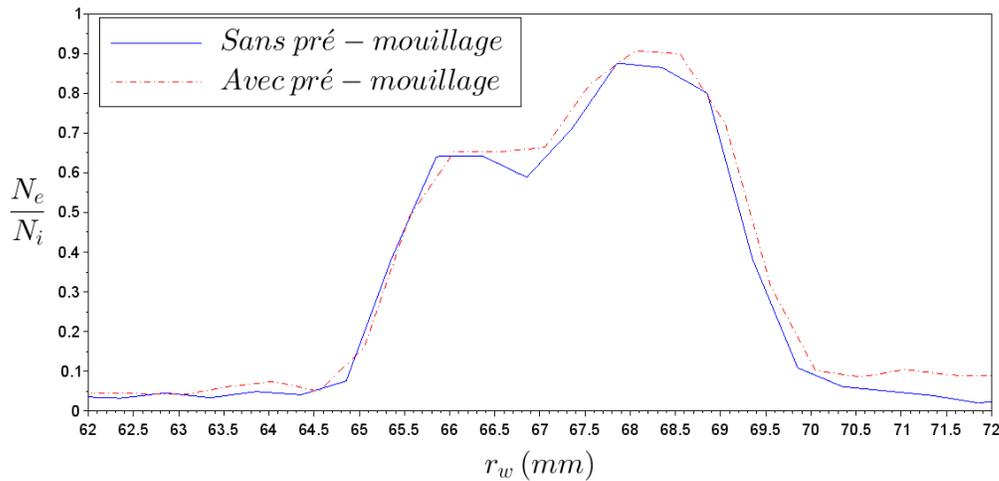


FIGURE 2.34 – Evolution du retrait particulaire en fonction de r_w lors d'un nettoyage par le spray SC1 avec et sans pré-mouillage de la plaque. La rotation est de 10RPM. La position de l'injecteur est fixée à 67,8mm et $t_s = 90s$, $Q_g = 35L/min$ et $\tau_{aging} = 6h$. On constate que les deux courbes sont très proches.

2.5.6 Influence de la rotation sur l'efficacité de retrait

Lors des différentes manipulations, la vitesse de rotation de la plaque est réduite à 10RPM afin de décorrélérer l'influence de la force centrifuge de l'action physique du spray sur le mécanisme de décontamination. L'impact de ce facteur sur l'efficacité de nettoyage a tout de même été évalué. La

modification de la rotation lors de la distribution du spray SC1 de 10RPM à 500RPM ne montre pas d'évolution sur l'efficacité de retrait particulaire (figure 2.35). L'épaisseur de la couche liquide recouvrant la plaque est cependant plus fine et la couverture totale de la plaque plus rapide dans le cas de la rotation à une vitesse plus importante. Le même comportement est observé dans le cas du procédé IPA (figure 2.36). Pour le procédé SC1, l'efficacité globale sur un disque de rayon $r_w \in [66,05 - 68,55]$ mm est de 0,69 dans le cas 10RPM et de 0,66 dans le cas 500RPM. Pour le procédé IPA, l'efficacité globale est de 0,43 lorsque la rotation est de 10RPM et de 0,38 pour une rotation de 100RPM.

L'écart de mesure sur la PRE entre les différentes vitesses de rotation est alors négligeable : il est inférieur à 5%. La vitesse de rotation sort donc de la liste des paramètres influençant le retrait particulaire.

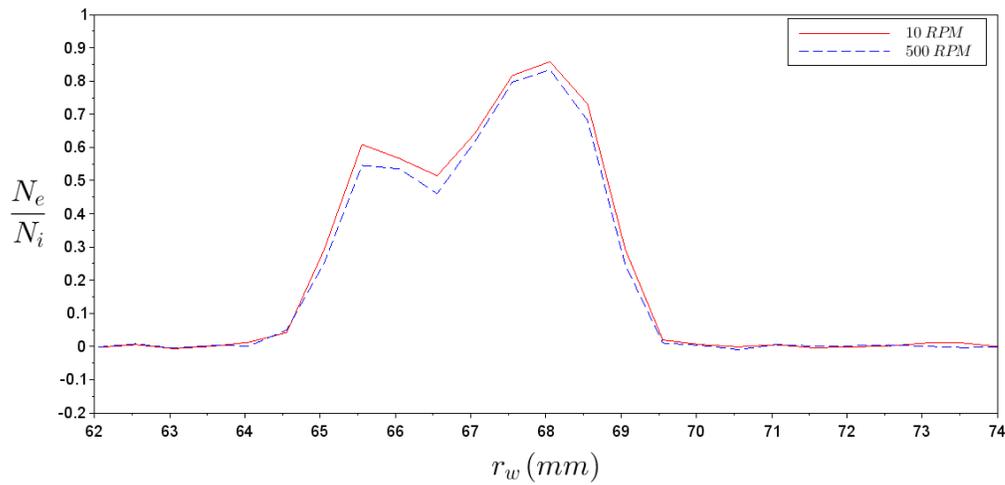


FIGURE 2.35 – Evolution du retrait particulaire en fonction de r_w lors d'un nettoyage par le spray SC1 à une rotation de 10RPM et de 500RPM. La position de l'injecteur est fixée à R_{NS}^{P2} pour $t_s = 60$ s, $Q_g = 35$ L/min et $\tau_{aging} = 48$ h. Ici encore les deux courbes sont très proches.

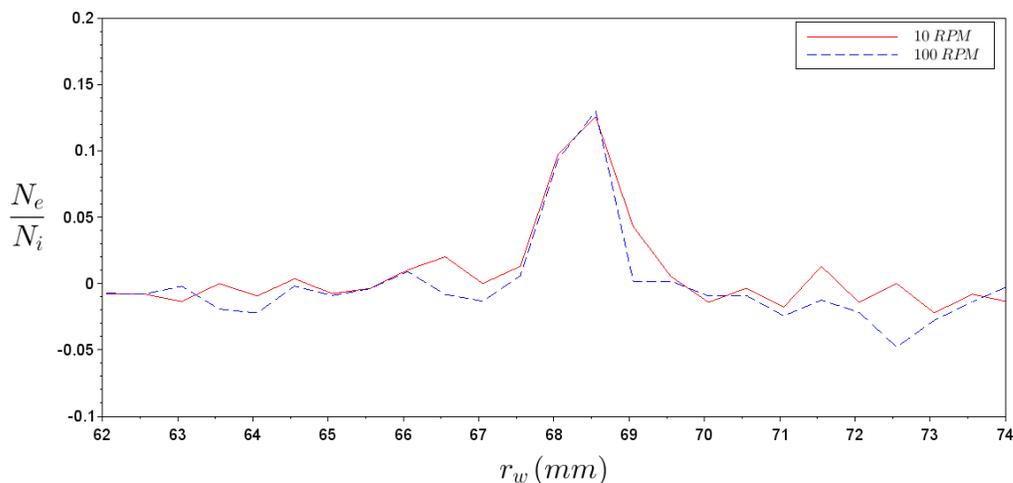


FIGURE 2.36 – Evolution du retrait particulaire en fonction de r_w lors d'un nettoyage par le spray IPA à une rotation de 10RPM et de 100RPM. La position de l'injecteur est fixée à R_{NS}^{P2} et $t_s = 198s$, $Q_g = 35L/min$ et $\tau_{aging} = 15j$ ours.

2.5.7 Conclusion

Sur la liste exhaustive des facteurs pouvant influencer le mécanisme et l'efficacité du retrait particulaire, la rotation de la plaque a pu être retirée des paramètres d'intérêt et sera fixée à 10 RPM. Certains autres facteurs ne seront pas étudiés dans ce manuscrit tel que la variation de h_{NS} et de Q_L . Ces deux paramètres seront gardés constants à $h_{NS} = 6mm$ et $Q_L = 100mL/min$ pour des raisons de contrainte industrielle.

Les paramètres expérimentaux influençant le retrait particulaire qui ont été variés dans cette thèse sont répertoriés dans le tableau 2.4. L'objectif des deux chapitres suivants est de quantifier leur importance afin d'obtenir un modèle pour l'efficacité de retrait.

Fluide	SC1 - IPA - Eau
Position de l'injecteur R_{NS}	$R_{NS}^{P1} = 45,9mm$ - $R_{NS}^{P2} = 67,8mm$
Débit d'azote Q_g	15 - 35 L/min
Temps d'action du spray t_s	12 - 2000 s
Contamination (nature & taille)	SiO ₂ 60 nm - Si ₃ N ₄ 30 - 200 nm
Temps d'attente contamination-procédé τ_{aging}	4 - 336 h
Humidité relative HR	13% nominale : 40%

TABLE 2.4 – Paramètres d'intérêt pour l'étude

Bibliographie

- [1] F. Tardif. Nettoyages par voie humide en micro-électronique. In *Procédés de fabrication en micro-électronique*. 2000. 5, 7, 46
- [2] KLA-Tencor. *SurfMonitor User's Guide*. 48
- [3] S. Stokowski and M. Vaez-iravani. Wafer Inspection Technology Challenges for ULSI Manufacturing. In *Proceedings of the Conference on Characterization and Metrology for ULSI Technology*, pages 221–225. AIP, 1998. 49
- [4] A. Okamoto, H. Kuniyasu, and T. Hattori. Detection of 30-40-nm particles on bulk-silicon and SOI wafers using deep UV laser scattering. *IEEE Transactions on Semiconductor Manufacturing*, 19(4) :372–380, 2006. 49
- [5] D. Mampallil and H. B. Eral. A review on suppression and utilization of the coffee-ring effect. *Advances in Colloid and Interface Science*, 252 :38–54, 2018. 55
- [6] Artium Technologies. *PDI-300 MD User Manual Operation of the Phase Doppler Interferometer (PDI) For Spray Drop Size and Velocity Measurement*. Number 408. 58, 59
- [7] C. Desnous. *Étude expérimentale de la dépressurisation rapide du C 6 F 14 et caractéristiques du brouillard formé*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. 58, 59
- [8] F. Onofri. *Prise en compte de la dimension finie des faisceaux d'éclairage en granulométrie optique : anémométrie phase doppler. diagnostics des milieux diphasiques*. PhD thesis, Faculté des sciences de l'Université de Rouen, 1995. 58
- [9] A2 Photonic Sensors. *User Manual - M2 Analyzer for Sprays*. 65
- [10] A. Cartellier. Post-treatment for phase detection probes in non uniform two-phase flows. *International Journal of Multiphase Flow*, 25 :201–228, 03 1999. 70
- [11] T. Q. Nguyen. *Caractérisation et simulation de la contamination et de la décontamination moléculaire des containers plastiques (FOUPs) de l'industrie microélectronique*. PhD thesis, Université de Grenoble, 2012. 5, 73

Chapitre 3

MODÉLISATION DU RETRAIT PARTICULAIRE

Sommaire

3.1	Retrait physique ou chimique?	82
3.1.1	Retrait particulaire : La prépondérance de l'impact des gouttes	82
3.1.2	Dénombrement	83
3.1.3	Influence de la position R_{NS} du spray sur l'efficacité de retrait particulaire	84
3.2	Influence de t_s	88
3.2.1	Résultats expérimentaux	88
3.2.2	Champs de pression et de contrainte exercés lors de l'impact d'une goutte sur une surface	92
	Force d'impact instationnaire	92
	Variation temporelle du champ de pression	93
	Variation spatiale et temporelle	93
	Divergence du champ des contraintes	94
3.3	Influence du temps d'attente τ_{aging}	97
3.3.1	Résultats expérimentaux	97
3.3.2	Détermination de la force d'adhésion	98
3.3.3	Détachement de la particule	99
3.3.4	Cinématique du décollement	102
3.4	Synthèse	106
	Bibliographie	107

Le modèle élaboré pour prédire le retrait particulaire est présenté dans ce chapitre. Vu le grand nombre de paramètres de l'étude et la complexité du problème, les résultats expérimentaux ayant inspirés le modèle proposé sont donnés en préambule. Tous les résultats expérimentaux présentés ici ont été obtenus en utilisant la buse du NANOSPRAY™ de la société DAINIPPON SCREEN et une vitesse de rotation constante (10 RPM).

3.1 Retrait physique ou chimique ?

3.1.1 Retrait particulaire : La prépondérance de l'impact des gouttes

A priori, le retrait particulaire dépend d'une part de variables chimiques, qui relèvent de la nature chimique de la solution liquide employée et d'autre part de mécanismes physiques inhérents à l'impact du fluide sur la surface.

- **SC1 vs Eau**

Afin de mesurer l'influence de la solution chimique sur le retrait particulaire, deux plaques contaminées avec des particules de SiO_2 sont soumises à une procédure de nettoyage par spray : l'une avec une solution de SC1 (qui attaque le silicium) et l'autre avec de l'eau dans les deux cas, l'injecteur du nanospray est positionné à la distance $R_{NS}^P = 67,8\text{mm}$ du centre de la plaque. La figure 3.1 montre que l'efficacité globale se concentre sur la zone d'impact des gouttes $r_w \in [65,8 - 68,8]\text{mm}$. Avec le procédé SC1, l'efficacité sur cette zone est de $Ne/Ni = 0,67$ et avec le procédé Eau, elle est de $Ne/Ni = 0,65$, soit un écart de seulement 2%. Au niveau des valeurs locales, l'écart maximal d'efficacité observé, localisé à $r_w = 66,05\text{mm}$, est de 16% : pour le SC1, Ne/Ni vaut 0,61 tandis qu'elle vaut 0,45 pour l'Eau. La similitude de ces deux courbes suggère que le mécanisme de retrait est d'origine physique et que pour ces particules et ce type de surface, la composition chimique du SC1 n'apporte aucune amélioration. En effet, la gravure de la surface de silicium est très faible pour les conditions de SC1 utilisées (de l'ordre de $0,6\text{\AA}/\text{min}$). Par ailleurs, la largeur de la zone de retrait reste inchangée entre le SC1 et l'Eau. En effet, dans les deux cas, aucun retrait particulaire n'est observé en dehors de la zone $r_w \in [65 - 70]\text{mm}$ où $Ne/Ni \approx 0$ soit sur la zone de ruissellement. L'action chimique est donc aussi inopérante hors de la zone d'impact des gouttes. Vu la similitude des résultats obtenus, on conclut que, pour des particules de SiO_2 , la composition chimique du fluide n'influe pas sur l'efficacité de retrait, que ce soit au niveau de la zone d'impact des gouttes ou au niveau du film liquide.

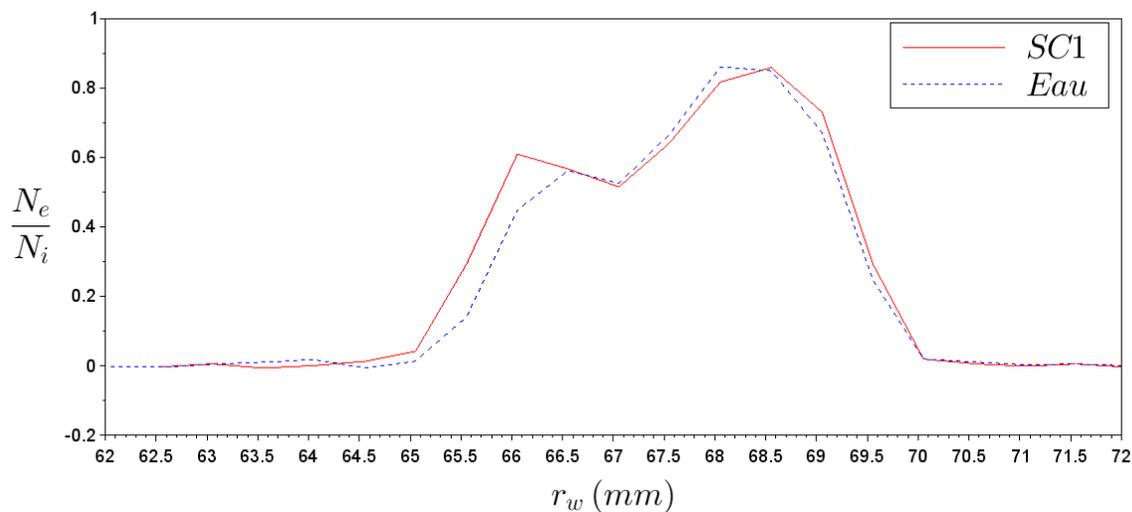


FIGURE 3.1 – Comparaison de l'efficacité de retrait particulaire entre un procédé SC1 et un procédé eau en fonction de r_w dans le cas d'une contamination en particules de SiO_2 où $t_s = 60\text{s}$ et $\tau_{aging} = 2\text{jours}$ avec $Q_g = 35\text{L/min}$ et $Q_L = 100\text{mL/min}$

Le retrait particulaire est donc au premier ordre induit par l'action physique liée à l'impact des gouttes de spray et non à la présence de produit chimique attaquant le silicium dans le liquide injecté.

3.1.2 Dénombrement

Nous cherchons ici à décorréliser les effets mécaniques liés à l'énergie cinétique des gouttes qui rendent les impacts efficaces ou non, des effets statistiques de dénombrement des collisions entre gouttes et particules. Pour cela, nous proposons dans ce paragraphe un calcul de dénombrement en faisant l'hypothèse que tous les impacts de gouttes sont efficaces, c'est-à-dire que si une goutte tombe sur une particule, alors la particule sera bien enlevée.

Le nombre de gouttes tombant sur la surface est ft_s où f le nombre de gouttes produites par l'injecteur par unité de temps est donné par :

$$f = \frac{Q_L}{\frac{4}{3}\pi R_d^3} \quad (3.1)$$

Où R_d est le rayon moyen de la goutte. Si ces gouttes tombent sur une surface (S) où il n'y

a initialement aucune particule ($N_i = 0$), alors le nombre de particules enlevées, N_e , sera nul. Néanmoins, si cette surface est initialement recouverte par une densité surfacique de particules N_i/S , alors nous supposons que le nombre de particules ôtées sera proportionnel au nombre de gouttes tombées multiplié par la densité surfacique de particules (Eq. (3.2)).

$$N_e \propto \frac{N_i}{S} f t_s \quad (3.2)$$

Dans notre cas, le spray se déplace sur un cercle de rayon R_{NS} , l'aire balayée S est celle d'un anneau de rayon R_{NS} et de largeur D_c , soit :

$$S = 2\pi R_{NS} D_c \quad (3.3)$$

Où D_c est la largeur du spray au niveau de l'impact du spray sur la plaque : la valeur de D_c sera discutée plus précisément au chapitre suivant. Pour les applications numériques de ce chapitre, la valeur numérique utilisée est de 6mm.

On obtient l'expression de l'efficacité N_e/N_i suivante :

$$\frac{N_e}{N_i} \propto \frac{1}{S} f t_s \propto \frac{Q_L}{\frac{4}{3}\pi R_d^3} \frac{t_s}{2\pi R_{NS} D_c} \quad (3.4)$$

Dans la suite, nous allons tester les dépendances apparaissant dans l'Eq. (3.4) et ainsi compléter le modèle. En premier lieu, l'efficacité de retrait particulaire est proportionnelle à $1/R_{NS}$. Afin d'évaluer cette relation, la position radiale du spray R_{NS} a été variée comme décrit dans le paragraphe suivant.

3.1.3 Influence de la position R_{NS} du spray sur l'efficacité de retrait particulaire

Dans l'industrie, le spray se déplace le long d'un bras fixe passant par le centre de la plaque, alors que la plaque est en rotation dessous. Ce déplacement se fait à une vitesse non constante (représentée sur la figure 3.2) : la vitesse de balayage est plus rapide sur la zone entre le centre de la plaque et le mi-rayon, puis une deuxième vitesse plus lente est utilisée entre le mi-rayon et le bord de plaque. Cette différence de vitesse permet de rectifier le temps de contact du spray par unité de surface sur tout le rayon de la plaque. Cependant, le mouvement mécanique d'aller-retour induit un temps de passage plus important au centre et sur le bord de la plaque. Une non-uniformité du retrait particulaire est constatée sur la figure 3.2. Le retrait est, en effet, plus important au centre et en bord de plaque que dans la zone située à mi-rayon. 32s sont nécessaires pour que le spray

fasse 4 mouvements d’aller-retour.

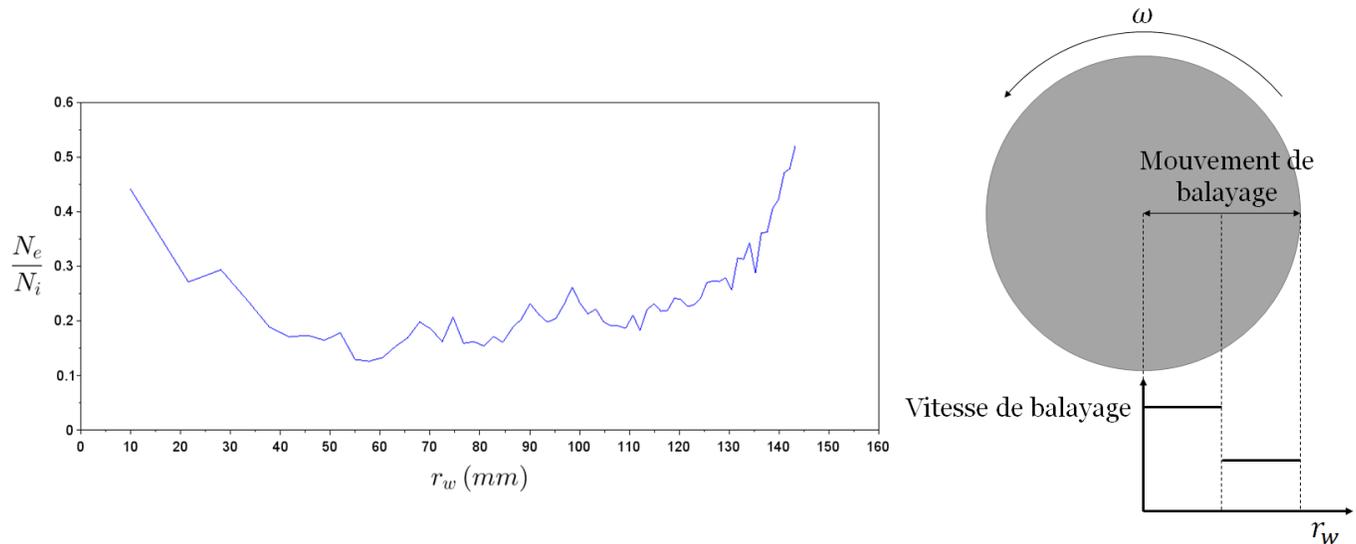


FIGURE 3.2 – Evolution du retrait particulaire le long de la plaque lors du procédé de balayage du spray SC1 avec une contamination en SiO_2 pour $t_s = 32\text{s}$, $\tau_{aging} = 1\text{jour}$, $Q_g = 35\text{L/min}$ et $Q_L = 100\text{mL/min}$

Deux hypothèses sont proposées pour expliquer cette inhomogénéité d’efficacité de retrait particulaire :

- Une force centrifuge est induite par la rotation de la plaque. Cependant, celle-ci pourrait éventuellement expliquer la plus forte efficacité sur le bord de plaque, où cette force est plus importante, mais pas celle présente au centre de la surface.
- Le temps de contact entre le spray et la plaque, du fait d’un mouvement d’aller-retour, est plus long proche du centre de la plaque et sur les bords qu’en milieu de rayon.

C’est pour mieux comprendre ces observations que le mouvement du spray a été éliminé. Dans toutes les études présentées dans cette thèse, le spray est fixe. Deux positions ont été choisies : la première, P1 est plus proche du centre de la plaque $R_{NS}^{P1} = 45,9\text{mm}$ que la seconde position P2 située à $R_{NS}^{P2} = 67,8\text{mm}$. L’efficacité N_e/N_i , pour un même procédé de spray, est tracée en fonction de r_w pour les deux positions étudiées sur la figure 3.3. Sur cette figure, les données de la position P1 ont été décalées pour que l’abscisse du centre de la distribution coïncide avec celle de la position P2 afin de permettre une comparaison plus aisée des résultats. L’échelle reste bien la même pour les deux positions.

Dans ce cas, la courbe représentant l’efficacité à la position P1 (plus proche du centre de plaque)

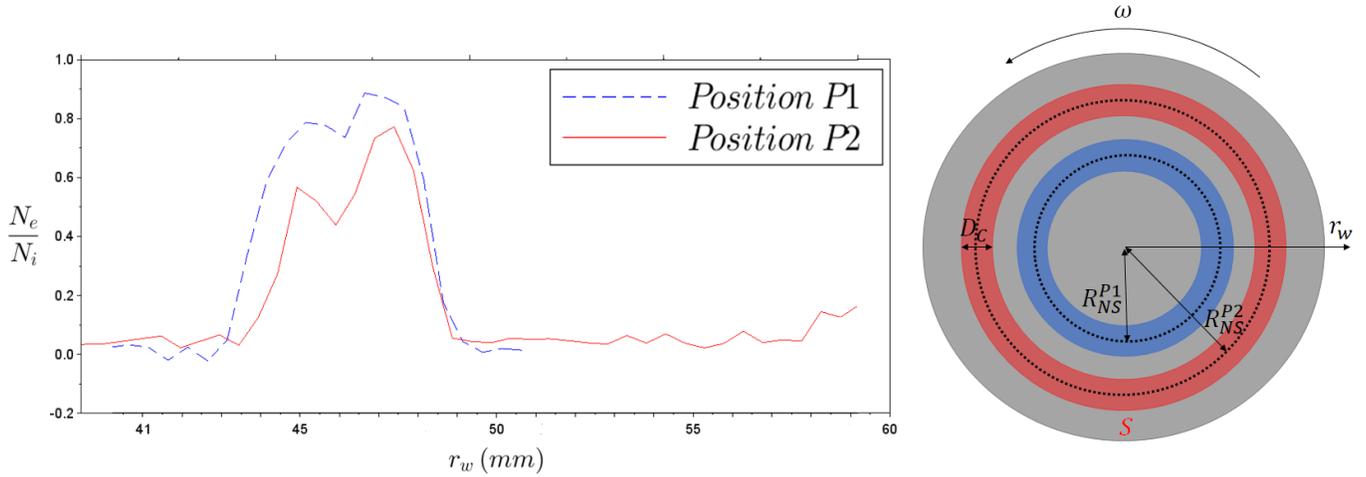


FIGURE 3.3 – Evolution de N_e/N_i le long de la plaque pour un procédé de spray SC1 avec $t_s = 30$ s, $\tau_{aging} = 144$ h, $Q_g = 35$ L/min et $Q_L = 100$ mL/min pour les deux positions P1 et P2, les données de la position P1 ont été artificiellement décalées afin que l’abscisse du centre de la distribution coïncide avec celui de la position P2.

est au-dessus de la courbe liée à la position P2. L’efficacité pour un même t_s est donc supérieure à la position P1 par rapport à la position P2. Si l’efficacité est calculée pour chaque position sur la zone où $N_e/N_i \neq 0$, c’est-à-dire sur la zone $r_w \in [44,4 - 47,4]$ mm pour la position P1 et sur la zone $r_w \in [65,8 - 68,8]$ mm pour la position P2, à différents t_s pour un $\tau_{aging} = 144$ h, le tableau 3.1 est obtenu.

t_s (s)	N_e/N_i	Rapport des efficacités $\left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P1} / \left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P2}$
12	P1 0,75	2,1
	P2 0,35	
30	P1 0,79	1,3
	P2 0,60	
60	P1 0,79	1,2
	P2 0,68	
90	P1 0,94	1,3
	P2 0,74	
198	P1 0,95	1,1
	P2 0,90	
300	P1 0,95	1,0
	P2 0,94	

TABLE 3.1 – Influence de R_{NS} sur l’efficacité de retrait pour différents t_s à $\tau_{aging} = 144$ h

Le rapport d’efficacité $\left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P1} / \left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P2}$ entre les positions P1 et P2 varie en fonction du temps

t_s . Il est toujours supérieur à 1. Pour les plus fortes valeurs, $t_s \geq 198s$, les valeurs $\left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P1}$ et $\left(\frac{N_e}{N_i}\right)^{P2}$ sont proches de $0,95 \pm 0,05$. L'efficacité de retrait particulaire est proche du maximum pour chacune des deux positions radiales et le rapport d'efficacité est donc proche de 1. Cependant, pour des valeurs de t_s plus faibles ($t_s \leq 90s$), le rapport des efficacités est de 2,1 pour $t_s = 12s$, de 1,3 pour $t_s = 30s$, de 1,2 pour $t_s = 60s$ et de 1,3 pour $t_s = 90s$. Si une moyenne de ces rapports est effectuée pour $t_s \leq 90s$, c'est-à-dire sans prendre en compte les t_s supérieurs pour lesquelles la saturation en efficacité est atteinte, on a :

$$\sum_{j=12-30-60-90} \frac{\left(\frac{N_e}{N_i}\right)_j^{P1} / \left(\frac{N_e}{N_i}\right)_j^{P2}}{4} = 1,5 \quad (3.5)$$

Cette moyenne est ensuite comparée avec le rapport des surfaces des anneaux concernés soit $\frac{R_{NS}^{P2}}{R_{NS}^{P1}} = 1,5$. Les deux valeurs étant équivalentes, l'écart d'efficacité observé au niveau des positions paraît donc lié à la surface d'action concernée par le spray et non à la valeur absolue de la position R_{NS} . Toutefois, pour un t_s de 12s, l'influence de la position est plus marquée que pour des t_s plus longs. Ceci peut probablement s'expliquer par une plus grande sensibilité lors de la détermination moyenne de la valeur d'efficacité car seulement deux rotations complètes de la surface sont réalisées pour ce temps et les performances sont donc plus fortement impactées par le côté statistique de la goutte tombant au bon endroit afin de décoller la particule.

Cette observation permet ainsi d'éliminer la théorie basant le retrait particulaire sur l'action d'une force de traînée. En effet, si le retrait particulaire était dû à l'action d'une force de traînée induite par le cisaillement de la surface par l'écoulement dans le film, la valeur absolue de R_{NS} devrait avoir un impact sur l'efficacité de retrait à travers la vitesse V_f car $V_f \propto \omega R_{NS}$. Ce n'est pas le cas ici, ce résultat concorde avec celui trouvé en section 2.5.6 sur la non influence de la rotation. L'efficacité de retrait n'est donc pas reliée à la vitesse du fluide, mais plus vraisemblable à la surface d'action du spray. Pour un t_s identique, plus R_{NS} est petit plus la surface sur laquelle les gouttes produites pendant t_s impactent est faible.

Plus précisément, cela suggère que l'efficacité est corrélée au nombre de gouttes impactantes par unité de surface et non à la dimension absolue de la surface. Cette observation est en adéquation avec le calcul effectué au paragraphe précédent faisant apparaître une efficacité proportionnelle à $1/R_{NS}$. Ainsi, pour comparer quantitativement l'efficacité du spray à différentes positions, t_s , le temps d'action du spray, sera divisé par R_{NS} (D_c restant constant pour de mêmes conditions de Q_L et Q_g).

A conditions d'injection fixées, plus R_{NS} est petit, plus la densité de gouttes impactantes la surface par unité de temps est grande. La densité de gouttes sur une surface donnée est donc un facteur important pour le détachement des particules.

3.2 Influence de t_s

3.2.1 Résultats expérimentaux

Avec l'augmentation du nombre de gouttes impactant la surface par unité de temps, l'efficacité devient plus importante. Pour accroître le nombre d'impacts sur la surface, il est aussi possible d'allonger le temps d'action du spray t_s . Sur la figure 3.4, N_e/N_i est tracée en fonction du temps de spray divisé par R_{NS} pour deux temps de vieillissement fixés ($\tau_{aging} = 144h$ et $\tau_{aging} = 336h$), pour une contamination en particules de SiO_2 et l'utilisation d'un spray SC1. Dans ce cas, $Q_g = 35L/min$, $Q_L = 100mL/min$ et t_s varie entre 12 et 2000s.

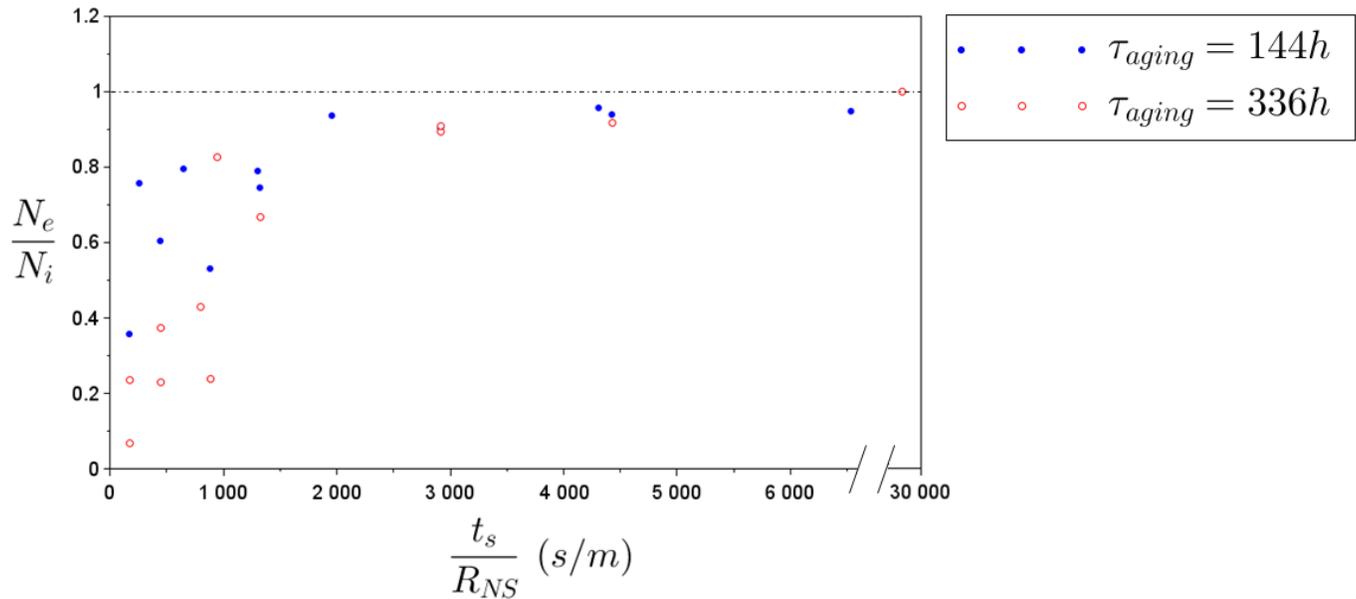


FIGURE 3.4 – Influence de t_s et de τ_{aging} sur l'efficacité globale pour une contamination en particules de SiO_2 et un procédé SC1, $t_s \in [12 - 2000]s$, $Q_g = 35L/min$, $Q_L = 100mL/min$ - On constate que les points à $\tau_{aging} = 336h$ sont globalement situés en dessous de ceux à $\tau_{aging} = 144h$

Pour la valeur de $\tau_{aging} = 336h$, l'efficacité atteinte est généralement inférieure au cas où $\tau_{aging} = 144h$. De plus, un accroissement de l'efficacité s'observe sur cette figure lorsque t_s/R_{NS} croît, avec une efficacité maximale de 1 atteinte pour $t_s/R_{NS} > 2000s/m$. Cependant, pour de

faibles t_s/R_{NS} (inférieurs à 1500s/m), l'efficacité est inférieure à 1. t_s est-il donc trop faible pour que chaque particule soit touchée par une ou plusieurs gouttes ?

Le retrait particulaire croît de façon monotone avec t_s/R_{NS} . De plus, lorsque t_s/R_{NS} devient suffisamment grand, N_e/N_i asymptote à une valeur de retrait maximale proche de 1.

Pour répondre à cette question, le rapport entre la surface balayée (S) par le spray et celle couverte par les gouttes (S_{goutte}) est calculé.

Afin d'obtenir la surface couverte par les gouttes lors d'un tour (S_{goutte}), on calcule le flux de gouttes f avec $\langle R_d \rangle = 20\mu\text{m}$ (cette valeur moyenne du rayon de goutte provient des mesures effectuées avec le PDI qui seront détaillées dans la section 4.3.3) : $f = \frac{Q_L}{4/3\pi\langle R_d \rangle^3} \sim 5.10^7$ gouttes/s pour $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$. Cette densité est multipliée par la surface couverte par le liquide par chaque impact et par le temps nécessaire pour effectuer un tour (dans notre cas 6s pour une rotation de la plaque de 10RPM). On introduit R_{LC}^M , le rayon d'étalement maximal qui dépend de la vitesse V_d et de la taille R_d des gouttes.

$$S_{goutte} = f t_{tour} \pi (R_{LC}^M)^2 \quad (3.6)$$

Pour déterminer la valeur de R_{LC}^M , il faut étudier le développement temporel d'un impact. Enormément d'études ont été réalisées et différentes morphologies d'impact (couronne, rebond,...) sont répertoriées. Sur une **surface sèche**, l'impact aboutit à différentes situations : dépôt de liquide sur la surface, rebond partiel ou complet, fragmentation en couronne ou pendant le processus de rétraction. La figure observée dépend de paramètres cinématiques mais elle est aussi influencée par :

- La nature de la surface (angle de reculée [1], rugosité et nature chimique [2,3]),
- La pression d'air ambiante [4,5].

Sur des **surfaces prémouillées**, les paramètres inhérents à la surface n'entrent plus en compte. Dans ce cas, deux motifs principaux sont distingués. A petite vitesse d'impact, la goutte s'étale selon une lamelle bordée par un bourrelet plus ou moins épais. A plus haute vitesse, une couronne qui se fragmente par la suite en une myriade de gouttes est observée. Yarin [1], propose dans sa revue un seuil pour distinguer ces deux comportements : $K 2We.Oh^{-2/5} 10000$. Oh est le nombre de Ohnesorge valant $\frac{\mu_L}{\sqrt{\rho_L D_d \gamma_L}}$ et We le nombre de Weber défini par $We = \frac{\rho_L R_d V_d^2}{\gamma_L}$.

Dans notre cas, il n'est pas clair de savoir si l'étalement s'effectue sur une surface sèche ou sur une surface mouillée. Certes un grand nombre de gouttes tombe sur la surface mais ce dépôt de liquide (0,1L/min) est accompagné par un très fort jet de gaz (35L/min). De plus, le liquide est évacué par la rotation de la surface. Il est donc probable que juste sous le spray, les impacts se fassent sur une surface sèche alors que le reste de la plaque est mouillée. Nous utilisons alors des

résultats de la littérature concernant des impacts sur surface sèche.

Eggers et al. [6] à l'aide de simulations ont pu tracer le profil d'une goutte (figure 3.5a) au cours du temps ainsi que l'évolution de $R_{LC}(t)/R_d$ (figure 3.5b). Sur la figure 3.5a, l'évolution de l'étalement est représenté pour différents temps depuis l'impact.

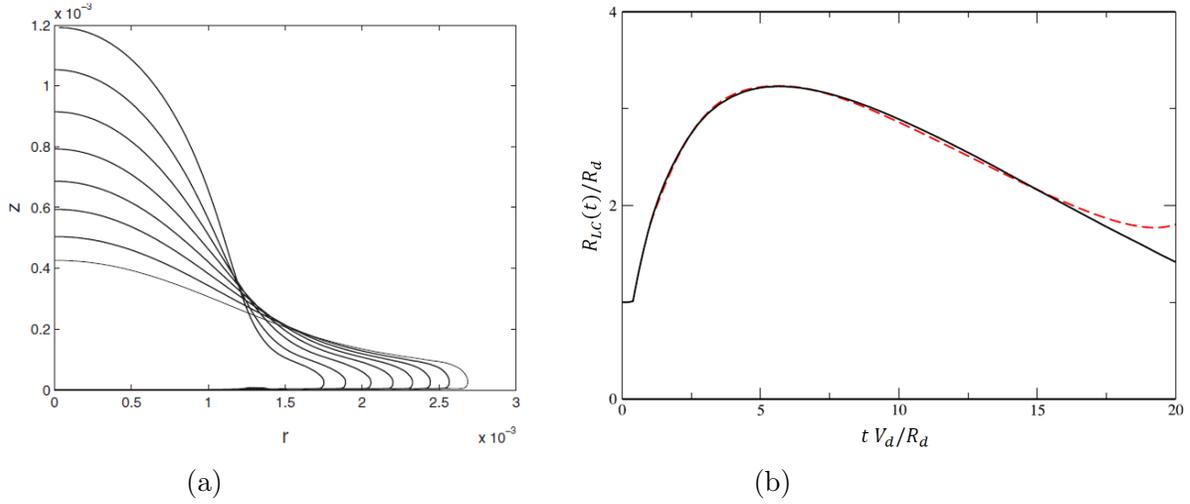


FIGURE 3.5 – a) Profil de la goutte au cours du temps lors de son étalement pour $\frac{tV_d}{R_d}$ variant entre 0,8 et 2,7 (avec t , la durée écoulée depuis l'impact) dans le cas où $Re = \frac{\rho_L D_d V_d}{2\mu_L} = 200$ et $We = \frac{\rho_L D_d V_d^2}{2\gamma_L} = 200$ [6].

b) Evolution de $R_{LC}(t)/R_d$ en fonction de tV_d/R_d pour $Re = We = 400$. La ligne noire correspond à la simulation numérique et la ligne pointillée au modèle proposé dans [6].

Ces simulations numériques permettent de déterminer R_{LC}^M sur toute la gamme de We et Re et sont synthétisés dans la formule [6] : $R_{LC}^M \propto R_d(2Re)^{1/5} f_c((2We)(2Re)^{-2/5})$ avec la fonction f_c devant satisfaire :

$$\lim_{x \rightarrow +\infty} f_c(x) = C_v \quad (3.7)$$

$$\lim_{x \rightarrow 0} f_c(x) \sim \sqrt{\frac{x}{6}} \quad (3.8)$$

Où C_v est un préfacteur de valeur proche de 1, la présence du facteur 2 devant les nombres de Reynolds et de Weber dans ce paragraphe est liée à leur définition différente entre ce manuscrit et l'article. Ce facteur a donc été rajouté par soucis de cohérence.

L'évolution de $\frac{R_{LC}^M}{R_d(2Re)^{1/5}}$ a été tracée en fonction de $(2We)/(2Re)^{2/5}$ (figure 3.6). Sur cette figure, on retrouve les deux comportements limites : pour $(2We)/(2Re)^{2/5} \rightarrow \infty$, $R_{LC}^M = C_v R_d(2Re)^{1/5}$ et pour $(2We)/(2Re)^{2/5} \rightarrow 0$, $R_{LC}^M \sim R_d(2Re)^{1/5} \left(\frac{(2We)}{(2Re)^{2/5}} \right)^{1/2} \sim R_d(2We)^{1/2}$ avec une transition pour une valeur de $(2We)/(2Re)^{2/5}$ de l'ordre de l'unité.

Dans les régimes où nous travaillons, $Re = \frac{\rho_L V_d D_d}{2\mu_L} \in [200 - 3825]$ et $We = \frac{\rho_L V_d^2 D_d}{2\gamma_L} \in [56 - 4516]$ (section 2.4.1) et sont donc très supérieurs à 1. On obtient $(2We)(2Re)^{-2/5} \in [10 - 252]$. Ainsi,

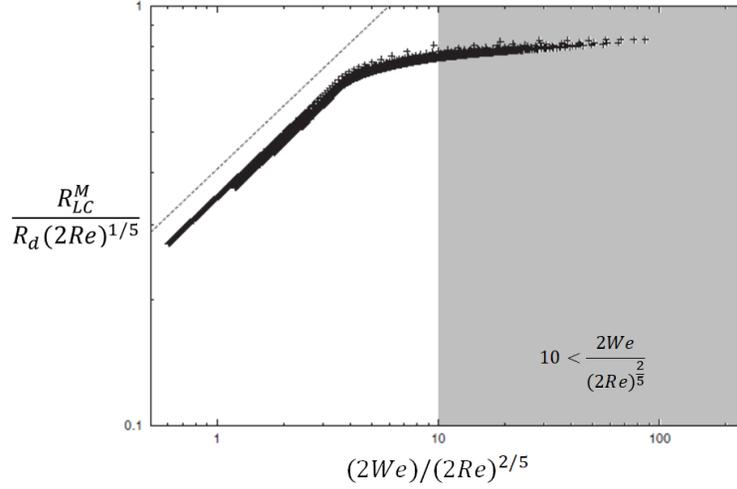


FIGURE 3.6 – Evolution de $\frac{R_{LC}^M}{R_d(2Re)^{1/5}}$ en fonction de $(2We)/(2Re)^{2/5}$, le comportement prévu lorsque $(2We)/(2Re)^{2/5} \rightarrow 0$ est représenté par la ligne noire pointillée [6]. La zone grisée correspond à nos valeurs expérimentales.

$R_{LC}^M > R_d$, car nous sommes dans le cas où $(2We)/(2Re)^{2/5} \gg 4$ et donc $\frac{R_{LC}^M}{R_d(2Re)^{1/5}} \sim C_v$. La valeur de R_{LC}^M peut alors être encadrée : $R_{LC}^M/R_d \in [3 - 6]$. On utilise maintenant l'équation (3.6) afin de déterminer S_{goutte} avec t_{tour} la durée pour effectuer un tour, ici 6s, $S_{goutte} \in [0, 3 - 11]m^2$.

Ces valeurs sont ensuite comparées à la surface balayée par le spray avec D_c la largeur de la zone d'action du spray (toujours estimée à 6mm) et à la position $R_{NS} = 67,8mm$, on a :

$$S = 2\pi R_{NS} D_c \sim 2,5 \cdot 10^{-3} m^2 \quad (3.9)$$

On obtient $S_{goutte}/S \in [125 - 4566]$. Dans notre étude, S_{goutte}/S sera donc toujours supérieur à 125 car le temps t_s utilisé sera toujours plus long que t_{tour} . A partir de cette information, on peut en déduire que même pour un t_s court (mais supérieur à 6s afin d'effectuer une rotation complète de la surface), toutes les particules sont touchées par au moins une goutte. En faisant l'hypothèse qu'une seule goutte est nécessaire au retrait d'une particule et en considérant que la force exercée par la goutte est donnée par la pression d'arrêt $F_{impact} = 0,5\rho_L V_d^2 S_{action}$ (Eq. (1.25)) (on suppose ici que cette force est suffisante pour détacher les particules, cela est effectivement possible sous certaines conditions précisées dans la section 3.3.4) s'exerçant sur la surface délimitée par la goutte $S_{action} = \pi R_d^2$, N_e/N_i devrait tendre vers 1 au bout d'un tour (soit pour $t_s \sim 6s$) car alors, toutes les particules ont effectivement été mises en contact avec une goutte. Ce n'est pas ce qui est observé sur la figure 3.4 où $N_e/N_i < 0,5$ pour $t_s = 12s$ (cas où $t_s/R_{NS} = 177s/m$). Deux raisons statistiques permettent d'expliquer cette observation :

- La distribution en taille et vitesse des gouttes impactantes peut avoir une certaine largeur selon la conception de l'injecteur. Ainsi, seules les gouttes les plus "**énergétiques**" sont à même de décaper les particules de la surface, alors plus t_s sera grand, plus on aura de chance qu'une telle goutte tombe sur les particules considérées. Dans ce cas, seule une fraction des gouttes est suffisamment énergétique et donc responsable du retrait.
- La distribution spatiale des contraintes exercées pendant l'impact par la goutte sur la surface n'est pas homogène en temps et en espace. Ainsi, si seules les gouttes les plus "**focalisées**" sont à même de décaper la particule de la surface, alors ici aussi, plus t_s sera grand, plus on aura de chance qu'une telle goutte tombe sur les particules considérées.

Ainsi, pour décrire le mécanisme de détachement des particules, la connaissance de la distribution en taille et en vitesse des gouttes ainsi que du champ de contrainte exercée sur la surface lors de l'impact d'une goutte sont nécessaires. Ce dernier point est l'objet de la section suivante.

3.2.2 Champs de pression et de contrainte exercés lors de l'impact d'une goutte sur une surface

Force d'impact instationnaire

Dans le paragraphe précédent, la force d'impact a été estimée pour $S_{action} = \pi R_d^2$, or cette surface et donc F_{impact} varient au cours du temps. La force appliquée sur la particule doit donc être connue en chaque instant. On considère que, dans le cas d'un spray, la force externe appliquée correspond à une force d'impact des gouttes sur la surface (F_{impact}). Aux premiers instants, l'intensité de cette force varie en fonction de t , le temps écoulé depuis l'impact de la goutte et de R_{LC} , le rayon de la zone d'impact de la goutte sur la surface [7] de la manière suivante :

$$F_{impact} = \frac{d(mV_d)}{dt} = \pi \rho_L R_{LC}^2(t) V_d^2 \quad (3.10)$$

Selon ces travaux (Eq. (3.10)), la force maximale est atteinte lorsque $R_{LC}(t) = R_d$, à ce moment-là, $F_{impact}^{max} = \pi \rho_L R_d^2 V_d^2$. En effet, la force d'impact peut être décrite par une pression d'arrêt uniquement pendant les premiers instants du contact, ensuite l'étalement de la goutte sur la surface modifie le champ des contraintes et la pression d'arrêt n'est plus représentative du phénomène.

L'expression (3.10) signifie donc que chaque particule touchée par une goutte subie une force d'impact maximale (lorsque $R_{LC} = R_d$) entraînant ainsi le détachement de toutes les particules pour un t_s très court (de l'ordre de 6s). Ce phénomène n'est pas observé car l'expression de cette force d'impact n'est pas adaptée à cette étude. En effet, l'expression $\rho_L V_d^2$ représente la pression

d'impact telle qu'elle est récupérée par un capteur de surface supérieure à celle de la goutte et sa valeur est donc uniformisée sur toute la surface d'impact (πR_{LC}^2). Or, les nanoparticules ($d_p \sim 60\text{nm}$) sont 444000 fois plus petites que les gouttes ($R_d^{moy} \sim 20\mu\text{m}$) et la force d'impact calculée ci-dessus ne saurait être représentative de l'effort subit par une particule du fait de la variabilité spatiale des pressions locales exercées par la goutte dans la réalité.

Variation temporelle du champ de pression

Pour obtenir une dépendance spatiale fine du champ de pression, on se réfère à des études par simulation numérique. En effet, différentes études ont été réalisées concernant l'impact de goutte, que celui-ci intervienne sur une surface solide [6, 8] ou sur un film liquide [9, 10].

La pression d'impact d'une goutte dans le cas d'un film liquide ($P_{impact}^{liquide}$), estimée par une loi d'échelle au centre de la zone d'impact de la goutte sur la surface et pour $We \gg 1$ et $Re \gg 1$, s'exprime de la manière suivante [10] :

$$P_{impact}^{liquide} \sim \sqrt{\frac{2R_d}{V_d t}} \rho_L V_d^2 \quad (3.11)$$

Dans ce cas, on considère que la pression d'impact sur une surface πR_d^2 s'équilibre avec la variation de la quantité de mouvement. Cette expression présente une bonne cohérence avec les observations expérimentales reportées [7] pour ce qui concerne la décroissance de la pression observée. Cependant, la variation en $\frac{1}{\sqrt{t}}$ est écartée par le temps de réponse du capteur et l'atteinte d'une pression maximale pour des temps t très courts n'est pas visualisée expérimentalement. De plus, ces résultats ne donnent pas la répartition spatiale de la pression car cette dernière est intégrée sur la surface du capteur ou en $r = 0$ (centre de la goutte).

Variation spatiale et temporelle

L'impact d'une goutte sur une surface engendre un champ de pression à l'interface surface/goutte. Celui-ci évolue tout au long de l'impact. Cette évolution a été étudiée par Eggers et al. [6]. En effet, la pression est initialement maximale au point de premier contact entre la surface et la goutte (figure 3.7 à $t1$). A ce moment-là, la pression au centre de l'impact peut atteindre $3\rho_L V_d^2$ pour $Re \in [200 - 4000]$ et $We \in [80 - 40000]$. La zone de pression maximale se déplace ensuite en suivant la ligne de contact entre la goutte et la surface ($t2$ et $t3$). Au cours du temps, la pression est maximale juste avant qu'il y ait une éjection de nappe liquide ($t4$). Howland et al. [11] signalent que la pression maximale atteinte juste avant l'éjection, au niveau de la ligne de contact, peut être 8 fois supérieure à $P_{impact} = \rho V_d^2$ dans le cas d'une surface solide rigide.

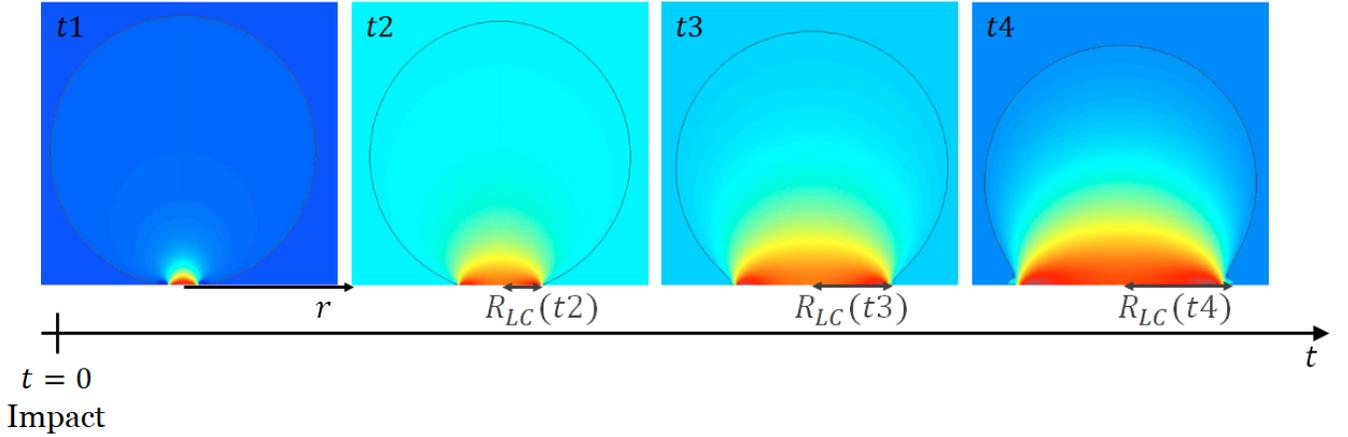


FIGURE 3.7 – Evolution de la pression à l'intérieur de la goutte en fonction du temps écoulé depuis l'impact [6]

Les variations spatiales et temporelles, dans le cas de l'impact d'une goutte sur une surface solide, ont été quantifiées par Philippi et al. [12], avec r le rayon en coordonnées cylindriques centrées sur la goutte, R_{LC} le rayon de la goutte au niveau de la zone d'impact évoluant avec t , la pression d'impact s'exprime :

$$P_{impact}^{solide}(r, t) \sim \frac{3\rho_L V_d^2}{\pi \sqrt{\frac{3tV_d}{R_d} - \frac{r^2}{R_d^2}}} \quad (3.12)$$

Lorsque $r = 0$, l'équation (3.12) se rapproche de l'équation (3.11) à un coefficient numérique près. Cependant, dans l'expression de la pression d'impact sur une surface solide (Eq. (3.12)), une singularité apparaît pour des conditions où $t > 0$ et $r = R_{LC} = \sqrt{3R_d V_d t}$. Celle-ci n'est pas prévue par l'expression (3.11) mais apparaît dans les simulations numériques effectuées par Josserand et al. [10].

Le champ de pression diverge au niveau de la ligne de contact. Cependant, pour évaluer l'ensemble des actions exercées par le fluide sur la particule, la connaissance du champ de pression n'est pas suffisante, la connaissance de l'intégralité du tenseur des contraintes est indispensable.

Divergence du champ des contraintes

Avec l'observation de la divergence du champ de pression, une hypothèse rationnelle est qu'il peut tout aussi bien exister une divergence sur le champ des contraintes. Cette divergence est en

effet calculée et simulée par Philippi et al. [12]. La ligne de contact entre la goutte et la surface est assimilée à une onde de choc balayant le substrat faisant naître dans son sillage une couche limite. Afin de quantifier ce phénomène, chaque terme de l'équation de Navier-Stokes doit être pris en compte. Une loi d'échelle, comme cela a pu être utilisé précédemment [6, 8], ne permet donc pas de calculer cette inhomogénéité.

Philippi et al. montrent que la contrainte de cisaillement τ , peut s'exprimer de la manière suivante [12] :

$$\tau(r, t) = \frac{\sqrt{\rho_L} V_d^{3/2} \sqrt{R_d} \sqrt{\mu_L}}{\pi^{3/2}} \frac{2\sqrt{3}r}{3V_d R_d t - r^2} \quad (3.13)$$

La singularité de la contrainte de cisaillement est du même type que celle observée en pression. Cependant, les auteurs observent que la contrainte de cisaillement adimensionnée simulée par le logiciel Gerris dévie de l'équation (3.13) à proximité de la ligne de contact. On appelle Δ la longueur de coupure adimensionnée au-delà de laquelle τ sature. La valeur de Δ calculée numériquement est constante, de l'ordre de 0,03, et indépendante du nombre de Reynolds lorsque celui-ci est compris entre 250 et 5000. La valeur de Δ est indépendante de la viscosité. Les auteurs ne précisent pas l'origine physique de Δ plus en détail car, pour la déterminer totalement, il aurait fallu pousser le développement asymptotique un cran plus loin pour déterminer son expression analytique.

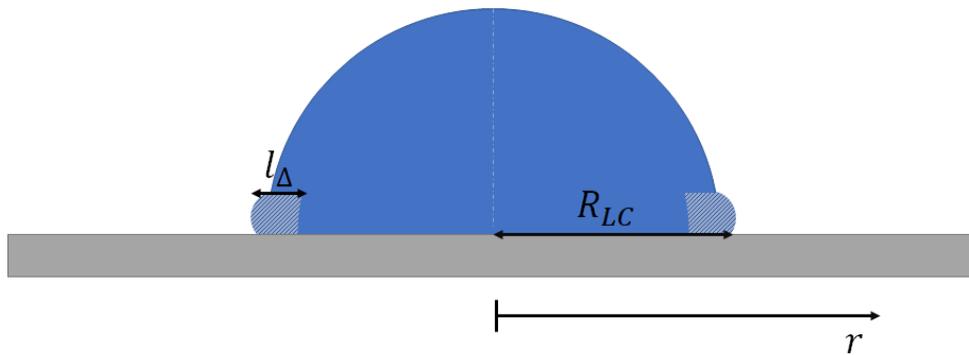


FIGURE 3.8 – Représentation d'une goutte au cours d'un impact, l_Δ représente la zone où la contrainte de cisaillement est maximale et homogène spatialement et varie comme $\frac{1}{\sqrt{t}}$.

En variables dimensionnées, on obtient donc que $\sqrt{t}\tau$ est constante pour $(\sqrt{3} - \Delta)\sqrt{R_d V_d t} < r < \sqrt{3R_d V_d t}$, c'est-à-dire sur une largeur $l_\Delta = \Delta\sqrt{R_d V_d t}$ cela signifie que dans ces conditions, la valeur de τ évolue avec le temps.

Dans la figure 3.9 l'évolution de l_Δ , la zone à la périphérie de la goutte sur laquelle la contrainte est homogène spatialement, est schématisée au cours du temps ainsi que τ_Δ , la valeur constante

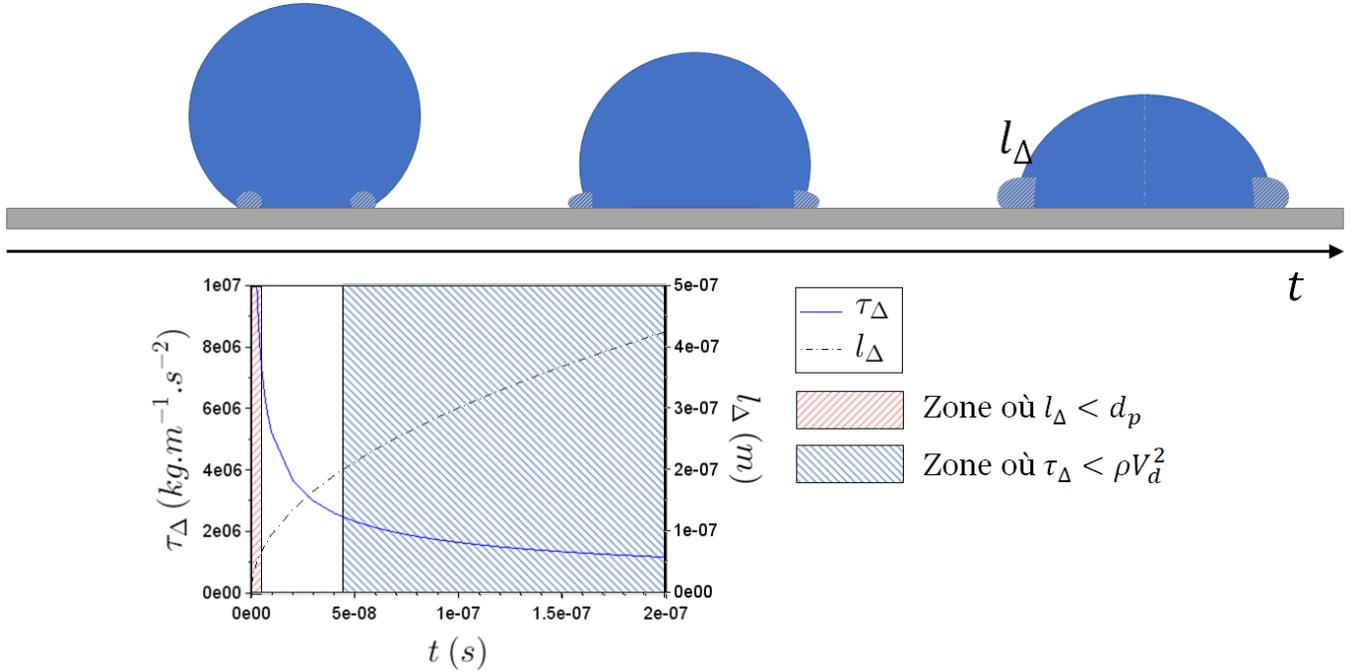


FIGURE 3.9 – Schéma de la zone l_Δ où τ est constant et vaut τ_Δ en fonction de t . Plus t augmente, plus l_Δ est important et plus la valeur de τ_Δ est faible. Pour $V_d = 50\text{m/s}$ et $R_d = 20\mu\text{m}$, $d_p > l_\Delta$ pour $t < 4.10^{-9}\text{s}$ et $\tau_\Delta > \rho_L V_d^2$ pour $t < 4,3.10^{-8}\text{s}$.

de la contrainte sur cette zone. Comme expliqué précédemment, dans le cas où la valeur de $\sqrt{t}\tau$ est constante si, $t_1 < t_2$, on a donc $\tau_\Delta^{t_1} > \tau_\Delta^{t_2}$.

Trois cas différents selon la position de la particule par rapport au centre de la goutte et selon la taille de la particule d_p peuvent être distingués :

1. La distance entre la particule et le centre de la goutte est supérieure à R_{LC}^M , la particule n'est pas touchée par la goutte et donc non soumise à la contrainte de cisaillement τ . Il ne se passe rien.
2. La distance entre la particule et le centre de la goutte est inférieure à R_{LC}^M et lorsque la particule est touchée par la goutte : $l_\Delta > d_p$, la particule est touchée par la goutte et elle subit l'action d'une contrainte de cisaillement homogène égale à τ_Δ sur sa taille.
3. La distance entre la particule et le centre de la goutte est inférieure à R_{LC}^M et lorsque la particule est touchée par la goutte : $l_\Delta < d_p$, τ n'est pas homogène sur la particule, et il est difficile d'estimer l'effort subit par la particule.

Dans le deuxième cas, où la distance entre la particule et le centre de la goutte est inférieure à R_{LC}^M et $l_\Delta > d_p$, il est possible de déterminer la valeur de τ_Δ homogène proche de la ligne de contact en fonction de t en remplaçant la valeur de r par $(\sqrt{3} - \Delta)\sqrt{R_d V_d t}$ dans l'équation (3.13) :

$$\tau_{\Delta} = \frac{\sqrt{\rho_L} V_d^{3/2} \sqrt{R_d} \sqrt{\mu_L}}{\pi^{3/2}} \frac{2\sqrt{3}(\sqrt{3} - \Delta) \sqrt{R_d V_d t}}{3V_d R_d t - (\sqrt{3} - \Delta)^2 R_d V_d t} \quad (3.14)$$

Avec l'hypothèse $\Delta \ll \sqrt{3}$, l'équation précédente peut être simplifiée :

$$\tau_{\Delta} = \frac{3\rho_L V_d^2 R_d}{\pi^{3/2} \Delta \sqrt{Re} \sqrt{3R_d V_d t}} \quad (3.15)$$

Finalement :

$$\tau_{\Delta} = \frac{\sqrt{3}}{\pi^{3/2} \Delta} V_d \sqrt{\frac{\mu_L \rho_L}{t}} \quad (3.16)$$

Cette expression peut être comparée à $\rho_L V_d^2$, on obtient :

$$\frac{\tau_{\Delta}}{\rho_L V_d^2} = \frac{\sqrt{3}}{\pi^{3/2} \Delta} \sqrt{\frac{\mu_L}{\rho_L t}} \frac{1}{V_d} \quad (3.17)$$

On a donc $\tau_{\Delta} > \rho_L V_d^2$ lorsque $t < 4.10^{-8}$ s pour $V_d = 50$ m/s, cela correspond à une largeur où τ_{Δ} est constante de $l_{\Delta} \geq 2.10^{-7}$ m $\gg d_p \sim 0,6.10^{-7}$ m.

Le rapport de τ_{Δ} et de $\rho_L V_d^2$ ne dépend que de V_d et de t et non de R_d tant que le régime de Re et de We considéré reste le même. Néanmoins, la largeur de la zone sur laquelle τ_{Δ} est constante est une fonction du rayon de la goutte selon $l_{\Delta} = \Delta \sqrt{R_d V_d t}$. De plus, la position de cette zone est liée à la dynamique de l'étalement et donc à R_d .

L'expression de τ_{Δ} ainsi que ses limites seront utilisées dans le chapitre suivant et nous reviendrons sur la question des forces d'arrachement une fois la problématique de la force d'adhésion clarifiée, ce qui est l'objet du prochain paragraphe.

3.3 Influence du temps d'attente τ_{aging}

3.3.1 Résultats expérimentaux

Afin de déterminer une tendance concernant l'adhésion des particules, lors des différentes expériences, le temps d'attente entre la contamination et le procédé a varié entre 4h et 336h pour une conservation des plaques dans un environnement à une humidité relative stable de 40%. Sur la figure 3.10 représentant l'efficacité de retrait en fonction de t_s/R_{NS} pour différents τ_{aging} , deux

régimes sont observés :

- **Un régime de saturation** : Lorsque $t_s/R_{NS} > 3000\text{s/m}$, N_e/N_i est proche de 1 pour toutes les valeurs de τ_{aging} .
- **Un régime de transition** : Pour $t_s/R_{NS} < 3000\text{s/m}$, une forte dispersion de l'efficacité est présente en fonction de τ_{aging} .

Dans le régime de transition, pour une valeur de $t_s/R_{NS} = 177\text{s/m}$, $N_e/N_i \in [0,07 - 0,99]$. Ainsi, plus la valeur de τ_{aging} augmente, plus l'efficacité atteinte à la fin du procédé (N_e/N_i) est faible et plus le temps nécessaire avant d'atteindre la saturation est important.

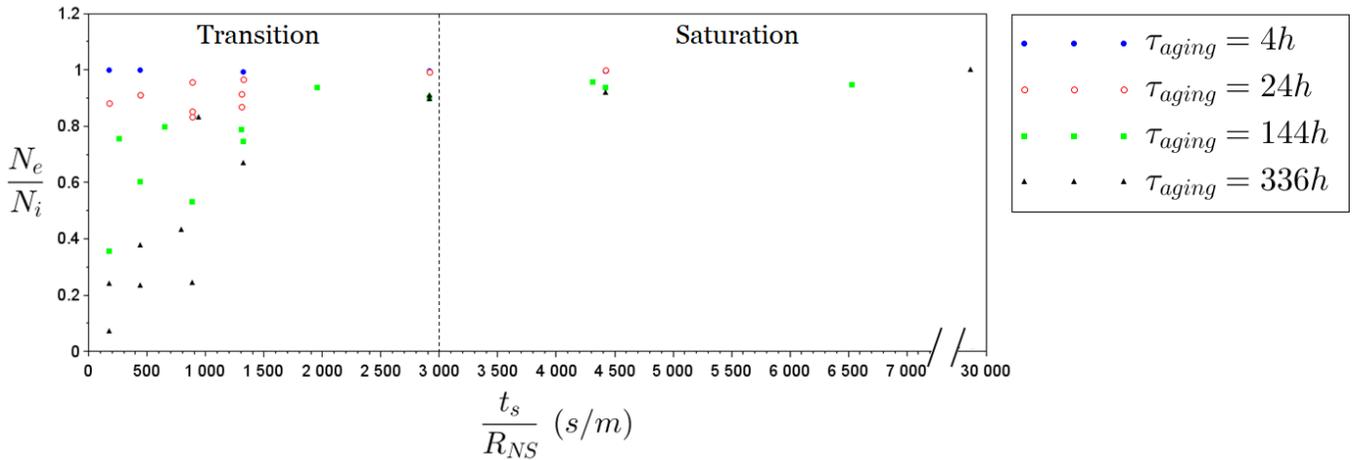


FIGURE 3.10 – Influence de t_s et de τ_{aging} sur l'efficacité globale de retrait de particules de SiO_2 par un spray SC1, $t_s \in [12 - 2000]\text{s}$, $Q_g = 35\text{L/min}$, $Q_L = 100\text{mL/min}$

Une efficacité N_e/N_i proche de 1 peut être atteinte pour tout τ_{aging} compris entre 4h et 336h sous réserve que t_s soit suffisamment grand. Plus τ_{aging} augmente plus le t_s nécessaire pour avoir une efficacité maximale doit être long. Ainsi, en augmentant t_s , on atteint toujours $N_e/N_i \approx 1$ pour des gouttes assez rapides. Aucune limite dans le processus n'est donc visible. L'influence de τ_{aging} suggère aussi que lorsque ce temps s'allonge, l'adhésion entre particules et surface est plus importante. Cela nous a donc conduit à caractériser l'évolution temporelle de la force d'adhésion.

3.3.2 Détermination de la force d'adhésion

L'influence du temps de contact entre particules et surface n'apparaît pas dans les expressions des différentes forces présentées dans l'état de l'art (section 1.2). Elle est, par contre, observée en mécanique du contact : le coefficient de frottement statique en atmosphère sèche dépend du temps de contact entre la particule et la surface (τ_{aging}) [13]. En outre, l'angle d'avalanche dans un

milieu granulaire augmente logarithmiquement avec ce temps de contact [14]. De plus, une forte dépendance avec l'humidité ambiante a été observée : lorsque celle-ci augmente, l'angle d'avalanche devient plus important [15, 16]. Ceci suggère que des ponts liquides nucléent entre les particules augmentant la cohésion entre les billes ainsi que la force d'adhésion. En tenant compte des conditions de dépôt des particules (section 2.2.3) et de l'humidité relative lors de la conservation des plaques (40%), la force capillaire peut être considérée dans la force d'adhésion. De plus, dans la section 1.2.4, la force capillaire a été comparée à la force de VAN DER WAALS dans le cas d'une bille de SiO_2 en contact sans déformation avec une surface de silicium. Dans ce cas, la force de VAN DER WAALS est estimée à 0,005 fois la force capillaire.

Dans le système utilisé, en présence d'eau, la force de VAN DER WAALS est négligeable devant la force capillaire engendrée par un pont capillaire liquide.

En supposant que la condensation capillaire est un procédé activé thermiquement [17, 18], un temps $\tau_{acti} = \tau_0 \exp\left(\frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ est nécessaire pour condenser un pont liquide dans un volume interstitiel. Avec τ_0 , le temps nécessaire à la condensation d'une seule couche de liquide, ΔE la barrière d'énergie d'activation ($\Delta E = k_B T \log(P_{sat}/P_v)$, k_B la constante de BOLTZMANN et T la température). La force d'adhésion est alors augmentée par la participation de chaque pont liquide et la probabilité pour que la condensation survienne au niveau d'une aspérité avant un temps τ_{aging} est de $P(\tau_{aging}) = 1 - \exp(-\tau_{aging}/\tau_{acti})$.

Dans cette étude, vu la taille des particules de SiO_2 (60nm), leur forme (sphérique) et leur état de surface, on fera l'hypothèse qu'un seul pont capillaire va nucléer par particule. Le rayon de courbure local est donc de $d_p/2$ et l'expression de Bocquet et al. [19] peut être adaptée à notre cas.

Ainsi, l'expression suivante est obtenue pour la force d'adhésion (eq. (3.18)) :

$$F_{adh} \approx \gamma_L d_p \frac{1}{\ln(P_{sat}/P_v)} \ln\left(\frac{\tau_{aging}}{\tau_0}\right) \quad (3.18)$$

Dans le cas de cette force d'adhésion (Eq. (3.18)), la dépendance en τ_{aging} et en humidité est directement apparente. Ce résultat est valable sous réserve que la particule soit sphérique et liée à la surface par la présence d'un pont capillaire unique.

3.3.3 Détachement de la particule

Une fois la force d'adhésion (3.3.2) et la contrainte de cisaillement (3.2.2) déterminées, on résout l'inéquation $F_{adh} < F_{ext}$ pour quantifier le retrait particulaire comme précisé en 1.3.2. La

force externe dans ce cas correspond à la contrainte intégrée sur la surface de la particule, d_p étant inférieur à l_Δ (discuté en section 3.2.2) : d'où $F_{ext} = \tau(r, t)\pi\frac{d_p^2}{4}$. Dans le but de résoudre cette inéquation, le temps caractéristique (t^*) pour lequel les deux forces sont de même valeur doit être calculé.

$$\tau_\Delta(t^*)\pi\frac{d_p^2}{4} = \gamma_L d_p \frac{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}{\ln(P_{sat}/P_v)} \quad (3.19)$$

$$\frac{3\rho_L V_d^2 R_d d_p^2 \pi}{4\pi^{3/2} \Delta \sqrt{Re} \sqrt{3R_d V_d t^*}} = \gamma_L d_p \frac{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}{\ln(P_{sat}/P_v)} \quad (3.20)$$

$$t^* = \frac{3\rho_L^2 V_d^4 R_d^2 d_p^2}{16\pi \Delta^2 Re R_d V_d \gamma_L^2} \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)} \right)^2 \quad (3.21)$$

On a donc :

$$t^* = \frac{3d_p^2}{16\pi \Delta^2 R_d V_d} \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)} \right)^2 V_d^3 R_d \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (3.22)$$

En remplaçant la valeur de t^* (Eq. (3.22)) dans l'expression $\sqrt{3R_d V_d t}$, on obtient un rayon critique r^* pour lequel $F_{adh} = F_{ext}$:

$$r^{*2} = \frac{9}{16\pi \Delta^2} d_p^2 \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)} \right)^2 V_d^3 R_d \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (3.23)$$

L'impact d'une goutte est efficace pour $t < t^*$ et donc $r < r^*$. Si une particule se retrouve dans cette zone, soit si r^* supérieur à la distance entre la projection du centre de la goutte entrant en contact avec la surface et la particule, alors l'impact sera efficace et la particule pourra être enlevée. Autrement dit, il faut que l'aire spécifique par particule soit inférieure à πr^{*2} . En introduisant S la surface balayée par le spray et $N_i - N_e$ le nombre de particules présentes sur la surface à l'instant t , l'impact d'une goutte unique sera efficace si :

$$\frac{S}{N_i - N_e} \leq \pi r^{*2} \quad (3.24)$$

Cependant, si l'aire par particule est supérieure à la valeur critique πr^{*2} , on pourra tout de même enlever la particule en faisant tomber plusieurs gouttes. Pour que le nettoyage soit possible, il faudra alors que la somme des surfaces efficaces d'impact pour ces gouttes devienne supérieure à $S/(N_i - N_e)$, la densité surfacique de particules à l'instant t . On rappelle ici que $S = 2\pi R_{NS} D_c$.

A la limite, ceci donne la formule suivante équivalente à Eq. (3.24) pour l'impact de N gouttes :

$$\frac{S}{N_i - N_e} = \sum_{gouttes}^N \pi r^{*2} \quad (3.25)$$

En introduisant N_d , le nombre de gouttes impactant sur la surface nécessaire au nettoyage d'une particule unique pour une densité de particules sur la surface à l'instant t de $\frac{S}{N_i - N_e}$ ainsi que la moyenne $\langle r^{*2} \rangle_{gouttes}$ provenant du fait que le spray employé possède une certaine dispersion au niveau des vitesses et des tailles de gouttes, on obtient :

$$\frac{S}{N_i - N_e} = \sum_{gouttes}^N \pi r^{*2} = N_d \pi \langle r^{*2} \rangle_{gouttes} \quad (3.26)$$

Enfin, pour enlever N_e particules, il faudra encore plus d'impact efficaces, et donc sommer l'expression (3.26) sur le nombre de particules à enlever. Ceci donne :

$$\frac{N_e S}{N_i - N_e} = N_e N_d \pi \langle r^{*2} \rangle_{gouttes, particules} \quad (3.27)$$

Par ailleurs, le nombre de gouttes tombant par unité de temps sur la surface S vaut f et donc pendant dt_s , le temps d'action du spray nécessaire pour enlever dN_e particules doit être tel que $N_e N_d$ gouttes tombent sur la surface, ce qui donne l'expression suivante pour l'efficacité N_e/N_i :

$$\frac{dN_e}{N_i - N_e} = \frac{1}{S} f dt_s \pi \langle r^{*2} \rangle_{gouttes, particules} \quad (3.28)$$

$$-\ln \left(1 - \frac{N_e}{N_i} \right) = \frac{1}{S} f t_s \pi \frac{9}{16\pi \Delta^2} \langle d_p^2 \rangle \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)} \right)^2 \langle V_d^3 R_d \rangle \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (3.29)$$

On peut statistiquement distinguer deux cas à l'échelle de toute la surface :

- t_s suffisamment grand pour que chaque particule soit touchée par une goutte dans la bonne zone, on a alors le membre de droite de l'équation (3.29) qui tend vers l'infini et donc $\frac{N_e}{N_i} \rightarrow 1$.
- Toutes les particules ne sont pas touchées par une goutte car t_s est trop petit, alors en

faisant un développement limité du membre de gauche de l'équation (3.29), on obtient $\frac{N_e}{N_i} = \frac{1}{S} f t_s \pi r^{*2}$.

Finalement l'efficacité de retrait fait intervenir des paramètres liés à la configuration de la contamination, des paramètres physico-chimiques liés à la nature du fluide et des paramètres du spray. En introduisant les expressions Eq. (3.3) pour la surface S et Eq. (3.1) pour f , le nombre de gouttes par unité de temps, et en regroupant les différents paramètres selon leur nature (contamination, spray ou physico-chimiques), on obtient la formule pour la variation de l'efficacité de retrait particulaire moyenne sur la surface balayée par le spray suivante :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \frac{27}{128\Delta^2\pi^2} \underbrace{\langle d_p^2 \rangle}_{\text{contamination}} \underbrace{\left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}\right)^2}_{\text{spray}} \underbrace{\frac{Q_L}{R_{NS}D_c} \frac{\langle V_d^3 R_d \rangle}{\langle R_d^3 \rangle} t_s}_{\varphi-\chi} \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (3.30)$$

La loi obtenue permet donc de prédire l'efficacité de retrait particulaire en fonction des différentes variables citées ci-dessus.

3.3.4 Cinématique du décollement

Pour visualiser l'influence des paramètres du spray, on considère la force d'adhésion : $F_{adh} = 2\pi\gamma_L d_p$. Par soucis de simplification, cette force est supposée constante même si on suppose, similairement à son évolution selon z expliquée dans la section 1.3.1, qu'elle varie avec x jusqu'à ce que le pont capillaire soit rompu. Cette force est comparée à la force externe : $F_{ext} = \tau_\Delta \pi \frac{d_p^2}{4}$. Nous déterminons tout d'abord les temps caractéristiques t^{inf} , pour lequel τ_Δ est homogène sur la taille de la particule ($l_\Delta > d_p$), et t^{sup} , pour lequel $F_{ext} = F_{adh}$:

$$t^{inf} = \frac{d_p^2}{R_d V_d \Delta^2} \quad (3.31)$$

$$t^{sup} = \frac{3}{64\pi^3 \Delta^2} V_d^2 \frac{\mu_L \rho_L}{\gamma_L^2} d_p^2 \quad (3.32)$$

A partir de l'expression de t^{inf} et de celles des deux forces (F_{adh} et F_{ext}), il est possible de calculer une vitesse critique (V_d^*) à partir de laquelle, la contrainte exercée sur la particule permettra son

décollement dans les conditions du modèle proposé ($l_\Delta > d_p$) :

$$\frac{\sqrt{3\mu_L\rho_L}d_p^2}{4\pi^{3/2}\Delta\sqrt{t^{inf}}}V_d^* = 2\pi\gamma_L d_p$$

$$V_d^* = \left(\frac{64\gamma_L^2\pi^3}{3\mu_L\rho_LR_d} \right)^{1/3} \quad (3.33)$$

Cette valeur critique dépend des caractéristiques du fluide : γ_L , μ_L et ρ_L ainsi que de la taille des gouttes R_d . Dans le cas où $R_d = 20\mu\text{m}$, on trouve $V_d^* = 55,6\text{m/s}$. Cette valeur critique peut être comparée avec celle obtenue lorsque l'on considère $F_{ext} = \rho_L V_d^2 \pi \frac{d_p^2}{4}$ qui est indépendante de R_d et vaut 98m/s . Respectivement, pour une vitesse donnée, un rayon de goutte critique peut lui aussi être déterminée selon l'équation :

$$R_d^* = \frac{64\gamma_L^2\pi^3}{3\mu_L\rho_L V_d^3} \quad (3.34)$$

De la même manière, R_d^* dépend des caractéristiques du fluide et de V_d^3 .

Afin qu'un impact soit efficace, il faut que celui-ci puisse déplacer la particule d'une distance équivalente à d_p . Pour cela, l'accélération (\ddot{x}) dans la direction perpendiculaire à la surface au niveau de la particule peut être calculée en considérant $F_{ext} = \tau_\Delta \pi \frac{d_p^2}{4}$ et $F_{adh} = 2\pi\gamma_L d_p$ selon :

$$\ddot{x} = \frac{F_{ext} - F_{adh}}{\frac{1}{6}\pi\rho_L d_p^3}$$

$$= \left[\frac{\sqrt{3\mu_L\rho_L}}{4\pi^{3/2}\Delta} V_d d_p \frac{1}{\sqrt{t}} - 2\gamma_L \right] \frac{6}{\rho_L d_p^2} \quad (3.35)$$

En intégrant cette expression, l'équation de la position (x) peut être déterminée avec comme conditions limites $\dot{x} = 0$ et $x = 0$ à $t = 0$ et donne :

$$x = \frac{4}{3} \left[\frac{\sqrt{3\mu_L\rho_L}}{4\pi^{3/2}\Delta} V_d d_p \frac{6}{\rho_L d_p^2} \right] t^{3/2} - \frac{6\gamma_L}{\rho_L d_p^2} t^2 \quad (3.36)$$

L'évolution de x en fonction du temps t est représentée sur la figure 3.11. La valeur de la position augmente jusqu'à un temps t d'environ $1,76 \cdot 10^{-8}$ lorsque $V_d = 60\text{m/s}$ et $R_d = 20\mu\text{m}$ puis décroît pour atteindre une valeur nulle pour un temps t d'environ $3 \cdot 10^{-8}\text{s}$. L'ordre de grandeur de t_{sup} est donc calculé en fonction de V_d . En effet, t_{sup} est indépendant de R_d . Avec l'augmentation de

V_d , t_{sup} augmente lui aussi jusqu'à une valeur de $1,76 \cdot 10^{-8}$ s lorsque $V_d = 122$ m/s. De telles valeurs de V_d ne sont pas atteintes avec notre système, l'évolution de la position sera donc monotone et croissante pour les valeurs de V_d et R_d considérées.

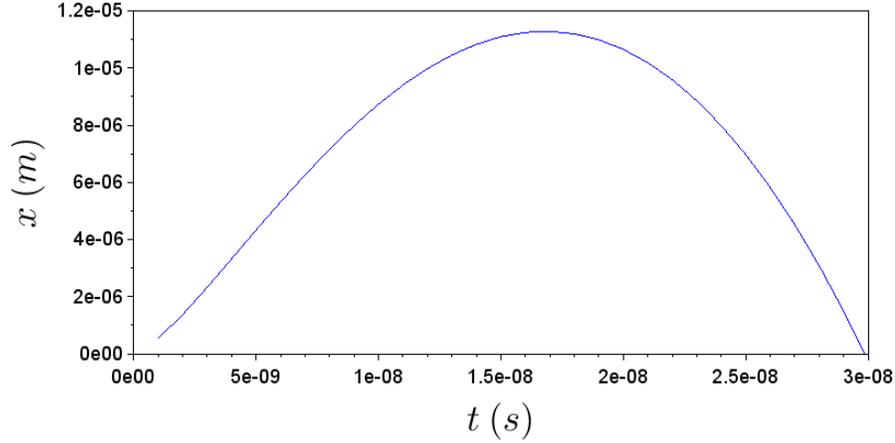


FIGURE 3.11 – Evolution de la position x en fonction de t , le temps écoulé depuis l'impact, pour des valeurs de $V_d = 60$ m/s et $R_d = 20\mu\text{m}$.

Le déplacement de la particule (Δx) peut donc être calculé selon :

$$\Delta x = x(t^{sup}) - x(t^{inf}) \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \Delta x = & \frac{4}{3} \left[\frac{\sqrt{3\mu_L\rho_L}}{4\pi^{3/2}\Delta} V_d d_p \frac{6}{\rho_L d_p^2} \right] \left[\left(\frac{3}{64\pi^3\Delta^2} V_d^2 \frac{\mu_L\rho_L}{\gamma_L^2} d_p^2 \right)^{3/2} - \left(\frac{d_p^2}{R_d V_d \Delta^2} \right)^{3/2} \right] \\ & - \frac{6\gamma_L}{\rho_L d_p^2} \left[\left(\frac{3}{64\pi^3\Delta^2} V_d^2 \frac{\mu_L\rho_L}{\gamma_L^2} d_p^2 \right)^2 - \left(\frac{d_p^2}{R_d V_d \Delta^2} \right)^2 \right] \end{aligned} \quad (3.38)$$

Les évolutions de $\Delta x/d_p$ en fonction de R_d pour $R_d > R_d^* = 15,9\mu\text{m}$ et $V_d = 60$ m/s et en fonction de V_d pour $V_d > V_d^* = 55,6$ m/s et $R_d = 20\mu\text{m}$ sont représentées sur la figure 3.12. En effet, pour des valeurs de R_d et de V_d inférieures aux valeurs critiques, le mécanisme de détachement n'est pas explicité dans ce manuscrit, l'évolution de $\Delta x/d_p$ pour ces valeurs n'est donc pas représentée sur cette figure. Sur ces deux figures, l'évolution de $\Delta x/d_p$ est croissante et monotone avec l'augmentation de R_d et de V_d . La condition $\Delta x/d_p > 1$ est atteinte pour $R_d > 16,11\mu\text{m}$, cette valeur est très proche de $R_d^* = 15,9\mu\text{m}$ (figure 3.12a). Concernant la figure 3.12b, $\Delta x/d_p$ est supérieur à 1 lorsque V_d est supérieure à $55,91$ m/s. De même, cette valeur est très proche de V_d^* qui est de $55,6$ m/s. Ces observations signifient qu'à partir du moment où la force externe surpasse

la force d'adhésion ($R_d > R_d^*$ ou $V_d > V_d^*$), le déplacement de la particule permet son détachement ($\Delta x > d_p$). De plus, avec l'augmentation de R_d et de V_d , le déplacement de la particule (Δx) est de plus en plus important.

Si l'on considère une vitesse $V_d = 56\text{m/s}$, supérieure à la vitesse critique lorsque $R_d = 20\mu\text{m}$, et $d_p = 60\text{nm}$, on trouve $t^{inf} = 3,57.10^{-9}\text{s}$ et $t^{sup} = 3,66.10^{-9}\text{s}$. On obtient $\Delta x = 76\text{nm}$. Ainsi, Δx et l_Δ sont supérieurs à d_p , l'impact est bien efficace.

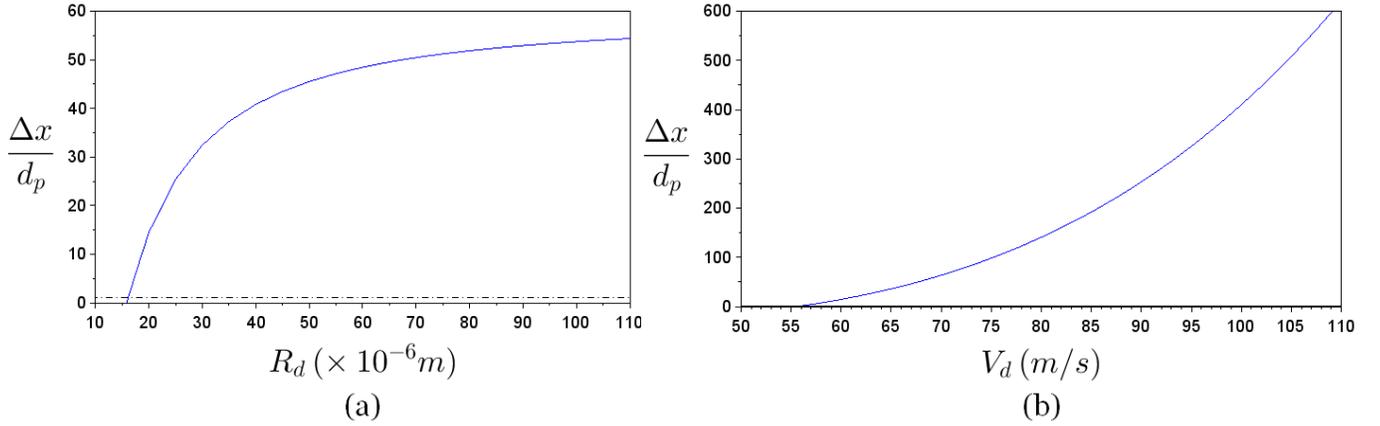


FIGURE 3.12 – Evolution du rapport $\frac{\Delta x}{d_p}$

- a) En fonction de R_d pour $R_d > R_d^*$ et une valeur de $V_d = 60\text{m/s}$. La ligne pointillée correspond à $\frac{\Delta x}{d_p} = 1$.
b) En fonction de V_d pour $V_d > V_d^*$ et une valeur de $R_d = 20\mu\text{m}$.

Finalement, un dernier paramètre influence l'efficacité, il s'agit de la zone d'action de la force. Celle-ci est décrite par :

$$S_{action} = \pi R_{LC}^2(t^{sup}) - \pi R_{LC}^2(t^{inf})$$

$$S_{action} = \frac{9d_p^2\mu_L\rho_L}{64\pi^2\Delta^2\gamma_L^2}R_dV_d^3 - \frac{3\pi d_p^2}{\Delta^2} \quad (3.39)$$

Ainsi, on remarque que cette surface est linéairement dépendante de R_d et varie avec V_d^3 .

En conclusion, nous proposons dans ce paragraphe un modèle microscopique expliquant la cinétique de détachement d'une particule unique lorsqu'elle est touchée par l'onde de choc de la goutte. Ce modèle donne des tendances cohérentes avec les observations (Δx est bien une fonction croissante de R_d et de V_d) ainsi que des valeurs critiques ($V_d^* = 56\text{m/s}$) qui semblent être du bon ordre de grandeur puisque cette vitesse est de l'ordre de la vitesse moyenne mesurée dans le spray. Cependant, ces valeurs numériques ne doivent pas être considérées comme rigoureusement exactes puisque ce modèle microscopique est basé sur des approximations :

- Une force d'adhésion constante indépendante de sx , or déplacer la particule induit nécessairement un changement de forme du pont capillaire et donc une modification de la force de rappel,
- Du retrait peut exister lorsque la contrainte n'est pas homogène sur la particule ($t < t^{inf}$). La modélisation du retrait dans cette configuration dépasse cependant le cadre de cette thèse.

3.4 Synthèse

Nous avons pu remarquer dans le paragraphe précédent que, pour une même taille de goutte (ici $R_d = 20\mu\text{m}$), la vitesse critique obtenue nécessaire pour surpasser la force d'adhésion ($F_{adh} = 2\pi\gamma_L d_p$) est réduite de près d'un facteur 1,8 en considérant une force liée à la contrainte τ ($V_d^* = 56\text{m/s}$) plutôt qu'une force basée sur la pression d'arrêt ($V_d^* = 98\text{m/s}$).

A partir de cette vitesse critique obtenue dans le cas de l'application de la contrainte, un complément à notre modèle peut être apporté. En effet, nous verrons dans la section 4.3.3, qu'il est possible de décontaminer les surfaces pour une vitesse moyenne des gouttes inférieure à 56m/s . Cela montre que du retrait particulaire est possible lorsque la contrainte τ_Δ n'est pas homogène sur la taille de la particule, c'est-à-dire pour $l_\Delta < d_p$. Cette contribution n'est cependant pas formalisée par notre modèle.

Concernant maintenant la valeur de la contrainte τ_Δ , celle-ci est directement reliée à V_d mais est indépendante du rayon de goutte R_d (Eq. (3.16)). Ce rayon influence toutefois la zone sur laquelle la contrainte est constante ($l_\Delta = \Delta\sqrt{R_d V_d t}$) et donc la valeur V_d^* à partir de laquelle cette condition est vérifiée. De plus, avec l'augmentation de R_d , le rayon maximal d'étalement et donc la surface d'action (Eq. (3.39)) augmente également. Si l'on reprend l'équation (3.30), le terme $\langle V_d^3 R_d \rangle$ provient de la définition de la zone sur laquelle τ_Δ est constante sur la taille de la particule. En effet, en regroupant les équations (3.33) et (3.34), on obtient la condition suivante :

$$V_d^3 R_d = \frac{64\gamma_L^2 \pi^3}{3\mu_L \rho_L} \quad (3.40)$$

Le terme $\langle R_d^3 \rangle$ provient quant à lui de la définition de $f = \frac{Q_L}{\frac{4}{3}\pi R_d^3}$. On observe de plus, dans l'équation (3.30), que l'efficacité de retrait est déterminée par des caractéristiques propres au modèle du spray telles que la densité de gouttes impactantes par unité de temps (f) ainsi que le diamètre de la surface touchée par les gouttes (D_c). Dans le but d'optimiser le retrait particulaire, ces paramètres doivent tendre vers une augmentation du nombre de gouttes impactantes par unité de surface et par unité de temps.

Bibliographie

- [1] A. L. Yarin. Drop Impact Dynamics : Splashing , Spreading, Receding, Bouncing ... *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38 :152–192, 2006. [89](#)
- [2] C. Duez, C. Ybert, C. Clanet, and L Bocquet. Making a splash with water repellency. *Nature*, 3 :180–183, 2007. [89](#)
- [3] R. Zhang, P. Hao, X. Zhang, F. Niu, and F. He. Tunable Droplet Breakup Dynamics on Micropillared Superhydrophobic Surfaces. *Langmuir*, 34 :7942–7950, 2018. [89](#)
- [4] L. Xu. Liquid drop splashing on smooth, rough, and textured surfaces. *Physical Review E*, 75 :056316, 2007. [89](#)
- [5] L. Xu, L. Barcos, and S. R. Nagel. Splashing of liquids : interplay of surface roughness with surrounding gas. *Physical Review E*, 76 :066311, 2007. [89](#)
- [6] J. Eggers, M. A. Fontelos, C. Josserand, and S. Zaleski. Drop dynamics after impact on a solid wall : Theory and simulations. *Physics of Fluids*, 22(6), 2010. [90](#), [91](#), [93](#), [94](#), [95](#)
- [7] D. Soto, A. Borel De Larivière, X. Boutillon, C. Clanet, and D. Quéré. The force of impacting rain. *Soft matter*, 10(27) :4929–4934, 2014. [30](#), [32](#), [92](#), [93](#)
- [8] C. Josserand and S. T. Thoroddsen. Drop Impact on a Solid Surface. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 48 :365–393, 2016. [93](#), [95](#)
- [9] C. Josserand and S. Zaleski. Droplet splashing on a thin liquid film. *Physics of Fluids*, 15(6) :1650–1657, 2003. [93](#)
- [10] C. Josserand, P. Ray, and S. Zaleski. Droplet impact on a thin liquid film : Anatomy of the splash. *Journal of Fluid Mechanics*, 802 :775–805, 2016. [93](#), [94](#)
- [11] C. J. Howland, A. Antkowiak, J. R. Castrejón-pita, S. D. Howison, J. M. Oliver, R. W. Style, and A. A. Castrejón-pita. It ’ s Harder to Splash on Soft Solids. *Physical Review Letters*, 184502(October) :1–5, 2016. [93](#)
- [12] J. Philippi, P-Y Lagrée, and A. Antkowiak. Drop impact on a solid surface : short time self-similarity. *J. Fluid Mech*, pages 96–135, 2015. [94](#), [95](#)
- [13] T. Baumberger and C. Caroli. Solid friction from stick à slip down to pinning and aging. *Advances in Physics*, 55(3-4) :279–348, 2006. [98](#)
- [14] Frédéric Restagno, Cécile Ursini, Hervé Gayvallet, and Elisabeth Charlaix. Aging in humid granular media. *Physical review. E, Statistical, nonlinear, and soft matter physics*, 66 :21304, 2002. [99](#)
- [15] N. Fraysse, H. Thomé, and L. Petit. Humidity effects on the stability of a sandpile. *The European Physical Journal B*, 11 :615–619, 1999. [99](#)

- [16] N. Olivi-tran, N. Fraysse, P. Girard, M. Ramonda, and D. Chatain. Modeling and simulations of the behavior of glass particles in a rotating drum in heptane and water vapor atmospheres. *The European Physical Journal B*, 25(February) :217–222, 2002. [99](#)
- [17] L. Bocquet, E. Charlaix, S. Ciliberto, and J. Crassous. Moisture-induced ageing in granular media and the kinetics of capillary condensation. *Nature*, 396 :735, dec 1998. [99](#)
- [18] F. Restagno, L. Bocquet, T. Biben, and E. Charlaix. Thermally activated dynamics of capillary condensation. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 12 :419–424, 2000. [99](#)
- [19] L. Bocquet, E. Charlaix, and F. Restagno. Physics of humid granular media. *Comptes Rendus Physique*, 3(2) :207–215, 2002. [99](#)

Chapitre 4

CONFRONTATION DU MODÈLE AUX RÉSULTATS EXPÉRIMENTAUX

Sommaire

4.1	Forme générale de l'équation (3.30)	110
4.2	Influence de la contamination	111
4.2.1	Vieillessement du contact τ_{aging}	112
4.2.2	Taille des particules	113
4.2.3	Nature de la contamination	114
4.2.4	Influence de l'humidité lors de la conservation des plaques sur l'efficacité de retrait particulaire	116
4.3	Influence du spray	121
4.3.1	Comparaison de deux sprays de même modèle	121
4.3.2	Influence de t_s à l'échelle locale	123
4.3.3	Influence de Q_L et de Q_g	124
	Influence de Q_L sur V_d et D_d	125
	Influence de Q_g sur V_d et D_d	128
4.4	Influence de la physico-chimie	137
4.4.1	Impact du fluide	137
4.4.2	Influence de la concentration en eau dans la solution chimique	142
4.4.3	Surfaces hydrophobes	143
4.4.4	Surfaces texturées	147
4.5	Synthèse	150
4.5.1	Pertinence du modèle vis à vis de l'ensemble de nos données	150
	Influence de t_s	150
	Synthèse pour une contamination SiO_2 et un procédé de spray SC1	152
	Synthèse pour une contamination Si_3N_4 et un procédé de spray SC1	154
4.5.2	Comparaison modèle et données de la littérature	155
	Bibliographie	159

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux sont comparés avec le modèle proposé dans la section précédente. Ce dernier fait apparaître différents groupes de facteurs que nous avons pu faire varier. Dans une première partie de ce chapitre, nous allons donc confronter les résultats d'efficacité avec certains paramètres qui ne seront pas forcément adimensionnés et feront intervenir des unités avec des dimensions peu classiques. A la fin du chapitre, nous proposons une synthèse globale de même qu'une discussion sur les effets physico-chimiques du fluide et de la surface.

Ainsi, dans l'expression du modèle (Eq. (3.30)), les différents paramètres qui apparaissent sont les suivants :

- Le temps de vieillissement du contact (τ_{aging})
- La taille des particules à retirer (d_p)
- L'humidité relative HR à travers la valeur de la pression de vapeur P_v
- Les caractéristiques du spray (V_d, D_d) présentes dans le rapport $\frac{\langle V_d^3 D_d \rangle}{\langle D_d^3 \rangle}$
- Les caractéristiques du fluide ($\frac{We^2}{Re} \propto \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L}$)

Le modèle prédit l'ordre de la dépendance de l'efficacité par rapport aux différents facteurs cités précédemment. Une étude est alors effectuée sur chacun de ces paramètres afin de le vérifier.

4.1 Forme générale de l'équation (3.30)

Dans le chapitre précédent, nous avons pu observer que l'efficacité de retrait particulière est bien décrite par une loi semi-logarithmique. Deux régimes apparaissent : un premier où l'efficacité de retrait varie linéairement avec le temps d'action du spray et un second de saturation. Pour vérifier la validité de ces résultats, on reprend les données présentées sur la figure 4.1 pour un temps de vieillissement $\tau_{aging} = 336\text{h}$ et on compare le logarithme de $1 - (N_e/N_i)$ avec le t_s en interpolant les données par une équation du type :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \alpha t_s \quad (4.1)$$

On observe un excellent accord entre les données expérimentales et le modèle : outre les deux régimes limites déjà discuté, la forme donnée par l'équation (4.1) décrit parfaitement les données pour toute la plage de t_s sondée. La valeur du seul paramètre ajustable de ce fit : α sera utilisée pour comparer l'influence de deux facteurs : la nature de la contamination et l'humidité relative. Mentionnons pour finir un point important concernant la détermination de ce paramètre de fit. En effet, pour le déterminer nous excluons systématiquement les valeurs pour lesquelles N_e/N_i est très proche de 1. Pour ces valeurs, le logarithme de $1 - N_e/N_i$ varie fortement avec la valeur de N_e/N_i car $\lim(\ln(1 - N_e/N_i)) \rightarrow \infty$ lorsque $N_e/N_i \rightarrow 1$. Ces valeurs sont donc très sensibles

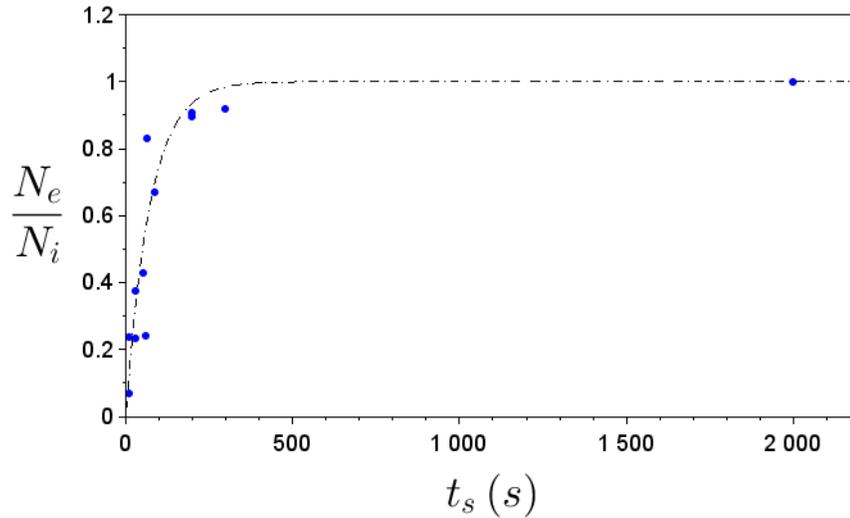


FIGURE 4.1 – Evolution de N_e/N_i en fonction de t_s dans le cas d’une contamination monodisperse de SiO_2 et d’un procédé de spray SC1, les données représentées sont les mêmes que celles de la figure 3.10 pour la valeur de $\tau_{aging} = 336\text{h}$. La ligne pointillée correspond au fit obtenu avec l’équation (4.1) avec $\alpha = 1,4 \cdot 10^{-2}\text{s}^{-1}$.

aux incertitudes expérimentales : par exemple pour le dernier point de la figure 4.1, N_e vaut 1376 particules pour un N_i de 1379. Cet écart de 3 particules est très faible et compris dans l’erreur de mesure de l’appareil, il peut aussi s’agir de défauts qui ne peuvent être retirés par le procédé de nettoyage (rayure par exemple). Cependant, pour une valeur aussi importante d’efficacité, ce faible écart donne une valeur de $-\ln(1 - N_e/N_i) = 6$ au lieu de tendre vers l’infini. Afin de déterminer les paramètres de fit, les valeurs de N_e/N_i supérieures à 0,9 ne seront pas prises en compte dans le cas des particules de SiO_2 ni celles supérieures à 0,6 pour les particules de Si_3N_4 . La nécessité de prendre une limite plus basse pour le Si_3N_4 s’explique par une plus faible efficacité maximale notamment lorsque l’humidité est réduite (section 4.2.4). Au vu de la forme des particules, plusieurs ponts capillaires d’eau peuvent se former avec la surface modifiant alors la force d’adhésion. Pour une humidité plus faible, le nombre de ponts entre la surface et la particule peut augmenter car ces derniers ne parviennent pas à se rejoindre et à ainsi former un seul pont. La possible pluralité des ponts capillaires n’est pas prise en compte dans l’équation (3.30). La limite à 0,6 pourrait néanmoins être appliquée au cas du SiO_2 mais elle décrit de manière moins précise la zone de passage entre la transition et la saturation.

4.2 Influence de la contamination

Nous allons tout d’abord étudier l’influence des paramètres liés à la contamination présents dans le modèle. Nous verrons donc en premier lieu l’impact du vieillissement τ_{aging} sur l’efficacité

du retrait particulaire. Les effets de la contamination : nature et taille seront ensuite analysés. Finalement, l'influence de l'humidité relative lors du stockage des surfaces sera évaluée.

4.2.1 Vieillessement du contact τ_{aging}

Intéressons-nous premièrement à l'influence du τ_{aging} . En effet, l'étude préliminaire de ce paramètre (section 3.3.1) nous a permis de mettre en évidence son importance sur l'efficacité de retrait particulaire notamment pour des temps de spray t_s faibles. Cependant, suite à la proposition du modèle, l'évolution de l'efficacité en fonction de $1/\ln(\tau_{aging})^2$ n'a pas encore été vérifiée. Cette étude est donc réalisée dans ce paragraphe pour des valeurs de τ_{aging} comprises entre 4 et 336h. Les données de la figure 3.10 sont alors tracées en fonction de $\frac{t_s}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans la figure 4.2.

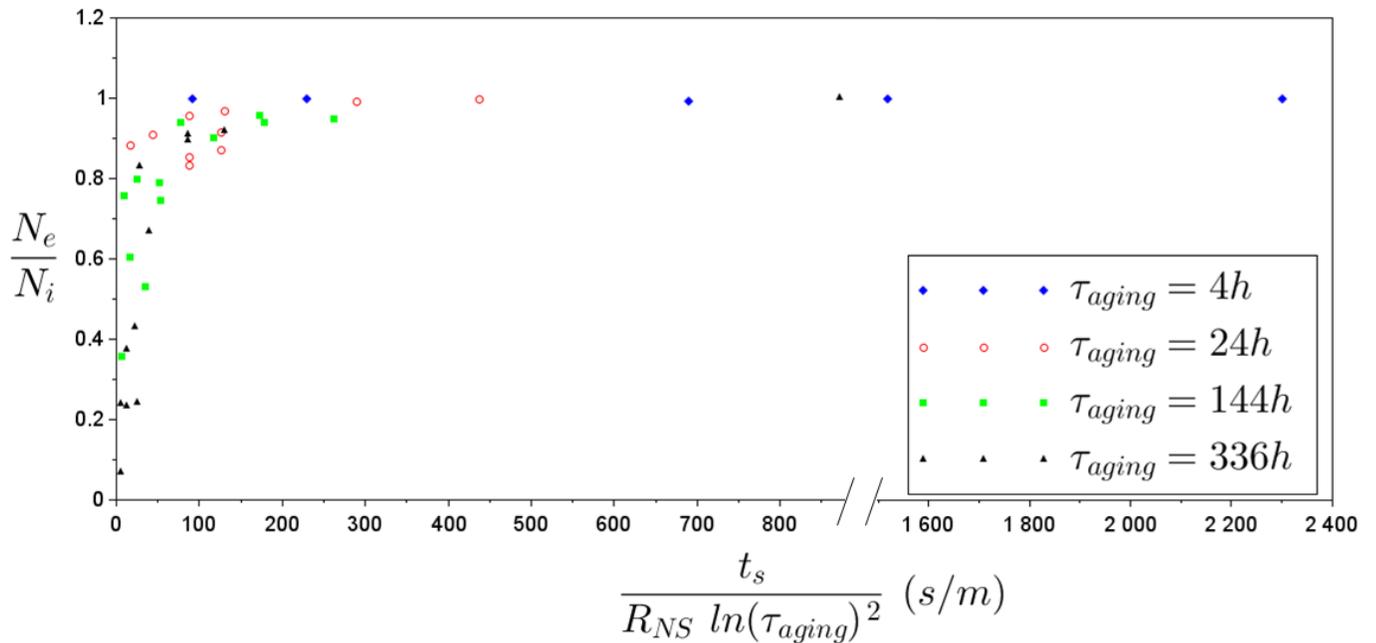


FIGURE 4.2 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans le cas d'une contamination monodisperse de SiO_2 et d'un procédé de spray SC1, les données représentées sont les mêmes que celles de la figure 3.10, $t_s \in [12 - 2000]$ s.

La dispersion dans la zone de transition est fortement réduite et la distinction entre les deux zones est toujours apparente. La dépendance de l'efficacité en $1/\ln(\tau_{aging})^2$ comme dans le cas des milieux granulaires est bien vérifiée.

Ce résultat est extrêmement important pour l'industrie de la microélectronique et pour toutes les industries mettant en jeu des texturations de surface. En effet, il suggère que le nettoyage de particules sur surface hydrophile sera d'autant plus efficace plus celui-ci sera réalisé rapidement après une contamination intempestive.

4.2.2 Taille des particules

Afin d'étudier l'influence de la contamination et plus particulièrement celle de la taille des particules, une solution polydisperse de Si_3N_4 peut être utilisée en contamination intentionnelle. Le modèle proposé indique une dépendance de l'efficacité selon $N_e/N_i \sim d_p^2$ dans la limite des faibles valeurs de N_e/N_i . La taille des particules de Si_3N_4 d_p est comprise entre 30nm et 200nm selon le fournisseur. On rappelle ici, qu'il existe une erreur de mesure entre les tailles mesurées par le spectromètre laser et la taille réelle des particules (exposé dans la section 2.2.4) du fait de la non sphéricité des particules et de leur indice optique différent de celui des billes de polystyrène utilisées pour la calibration de l'équipement.

Si l'influence de d_p est négligée, comme sur la figure 4.3a, on observe que pour une même valeur de $\frac{t_s}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$, l'efficacité N_e/N_i est très dispersée. Par exemple, pour une valeur de $\frac{t_s}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2} \approx 54\text{s/m}$, les valeurs de N_e/N_i sont comprises entre 0,15 et 1.

En traçant l'évolution de N_e/N_i pour des conditions de spray SC1 à la position P2 tel que $t_s = 90\text{s}$, $\tau_{aging} = 144\text{h}$ et $Q_g = 35\text{L/min}$, on observe que celle-ci est directement liée à d_p (en insert dans la figure 4.3b). En effet, lorsque d_p augmente, l'efficacité de retrait devient plus importante, elle passe de 0,15 pour des particules de tailles $d_p = 35\text{nm}$ à 1 pour des particules de tailles $d_p = 190\text{nm}$.

En considérant l'équation du modèle et en traçant N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$, on remarque de nouveau, sur la figure 4.3b, l'apparition de deux zones : la première de transition (jusqu'à une valeur de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2} \approx 2.10^{-12}\text{m.s}$) où l'efficacité croît et la seconde de saturation où celle-ci est maximale. Dans cette figure, un fit apparaît en pointillé, l'équation (4.1) est modifiée de la manière suivante :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \alpha' \frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2} \quad (4.2)$$

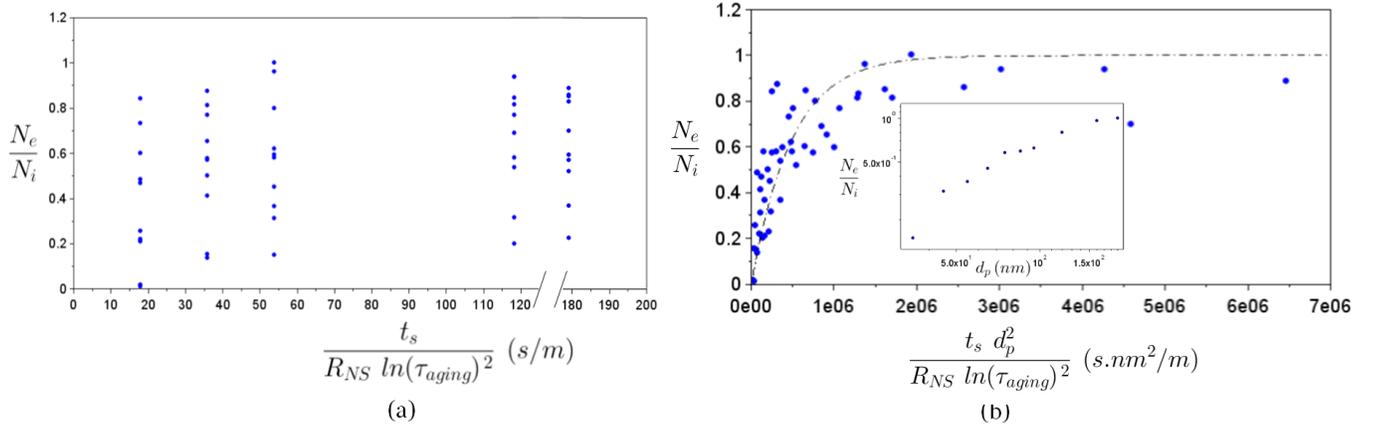


FIGURE 4.3 – Evolution de N_e/N_i dans le cas d'une contamination polydisperse de Si_3N_4 et d'un procédé de spray SC1, les mêmes données sont représentées :

a) En fonction de $\frac{t_s}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$.

b) En fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$, la ligne pointillée provient du fit de l'équation (4.2) avec $\alpha' = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$. Pour des raisons de résolutions numériques, la valeur de d_p a été conservée en nm pour exprimer α' .

En insert dans cette figure, N_e/N_i en fonction de d_p pour $t_s = 90\text{s}$, $\tau_{aging} = 144\text{h}$ et $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$.

Plus d_p est faible, plus le temps t_s nécessaire doit être important pour obtenir une efficacité de retrait particulaire identique. En effet, l'allongement de t_s permet d'accroître la probabilité qu'une particule soit touchée par une zone proche du centre de la goutte. Une dépendance en d_p^2 du mécanisme de détachement des particules est ainsi confirmée.

4.2.3 Nature de la contamination

En prenant en compte de la même manière d_p mais cette fois-ci avec deux natures de contamination distinctes : SiO_2 et Si_3N_4 , on obtient la figure 4.4.

Dans les deux cas, on constate la présence d'une zone de transition suivie d'une zone de saturation. Cependant, la saturation ne survient pas pour la même valeur de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ pour les deux contaminations. Dans le cas du SiO_2 , elle est de l'ordre de $8 \cdot 10^5 \text{s} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ tandis qu'elle est de $2 \cdot 10^6 \text{s} \cdot \text{nm}^2 \cdot \text{m}^{-1}$ pour le Si_3N_4 . La zone d'efficacité maximale est donc atteinte plus rapidement avec la contamination SiO_2 qu'avec la contamination Si_3N_4 . Cette différence implique par ailleurs une variation de la pente dans la zone de transition. En effet, pour le SiO_2 la pente est plus raide que pour le Si_3N_4 .

Pour les mêmes conditions de conservation des plaques, $\alpha'_{\text{SiO}_2} = 7,05 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ et $\alpha'_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, le rapport de ces deux α' provenant de l'équation (4.2) est de 3,5. Cet écart

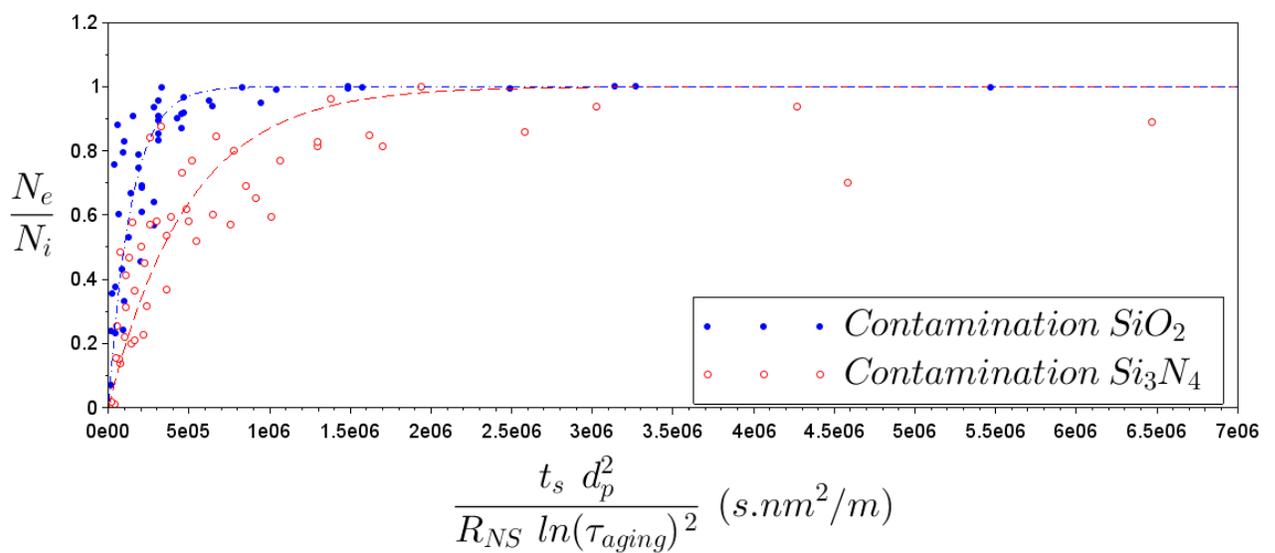


FIGURE 4.4 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans le cas d'une contamination polydisperse de Si_3N_4 et d'une contamination monodisperse en SiO_2 et d'un procédé de spray SC1. Les lignes pointillées correspondent aux fits obtenus (Eq. (4.2)) pour les deux contaminations avec $\alpha'_{\text{SiO}_2} = 7,05 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ et $\alpha'_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{ m.s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$.

peut s'expliquer par une différence au niveau de la force d'adhésion des deux types de particules. Dans le cas des particules de SiO_2 qui sont sphériques, il y a probablement un unique pont capillaire entre la particule et la surface comme supposé dans l'expression de la force d'adhésion de l'équation (3.18). Cela devient beaucoup plus discutable vu la forme des particules de Si_3N_4 . De plus, dans le cas des particules de SiO_2 , le contact formé entre les particules et la surface est un contact $\text{SiO}_2/\text{eau}/\text{SiO}_2$ tandis qu'il s'agit d'un contact $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{eau}/\text{SiO}_2$ dans le cas des particules de nitrure. Cette dissimilitude va modifier la force capillaire à travers une variation des angles de contact. En effet, selon [1] et [2], l'angle de contact de l'eau sur une surface de Si_3N_4 est de 3° tandis qu'il est compris entre 10° et 50° dans le cas d'une surface de SiO_2 . Un angle de contact plus important réduisant la force capillaire selon l'équation (1.9), les particules de SiO_2 sont donc bien censées être retirées plus facilement de la surface que celles de Si_3N_4 .

La différence de pente dans la zone de transition entre les deux contaminations peut donc s'expliquer par une variation de F_{adh} pour des particules de même taille mais de natures distinctes induite par une dissymétrie du pont capillaire.

4.2.4 Influence de l'humidité lors de la conservation des plaques sur l'efficacité de retrait particulaire

Le modèle proposé suggère que la teneur en humidité de l'atmosphère dans laquelle les plaques sont stockées en attendant le nettoyage est importante. Comme expliqué dans la section 2.5.3, cette dernière peut être contrôlée et modifiée. D'après notre modèle, l'efficacité de retrait particulaire varie comme $\left[\ln\left(\frac{P_{sat}}{P_v}\right)\right]^2$. Le fit de l'équation (4.2) est utilisé de la même manière que précédemment avec, cette fois-ci, comme unique variable l'humidité relative lors de la conservation des plaques. En effet, $HR = \frac{P_v}{P_{sat}}$, on a donc, pour deux conditions de stockage différentes :

$$\begin{aligned} \left(\frac{N_e}{N_i}\right)_{HR_1} &\sim -\ln(HR_1)^2 \\ \left(\frac{N_e}{N_i}\right)_{HR_2} &\sim -\ln(HR_2)^2 \\ \left(\frac{N_e}{N_i}\right)_{HR_2} / \left(\frac{N_e}{N_i}\right)_{HR_1} &\sim \left[\frac{\ln(HR_2)}{\ln(HR_1)}\right]^2 \end{aligned} \quad (4.3)$$

Ce rapport des efficacités correspond au rapport des coefficients α' de la manière suivante :

$$\frac{\alpha'_{HR_2}}{\alpha'_{HR_1}} = \left[\frac{\ln(HR_2)}{\ln(HR_1)}\right]^2 \quad (4.4)$$

On cherche maintenant à vérifier l'équation (4.4) pour les deux types de contamination. Dans les deux cas, HR_1 correspond aux conditions de conservation des FOUP dans l'environnement de la salle blanche, soit un taux d'humidité relative de 40%. En ce qui concerne HR_2 , deux conditions distinctes sont utilisées en fonction de la contamination :

1. **SiO₂** : Après la contamination, les plaques sont stockées dans un FOUP et placées dans une armoire sous azote, soit 7 ou 14 jours, afin de réduire l'humidité relative. Cette dernière ne peut être connue précisément, car l'humidité relative à l'intérieur du FOUP n'est pas suivie lors de l'expérience. Toutefois, une analyse préliminaire montre que l'humidité relative au niveau des plaques descend aux alentours de 25% après 24 heures de stockage. On peut donc supposer que $HR_2 \in [15 - 20]\%$ après 7 ou 14 jours de stockage en armoire azote.
2. **Si₃N₄** : Après la contamination, les plaques sont passées sur un équipement APR (présenté en 2.5.3) puis conservées de la même manière dans une armoire sous azote durant 7 ou 14 jours. De même, la valeur de HR_2 est supposée comprise entre 15 et 20%.

Contamination SiO₂

Les résultats expérimentaux, correspondant aux deux humidités relatives pour une contamination en SiO₂, présentés sur la figure 4.5 sont interpolés par le fit expérimental (ligne pointillée) provenant de l'équation (4.2).

L'augmentation de l'humidité relative nuit clairement à l'efficacité du retrait particulaire. D'une part, lorsque l'humidité relative est plus forte (HR_1), l'efficacité maximale est atteinte pour une valeur de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ plus grande. D'autre part, pour une humidité relative plus faible (HR_2), l'efficacité de retrait est toujours supérieure à celle obtenue pour les plaques HR_1 , quelque soit $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$.

Concernant le fit expérimental, à partir des valeurs de $\alpha'_{HR_1} = 7,05 \cdot 10^{-6} \text{m.s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ et $\alpha'_{HR_2} = 3,43 \cdot 10^{-5} \text{m.s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, il est possible de remonter à la valeur théorique de HR_2 en considérant $HR_1 = 40\%$. On trouve ainsi une valeur de HR_2 de 13%. Cette valeur est légèrement plus faible que celle estimée précédemment mais reste possible au vu des conditions expérimentales. Néanmoins, en traçant les données de la figure 4.5 en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS}} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$ sur la figure 4.6, les valeurs expérimentales pour HR_1 et HR_2 se superposent. Cette constatation ainsi que le bon ordre de grandeur de HR_2 valident la prédiction du modèle concernant l'influence de l'humidité.

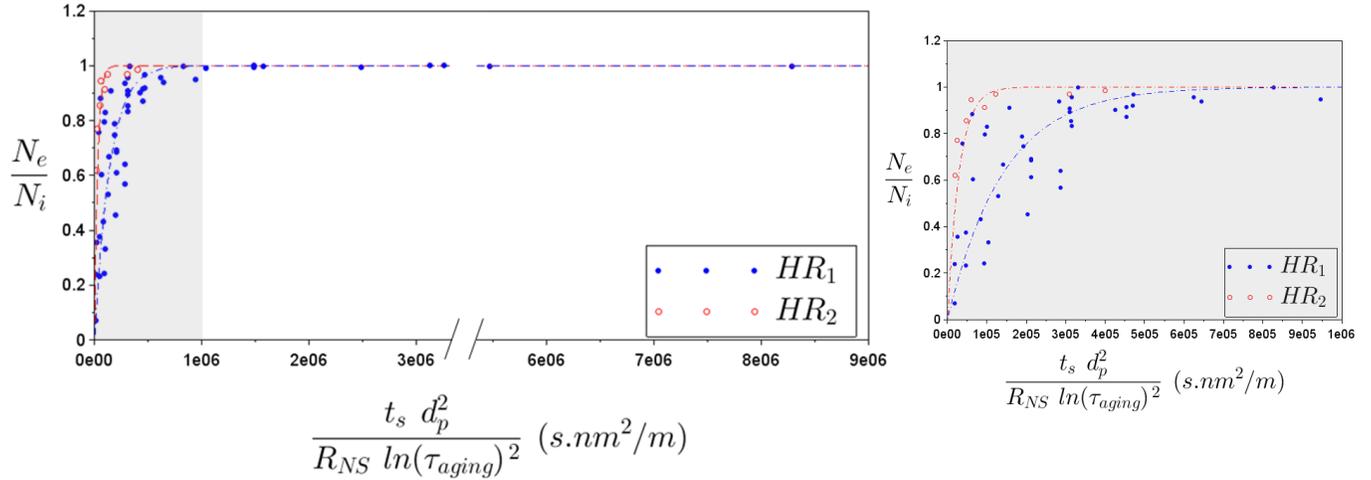


FIGURE 4.5 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans le cas d’une contamination monodisperse de SiO_2 et d’un procédé de spray SC1 pour deux humidités relatives différentes $HR_1 > HR_2, \tau_{aging} \in [4 - 343]\text{h}$ et $t_s = [12 - 2000]\text{s}$. Les lignes pointillées proviennent de l’équation (4.2) avec $\alpha'_{HR_1} = 7,05.10^{-6}\text{m.s}^{-1}.\text{nm}^{-2}$ et $\alpha'_{HR_2} = 3,43.10^{-5}\text{m.s}^{-1}.\text{nm}^{-2}$. La figure de droite correspond à un zoom de la partie grisée de la figure de gauche.

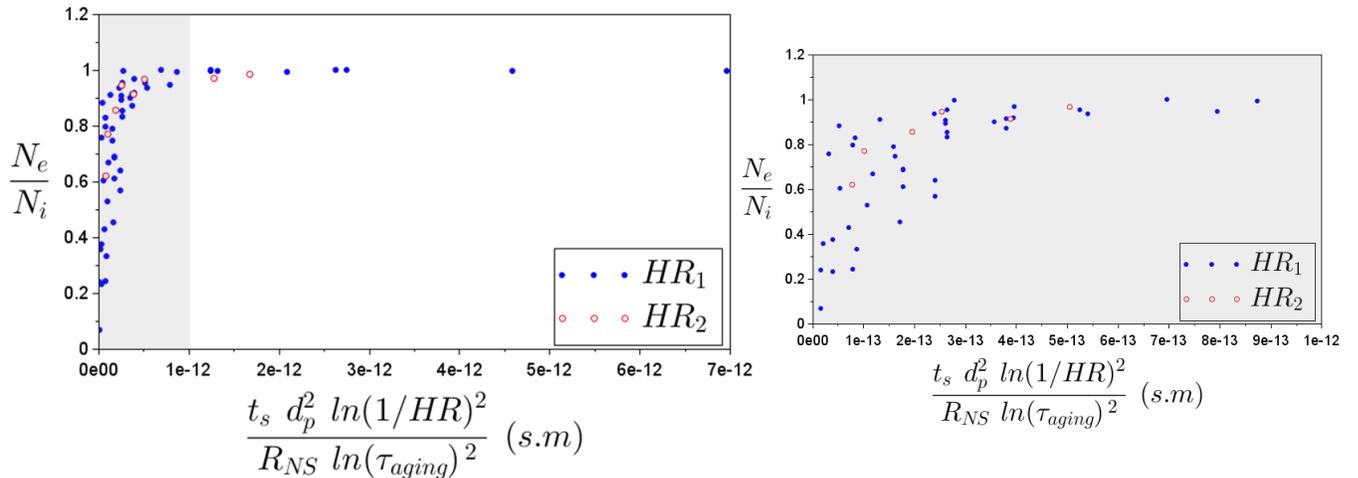


FIGURE 4.6 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS}} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$ dans le cas d’une contamination monodisperse de SiO_2 et d’un procédé de spray SC1 pour deux humidités relatives différentes $HR_1 = 40\% > HR_2 = 13\%$, les données représentées sont celles de la figure 4.5. La figure de droite correspond à un zoom de la partie grisée de la figure de gauche.

Contamination Si_3N_4

Les résultats expérimentaux pour les deux humidités relatives HR_1 et HR_2 pour une contamination en Si_3N_4 ainsi que le fit (ligne pointillée) correspondant à l'équation (4.2) sont exposés sur la figure 4.7. L'écart d'efficacité dans le cas des humidités relatives différentes semble moins marqué, conséquence d'une plus grande dispersion des résultats dans le cas du Si_3N_4 que dans celui du SiO_2 . Cette dispersion peut s'expliquer par :

- Une approximation sur la taille des particules (cf section 2.2.4).
- La non sphéricité des particules qui entraîne la possibilité de ponts capillaires multiples.

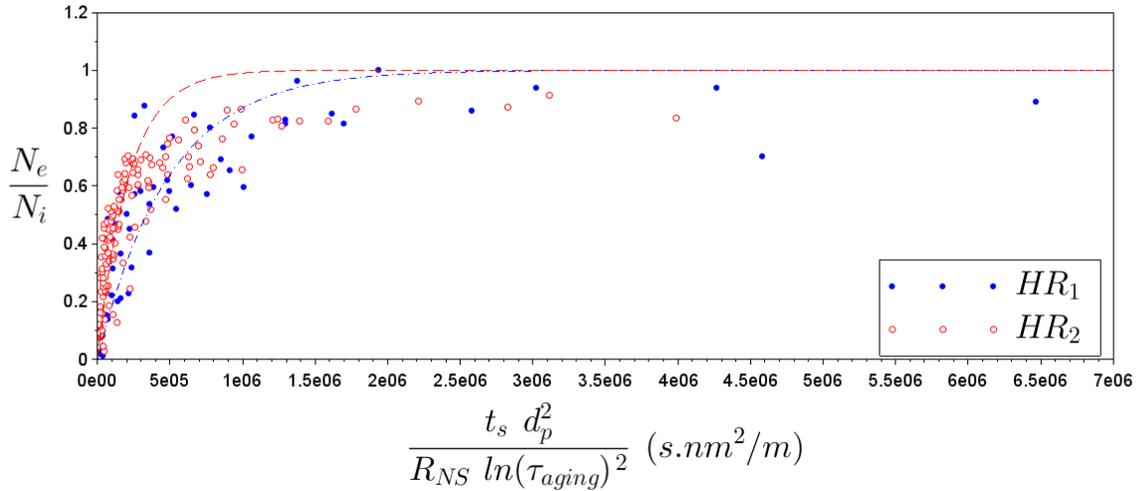


FIGURE 4.7 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans le cas d'une contamination polydisperse de Si_3N_4 ($d_p \in [30 - 200]$ nm) et d'un procédé de spray SC1 pour deux humidités relatives différentes $HR_1 > HR_2$, $\tau_{aging} \in [144 - 336]$ h et $t_s = [12 - 300]$ s. Les lignes pointillées proviennent de l'équation (4.2) avec $\alpha'_{HR_1} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ et celle de $\alpha'_{HR_2} = 4,61 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$.

Néanmoins, si la même comparaison des $\alpha'_{\text{Si}_3\text{N}_4}$ est réalisée, avec ici, la valeur de $\alpha'_{HR_1} = 2,04 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$ et celle de $\alpha'_{HR_2} = 4,61 \cdot 10^{-6} \text{m} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{nm}^{-2}$, l'humidité relative HR_2 déterminée est de 25%. Cette valeur est supérieure à celle attendue compte tenu du résultat obtenu pour la contamination SiO_2 . Une hypothèse de ce phénomène peut provenir du nombre de ponts capillaires entre les particules et la surface augmentant ainsi l'effet de l'humidité. Cependant, cette valeur d'humidité relative (25%) possède le bon ordre de grandeur. De plus, si l'efficacité est tracée cette fois-ci en fonction de $\frac{t_s d_p^2}{R_{NS}} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$ (figure 4.8), une réduction de la dispersion est bien observée. Des points expérimentaux (croix noires sur la figure 4.8) présentent une efficacité plus faible que

prévue. Ces données correspondent toutes à la même plaque pour différentes tailles de particules d_p et pour un $\tau_{aging} = 171\text{h}$, $t_s = 198\text{s}$ et pour l'humidité HR_2 .

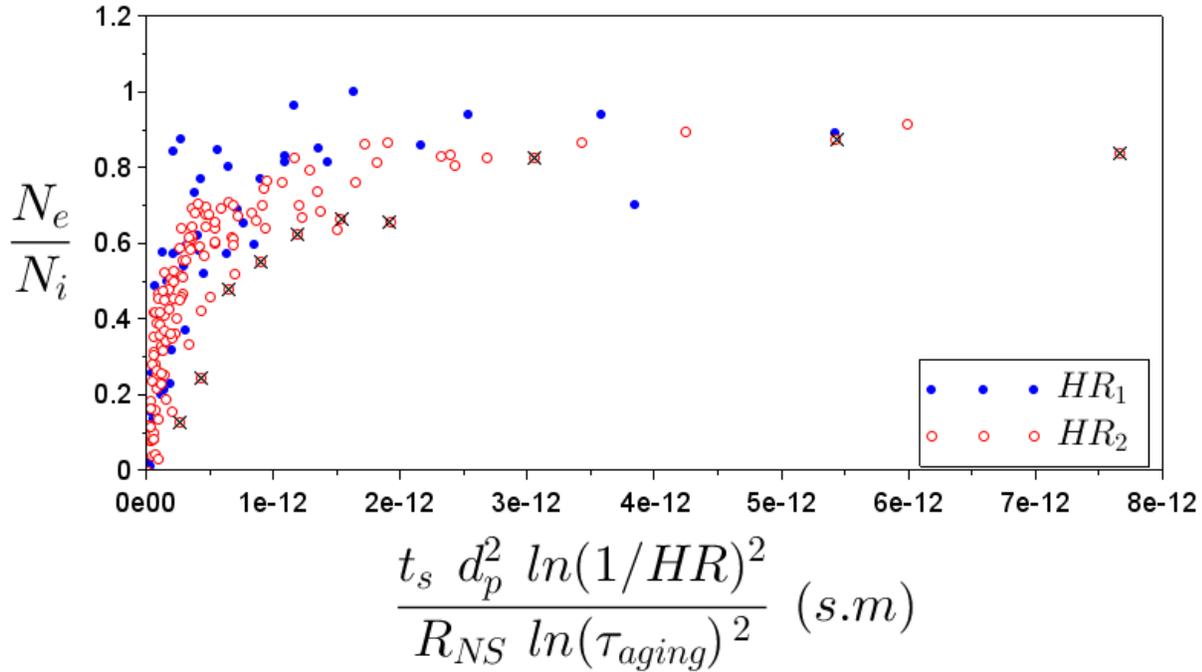


FIGURE 4.8 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2 \ln(1/HR)^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2}$ dans le cas d'une contamination polydisperse de Si_3N_4 et d'un procédé de spray SC1 pour deux humidités relatives différentes $HR_1 = 40\% > HR_2 = 25\%$, les données représentées sont celles de la figure 4.7.

La présence d'une plus forte humidité lors du stockage des plaques avant l'application du spray augmente la force d'adhésion des particules sur la surface et réduit donc l'efficacité de retrait pour les mêmes conditions de procédé.

L'influence de l'humidité sur l'efficacité évolue bien selon $\left[\ln \left(\frac{P_{sat}}{P_v} \right) \right]^2$ comme proposé par le modèle exposé précédemment.

La validation expérimentale apportée dans cette thèse concernant l'influence de l'humidité nous semble également un résultat important. Si une contamination intempestive avec des particules sur une surface hydrophile a lieu lors d'une étape de fabrication et que, pour des contraintes de production, le nettoyage ne peut être effectué rapidement (afin d'avoir un τ_{aging} faible), alors, en conservant les surfaces en atmosphère sèche, on limite fortement l'adhésion en empêchant la nucléation de ponts capillaires d'eau. Cela suggère aussi que le modèle proposé est préférentiellement valide pour des surfaces hydrophiles. Nous verrons à la fin de ce chapitre que les résultats préliminaires d'efficacité obtenus sur des surfaces hydrophobes sont très différents.

4.3 Influence du spray

Les évolutions prédites par le modèle concernant les paramètres liés à la contamination ont été validées. Nous allons maintenant nous concentrer sur l'influence des paramètres du spray. Pour cela nous allons étudier l'influence des caractéristiques des gouttes impactantes et du temps de spray noté t_s comme cela a déjà été réalisé dans la section 3.2 mais cette fois-ci à l'échelle locale, c'est-à-dire en fonction du rayon de la plaque r_w . Pour ce faire, les caractéristiques à l'échelle locale des gouttes d'un spray généré par une buse donnée ont été sondées. Puis, les données recueillies sont corrélées à celles de l'efficacité mesurée à l'échelle locale. Ces deux études n'ont cependant pas pu être menées en utilisant la même buse génératrice. Celle employée sur l'équipement industriel à STMicroelectronics (buse A) ne peut être externalisée pour des raisons de propreté. Pour caractériser le spray avec les équipements du laboratoire LEGI, nous avons donc utilisé une deuxième buse d'un modèle identique (buse C).

Suite à ces analyses, les influences des débits liquide Q_L et gaz Q_g sur la vitesse V_d et le diamètre des gouttes D_d seront décrits. Enfin, nous présenterons l'impact de Q_g sur l'efficacité du retrait particulaire.

4.3.1 Comparaison de deux sprays de même modèle

Dans le but d'étudier les caractéristiques des gouttes, un injecteur a été analysé grâce aux dispositifs présents au LEGI. Cependant, même si la buse générant le spray analysé, buse C, est bien du même modèle que celle générant le spray utilisé lors des expériences de retrait particulaire, buse A, ces buses ne sont pas identiques. Comme la buse A, montée sur l'équipement industriel, ne peut pas être ôtée, nous avons commencé par regarder si les mesures d'efficacité sont dépendantes de la buse utilisée. Pour cela l'efficacité de retrait entre une buse A (celle utilisée jusqu'alors pour toutes les expériences) et une buse B du même modèle, également disponible à STMicroelectronics, et installée sur le même équipement sont comparées. Les distributions de tailles et de vitesses

des gouttes seront quant à elles réalisées au LEGI sur une buse C. Dans la suite et par souci de simplification on appellera Spray A (respectivement B et C), le spray généré par la buse A (respectivement B et C).

Sur la figure 4.9a, l'efficacité du retrait particulaire est représentée pour le Spray A (trait plein) et pour le Spray B (ligne pointillée) en fonction du rayon de la plaque. Pour les deux sprays, la largeur de la zone de retrait est similaire. Toutefois, on remarque une nuance au niveau du centre du spray et donc de la zone de retrait maximal. En effet, pour le Spray A, une "double bosse" est visible avec une chute de l'efficacité pour une valeur de $r_w = 66,3\text{mm}$. Cette diminution d'efficacité est absente dans le cas du Spray B. Cet écart est encore plus flagrant lors des tests effectués avec une contamination Si_3N_4 (figure 4.9b).

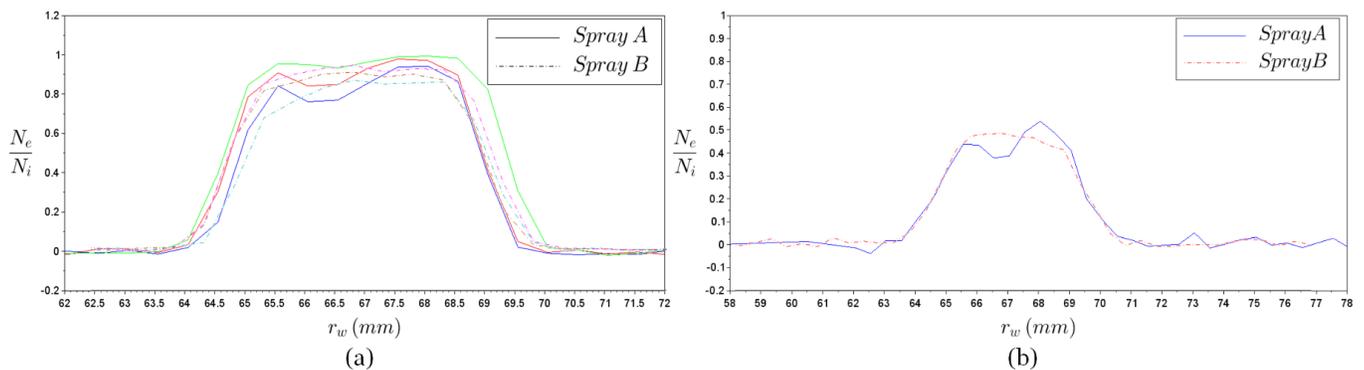


FIGURE 4.9 – Evolution de N_e/N_i le long de la plaque pour un procédé de spray SC1 avec $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ pour les sprays A (trait plein) et B (ligne pointillée), les positions utilisées pour les deux sprays étant différentes, les points ont été artificiellement décalés afin que leur centre de la distribution coïncide

- a) Contamination SiO_2
- b) Contamination Si_3N_4 .

Au premier ordre, cette étude montre que deux sprays différents mais du même modèle donnent des résultats d'efficacité similaires.

Cependant, la "double bosse" observée sur les mesures d'efficacité locales effectuées avec le Spray A relève d'un comportement propre à ce dernier et non d'une caractéristique de ce modèle. Cette signature ne sera donc pas prise en compte par la suite. On peut aussi en conclure que l'analyse des caractéristiques des gouttes effectuée avec le Spray C possèdera des incertitudes au niveau des valeurs absolues des vitesses et des tailles de gouttes récupérées.

4.3.2 Influence de t_s à l'échelle locale

Nous pouvons maintenant discuter l'influence de t_s à l'échelle locale sans tenir compte de cet effet de "double bosse". Dans la section 3.2, il est expliqué qu'une augmentation de t_s entraîne une augmentation de l'efficacité globale. Dans cette partie, nous allons nous concentrer sur la manière dont évolue N_e/N_i à l'échelle locale en fonction de t_s . Pour cela, le même procédé de spray SC1 est effectué au même instant sur des plaques ayant le même historique de conservation et de contamination. Un seul paramètre diffère : t_s . Ce temps varie entre 12s et 300s sur la figure 4.10a).

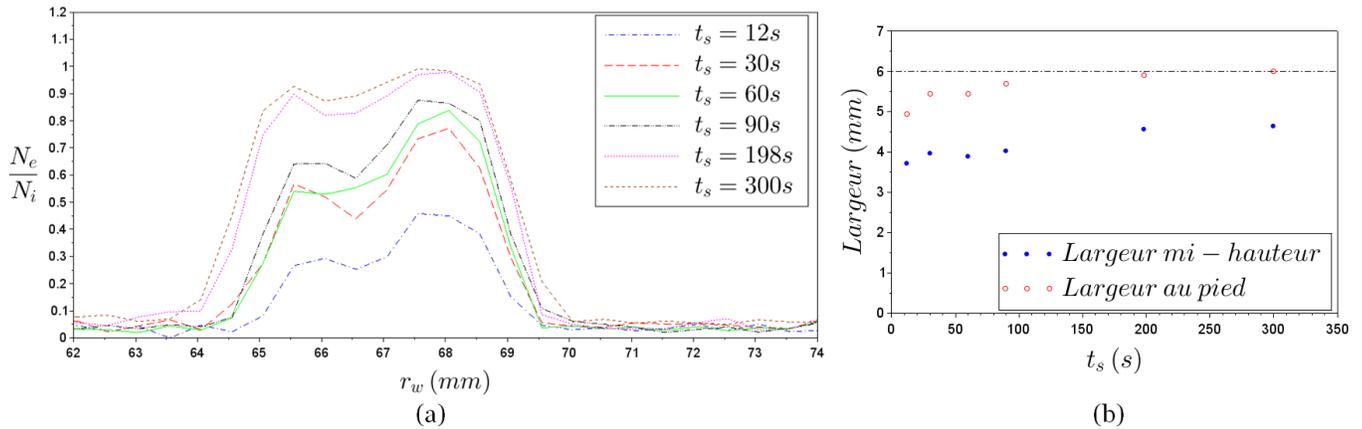


FIGURE 4.10 – a) Evolution du retrait particulaire le long de la plaque lors du procédé SC1 pour t_s variable, $Q_g = 35L/min$, $Q_L = 100mL/min$ et $\tau_{aging} = 6$ jours. b) Evolution de la largeur de la zone de retrait à mi-hauteur et au pied de la courbe d'efficacité en fonction de t_s lors du procédé SC1 pour $Q_g = 35L/min$, $Q_L = 100mL/min$ et $\tau_{aging} = 6$ jours.

Plus t_s est long plus l'efficacité maximale atteinte est importante tout comme l'efficacité en chaque point de r_w . Une autre observation est l'élargissement de la zone de retrait particulaire. Sur la figure 4.10b), la largeur de la zone pour une efficacité de $(N_e/N_i)_{max}/2$ est tracée en fonction de t_s pour un τ_{aging} de 6jours. On remarque que la largeur concernée passe de 3,7mm lorsque $t_s = 12s$ à 4,7mm pour $t_s = 300s$ lorsque $\tau_{aging} = 6$ jours. De plus, l'augmentation de cette largeur est linéaire pour des temps de spray t_s compris entre 12s et 300s pour un τ_{aging} de 6jours. Cependant, cette valeur reste éloignée de la valeur de D_c estimée à 6mm. Pour se rapprocher de cette valeur, il faut plutôt observer l'évolution de la largeur en pied de la distribution d'efficacité. Dans ce cas, une valeur limite proche de 6mm est bien obtenue pour des temps de spray de l'ordre de 200s.

L'élargissement de la zone de retrait avec l'allongement de t_s est dû à la distribution du flux de gouttes f . Dans la largeur du cône, f n'est pas constant, le nombre de gouttes par seconde est plus important au centre que sur le bord du cône. Lorsque t_s croît, le nombre de gouttes impactant la zone située sur le bord du cône du spray augmente aussi ce qui accroît les probabilités que la

particule soit touchée par une goutte dans les bonnes conditions ($R_{dp} < r^*$). Le même phénomène explique l'augmentation de l'efficacité sur toute la zone du cône.

Avec l'allongement de t_s , deux phénomènes apparaissent à l'échelle locale :

- N_e/N_i croît sur toute la zone de retrait particulaire.
- La largeur de la zone d'efficacité à mi-hauteur croît linéairement avec le temps de spray jusqu'à une valeur de saturation (environ 6mm).

Ces deux phénomènes sont vraisemblablement liés à l'inhomogénéité spatiale du flux de gouttes. L'élargissement de la zone est dû à sa faible valeur sur les bords du cône qui, pour des t_s courts, ne permet pas de retrait particulaire. L'augmentation de N_e/N_i sur toute la zone de retrait est liée au nombre d'impact de gouttes plus élevé pour des t_s plus longs, permettant ainsi d'accroître les probabilités qu'une particule soit touchée dans la zone permettant le retrait ($R_{dp} < r^*$).

4.3.3 Influence de Q_L et de Q_g

Les résultats présentés auparavant ont tous été réalisés avec des conditions de spray identiques, à savoir : $Q_g = 35\text{L/min}$, $Q_L = 100\text{mL/min}$ et pour une distance entre la sortie du spray et la surface dans l'équipement industriel de $h_{NS} = 6\text{mm}$. Dans cette partie, l'influence de Q_g et Q_L sur V_d et D_d ainsi que sur N_e/N_i est évalué. L'analyse est effectuée le long d'un diamètre du cône de goutte à une distance de 1cm de la sortie de l'injecteur comme représenté sur la figure 4.11. Pour chaque position r_{spray} et débits Q_L et Q_g , le nombre de gouttes analysées est supérieur à 2000.

On rappelle ici que les notations V_d et D_d correspondent aux caractéristiques d'une goutte unique. Lors de l'étude du spray, la sonde est positionnée à une valeur donnée de r_{spray} et collecte un grand nombre de gouttes au cours du temps. On note $\langle V_d \rangle$ et $\langle D_d \rangle$ les moyennes des vitesses et des tailles de gouttes mesurées au cours du temps. La valeur de $\langle D_d \rangle$ donnée par le PDI est une moyenne arithmétique calculée selon l'équation (4.5).

$$\langle D_d \rangle = \frac{\sum_{i=0} N_{d_i} D_{d_i}}{\sum_{i=0} N_{d_i}} \quad (4.5)$$

Par ailleurs, l'équation (3.30) est déterminée dans le chapitre 3 en effectuant une moyenne de l'efficacité de retrait particulaire sur la surface balayée par le spray ($2\pi R_{NS} D_c$). Afin de pouvoir effectuer des comparaisons à l'échelle locale et à l'échelle globale, deux types de moyennes sont réalisées. Une première moyenne à l'échelle de la sonde qui donnera les caractéristiques

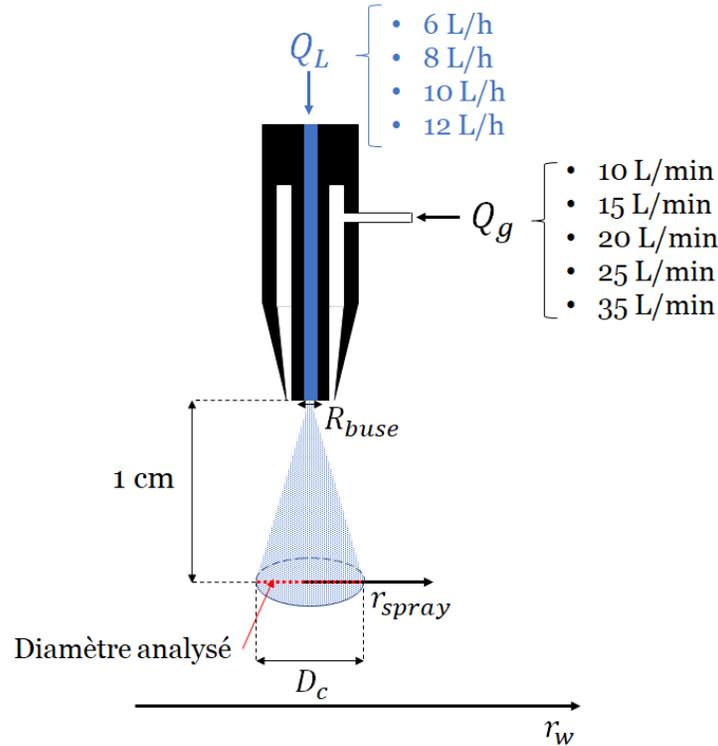


FIGURE 4.11 – Schéma des conditions d'analyse du spray par les dispositifs expérimentaux du LEGI.

$\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ pour chaque r_{spray} afin de comparer les **efficacités de retrait locales**. Une seconde moyenne sur la zone $r_{spray} \in [-3; 3]$ sera effectuée lorsque l'**efficacité de retrait globale** (cf section 2.2.4) sera corrélée aux caractéristiques des gouttes. En effet, cette zone correspond à la région où les vitesses sont maximales et où la densité de gouttes est la plus importante. Ces moyennes seront notées $\langle V_d \rangle_{pic}$ et $\langle D_d \rangle_{pic}$. Pour le calcul de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ présent dans le modèle, les valeurs de $V_d^3 \frac{D_d}{2}$ et de $(\frac{D_d}{2})^3$ seront calculées pour chaque goutte puis une moyenne sur la zone $r_{spray} \in [-3; 3]$ sera effectuée pour obtenir $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle_{pic}$, il en sera de même pour la détermination de $\langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle_{pic}$.

Influence de Q_L sur V_d et D_d

L'influence de Q_L sur V_d et D_d peut s'étudier grâce aux dispositifs expérimentaux du LEGI présentés dans la section 2.4. Pour des raisons de production, Q_L n'a pu être modifié sur l'équipement industriel de STMicroelectronics. Ainsi, bien que nous ayons obtenus des données montrant comment les caractéristiques du spray évoluent avec Q_L , celles-ci ne pourront être corrélées avec l'efficacité particulière. Cependant, nous pensons que cette étude a, elle aussi, un intérêt industriel. En effet, en production, les seules variables permettant de moduler les caractéristiques du spray nettoyant sont Q_g et Q_L pour un modèle de spray fixé. Nous cherchons donc si les paramètres

ditions "du spray" rentrant dans l'équation (3.30) ne peuvent pas être réécrites de façon empirique en utilisant les grandeurs contrôlables, à savoir Q_g et Q_L .

La vitesse des gouttes V_d

Le débit liquide varie entre 6L/h (ce qui correspond à 100mL/min et donc au Q_L utilisé dans le cas industriel) et 12L/h, ne prenant qu'une seule valeur au cours d'une même mesure. La vitesse moyenne $\langle V_d \rangle$ des gouttes ainsi que l'écart-type sur ces valeurs sont récupérés par le PDI. Sur la figure 4.12, l'analyse de la vitesse s'effectue le long d'un diamètre du cône de spray à $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ pour quatre valeurs de Q_L différentes.

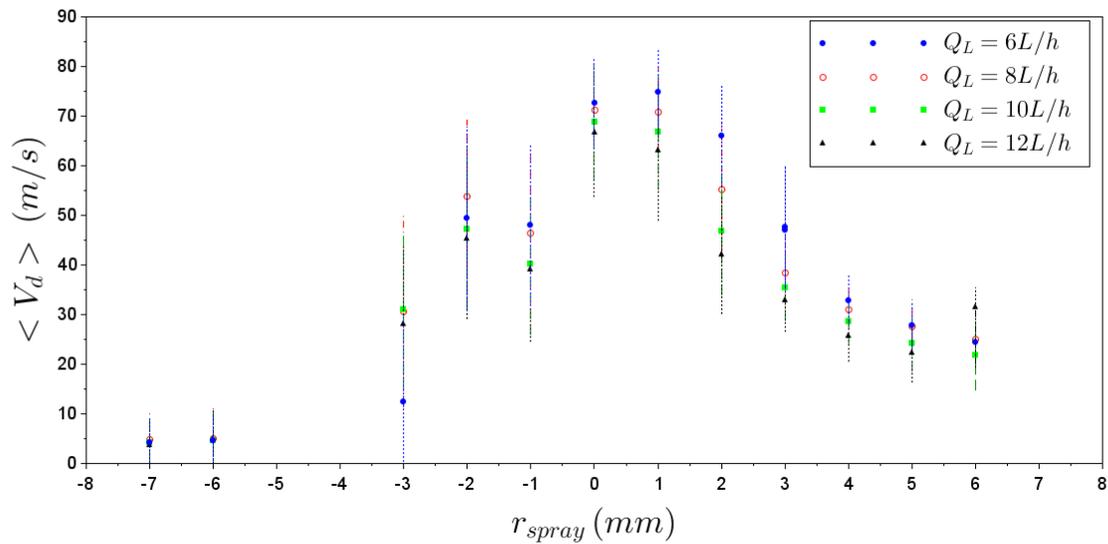


FIGURE 4.12 – Evolution de $\langle V_d \rangle$ le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_L à $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$.

Sur cette figure, à Q_L constant, le profil de $\langle V_d \rangle$ est symétrique par rapport au centre du cône. Par ailleurs, plus la mesure est faite proche du centre du cône plus $\langle V_d \rangle$ augmente. Cette tendance s'observe pour toutes les valeurs de Q_L . L'écart au niveau des $\langle V_d \rangle$ pour les différents Q_L est faible : l'écart-type maximal est de 8,1m/s, pour $r_{\text{spray}} = 2\text{mm}$ et pour une valeur moyenne de $\langle V_d \rangle$ de 52,5m/s. L'écart-type à la position centrale est quant à lui de 2,1m/s pour une valeur moyenne $\langle V_d \rangle = 69,7\text{m/s}$. En traçant l'évolution de $\langle V_d \rangle$ en fonction de Q_L à la position centrale, on obtient un profil relativement plat (figure 4.13a). De même, sur la figure 4.13b, les vitesses maximales atteintes par les gouttes (V_d^{max}) relevées le long d'un diamètre du cône de spray sont très similaires pour les différentes valeurs de Q_L .

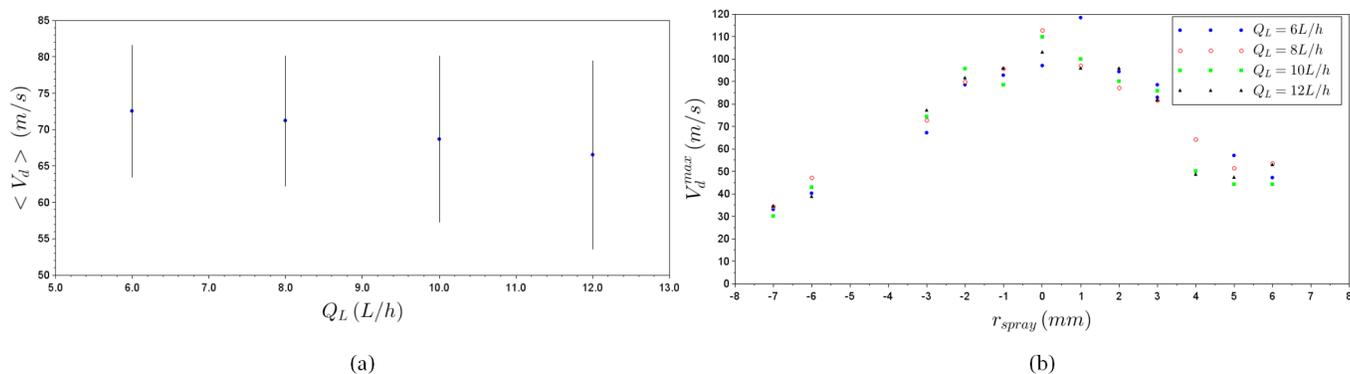


FIGURE 4.13 – a) Evolution de $\langle V_d \rangle$ en fonction de Q_L à $Q_g = 35$ L/min et à $r_{spray} = 0$ mm. b) Evolution de V_d^{max} , la vitesse maximale atteinte par les gouttes, le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_L à $Q_g = 35$ L/min.

La variation du débit Q_L a une faible influence sur $\langle V_d \rangle$ même si la vitesse n'est pas uniforme sur l'ensemble du cône de gouttes envoyées par le spray.

Le diamètre des gouttes D_d

L'évolution de $\langle D_d \rangle$ en fonction de Q_L le long d'un diamètre du cône de spray est représentée sur la figure 4.14. On remarque que $\langle D_d \rangle$ est légèrement plus faible pour r_{spray} proche de 0 mm. Les valeurs de $\langle D_d \rangle$ sont cependant similaires pour les différentes valeurs de Q_L , avec un écart-type maximal de $8,8 \mu\text{m}$ pour une valeur de $\langle D_d \rangle$ de $70 \mu\text{m}$ à $r_{spray} = 6$ mm. L'écart-type à la position centrale est lui de $2,3 \mu\text{m}$ pour un $\langle D_d \rangle$ de $39,7 \mu\text{m}$.

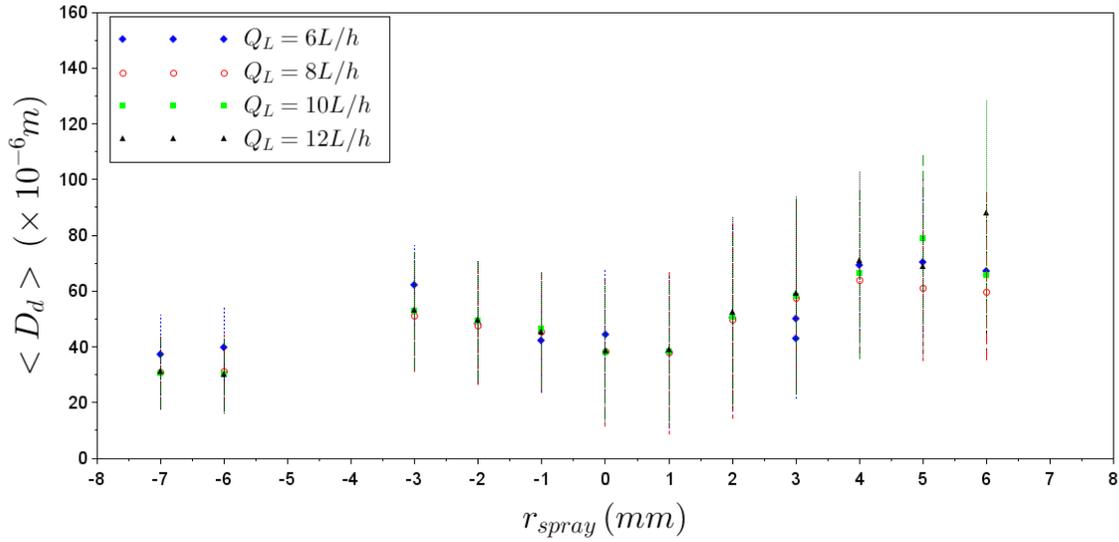


FIGURE 4.14 – Evolution de $\langle D_d \rangle$ le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_L à $Q_g = 35L/min$.

Le débit Q_L influence peu la taille des gouttes D_d lorsque celui-ci est compris entre 6 et 12L/h.

Influence de Q_g sur V_d et D_d

La vitesse des gouttes V_d

Lorsque Q_g varie, à Q_L constant, $\langle V_d \rangle$ est fortement impactée. En considérant uniquement la position $r_{spray} = 0mm$, $\langle V_d \rangle$ passe de 25,6m/s pour $Q_g = 10L/min$ ($\sim 1,7 \cdot 10^{-4}m^3/s$) à 74,6m/s lorsque $Q_g = 35L/min$ ($\sim 5,8 \cdot 10^{-4}m^3/s$) (figure 4.15). A partir de ces valeurs, une régression linéaire peut être réalisée. Dans le cas où la vitesse des gouttes serait dominée par la vitesse du gaz, on aurait :

$$V_d = \frac{1}{\pi R_{buse}^2} Q_g \quad (4.6)$$

Avec R_{buse} le rayon de l'ouverture de la sortie gaz et liquide de l'injecteur représenté sur la figure 4.11. En comparant le coefficient directeur de la droite (en noir sur la figure 4.15) valant $1,18 \cdot 10^5 m^{-2}$ au facteur $1/(\pi R_{buse}^2)$, on obtient une valeur de $R_{buse} = 1,6mm$. Cette valeur est proche de celle mesurée expérimentalement qui donne une valeur de R_{buse} de 1,5mm. Les gouttes sont donc

bien entraînées par la vitesse du gaz.

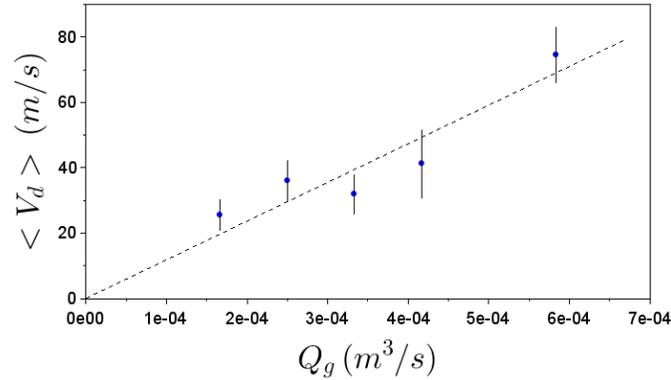


FIGURE 4.15 – Evolution de $\langle V_d \rangle$ en $r_{spray} = 0\text{mm}$ pour différents Q_g (m^3/s) à $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ ainsi que la régression linéaire correspondante à ces données.

Par ailleurs, lorsque Q_g augmente, l'ouverture du cône devient moins large comme illustré sur la figure 4.16. Une différence de $\langle V_d \rangle$ plus importante apparaît alors notamment pour $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ entre deux positions distantes de 1mm, par exemple, pour $r_{spray} = -3\text{mm}$, $\langle V_d \rangle = 12,4\text{m}/\text{s}$ et pour $r_{spray} = -2\text{mm}$, $\langle V_d \rangle = 49,4\text{m}/\text{s}$. Cet écart est moins important pour des valeurs de Q_g plus faibles. De plus, avec l'augmentation de Q_g , les gouttes au niveau de la position centrale sont plus rapides. Cette observation est valable sur tout le diamètre du cône autant pour les valeurs moyennes $\langle V_d \rangle$ (figure 4.16a) que pour les valeurs maximales atteintes par une goutte V_d^{max} (figure 4.16b).

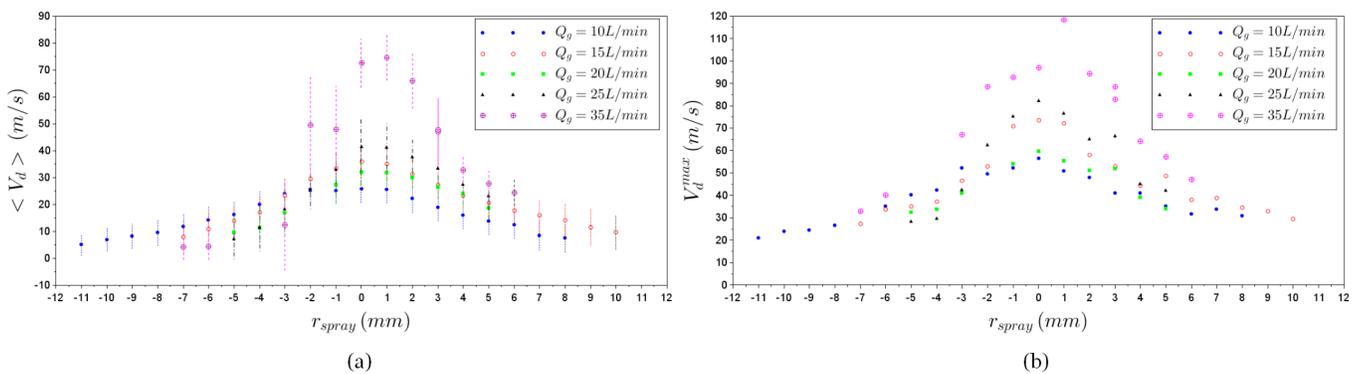


FIGURE 4.16 – a) Evolution de $\langle V_d \rangle$ le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_g à $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$.
 b) Evolution de V_d^{max} , la vitesse maximale atteinte par une goutte, le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_g à $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$.

Une moyenne $\langle V_d \rangle_{pic}$ est calculée selon Q_g sur la zone $r_{spray} \in [-3; 3]\text{mm}$ ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.1.

Q_g (L/min)	$\langle V_d \rangle_{pic}$ (m/s)
10	24
15	30
20	29
25	33
35	54

TABLE 4.1 – Valeurs de $\langle V_d \rangle_{pic}$ pour différents Q_g .

Plus Q_g est important, plus les gouttes sont rapides.

Le diamètre des gouttes D_d

La variation de Q_g peut aussi avoir une influence sur les valeurs de D_d . Cependant, on observe sur la figure 4.17 que dans les cas où $Q_g = 10 - 15 - 35$ L/min, le profil de $\langle D_d \rangle$ est relativement plat. Les valeurs de $\langle D_d \rangle_{pic}$ en fonction de Q_g sont répertoriées dans le tableau 4.2. Ces valeurs sont similaires pour $Q_g = 10 - 15 - 35$ L/min. Par contre dans les cas où $Q_g = 20$ L/min et $Q_g = 25$ L/min, les valeurs de $\langle D_d \rangle_{pic}$ fluctuent et les profils de $\langle D_d \rangle$ sont asymétriques.

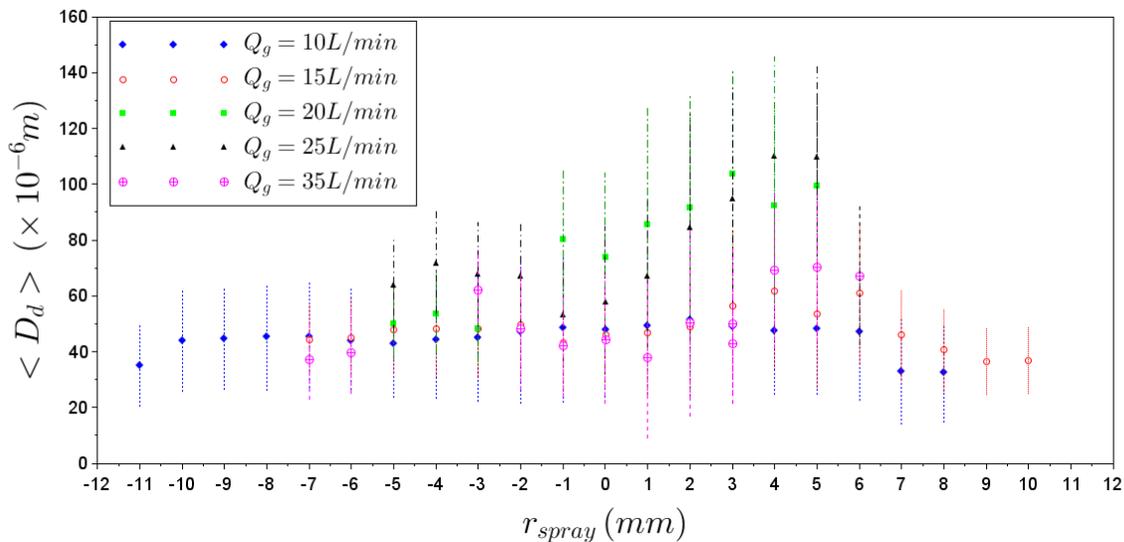


FIGURE 4.17 – Evolution de $\langle D_d \rangle$ le long d'un diamètre du cône de spray pour différents Q_g à $Q_L = 100$ mL/min.

Q_g (L/min)	$\langle D_d \rangle_{pic}$ (μm)
10	48,3
15	48,4
20	80,5
25	69,9
35	47,2

TABLE 4.2 – Valeurs de $\langle D_d \rangle_{pic}$ pour différents Q_g .

Q_g n'a vraisemblablement que très peu d'impact sur la taille des gouttes D_d .

Au premier ordre et dans la gamme des débits liquide et gaz sondés, on trouve que D_d est indépendant de Q_g et $V_d \approx \frac{Q_g}{\pi R_{buse}^2}$. Donc, en utilisant l'expression de f donnée dans le chapitre 3 (Eq. (3.1)), l'efficacité peut se réécrire de façon semi-empirique par :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \frac{27}{128\Delta^2\pi^2} \frac{\langle d_p^2 \rangle}{R_{NS}} \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}\right)^2 \frac{Q_L}{D_c} \frac{Q_g^3}{(\pi R_{buse}^2)^3} \frac{2}{\langle D_d^2 \rangle} t_s \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (4.7)$$

Cependant, pour parfaire notre compréhension analytique du mécanisme de nettoyage, nous comparons l'efficacité avec les paramètres de spray comme décrits dans l'équation (3.30) en utilisant les mesures réalisées au LEGI.

Valeurs de V_d et D_d pour différents Q_g

Comme expliqué dans la section 2.4.1, le PDI est capable de récupérer le couple de caractéristiques $[D_d, V_d]$. Le produit $V_d^3 \frac{D_d}{2}$ ainsi que $(\frac{D_d}{2})^3$ présents dans le modèle sont récupérés pour chaque goutte détectée pour les différents Q_g . Les valeurs de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle$ et de $\langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ sont ensuite représentées dans la figure 4.18.

Plus la valeur de Q_g est élevée, plus $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle$ est grand. De même, plus le débit de gaz est important, plus la largeur de la zone $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle$ augmente.

A partir de ces deux séries de données, le rapport $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ peut être tracé en fonction de r_{spray} (figure 4.19).

On remarque sur cette figure que les points pour $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ sont nettement au-dessus des autres. Cependant, afin de prendre pleinement en compte l'influence du spray, l'ouverture du cône de goutte doit aussi entrer en considération. En effet, lorsque Q_g augmente, les gouttes sont plus rapidement et facilement entraînées par le gaz et l'ouverture du cône se rétrécit entraînant aussi une augmentation de la densité de gouttes dans la zone centrale du cône. Une estimation de la

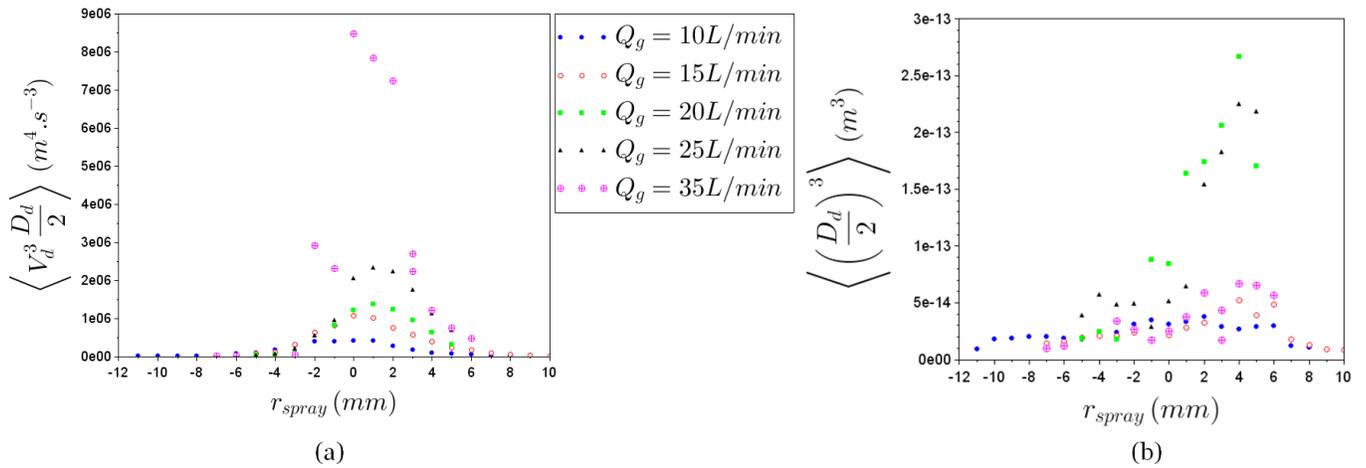


FIGURE 4.18 – a) Evolution de $\left\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \right\rangle$ en fonction de r_{spray} pour différentes valeurs de Q_g .
 b) Evolution de $\left\langle \left(\frac{D_d}{2} \right)^3 \right\rangle$ en fonction de r_{spray} pour différentes valeurs de Q_g .

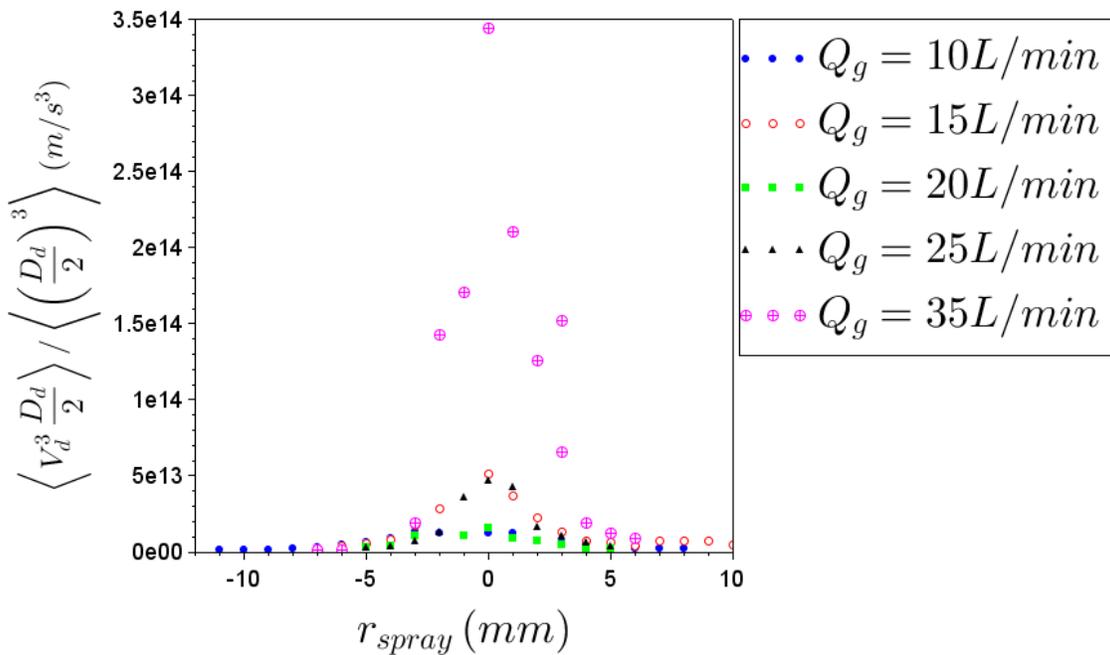


FIGURE 4.19 – Evolution de $\left\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \right\rangle / \left\langle \left(\frac{D_d}{2} \right)^3 \right\rangle$ en fonction de r_{spray} pour différentes valeurs de Q_g .

largeur du cône (D_c) à une distance d'environ 1cm de la sortie de l'injecteur (similaire à la distance entre la plaque et l'injecteur dans le cas industriel $h_{NS} = 6\text{mm}$) est réalisé par traitement d'image. Cette distance est indiquée par les lignes noires sur la figure 4.20 sur laquelle des photographies du spray pour différents Q_g sont représentées.

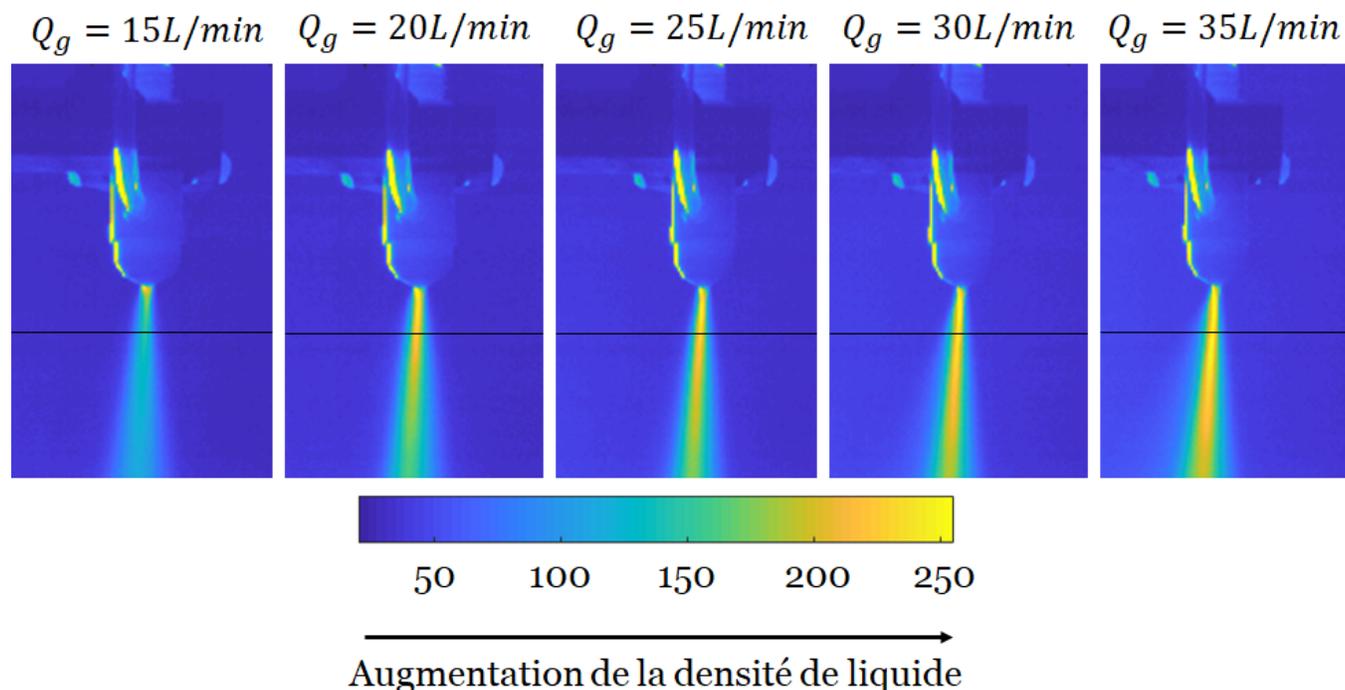


FIGURE 4.20 – Photographies du cône de spray en fonction de différents Q_g , l'échelle de couleur est liée à l'augmentation du nombre de gouttes dans la zone.

A partir du traitement de ces photographies, la valeur de D_c est estimée pour les différents Q_g dans le tableau 4.3.

Q_g (L/min)	D_c (mm)
15	4,1
20	4,0
25	3,5
30	3,7
35	3,9

TABLE 4.3 – Valeurs de D_c obtenue par traitement visuel pour différents Q_g .

Ces valeurs restent cependant incertaines car la buse du spray analysé est différente de celle utilisée pour les mesures d'efficacité de retrait particulaire. De plus, la buse C employée pour les

analyses présente une asymétrie dans la formation du cône qui est accentuée pour des Q_g plus importants. On peut toutefois noter que la valeur de D_c pour les différents Q_g est de $3,8 \pm 0,3$ mm. Cette valeur est légèrement inférieure à la largeur d'action de retrait particulaire du spray comprise entre $r_w = 64$ mm et $r_w = 70$ mm soit une valeur de $D_c = 6$ mm. L'estimation de D_c utilisée dans le chapitre précédent provient de cette observation.

Suite à l'analyse de l'influence de Q_g sur les caractéristiques des gouttes telles que V_d et D_d , nous allons maintenant mesurer son impact sur N_e/N_i afin de mettre en évidence un éventuel lien entre V_d et D_d et l'efficacité de retrait particulaire. Pour cela, l'évolution de l'efficacité de retrait particulaire N_e/N_i est tracée en fonction de r_{spray} pour différents Q_g sur la figure 4.21.

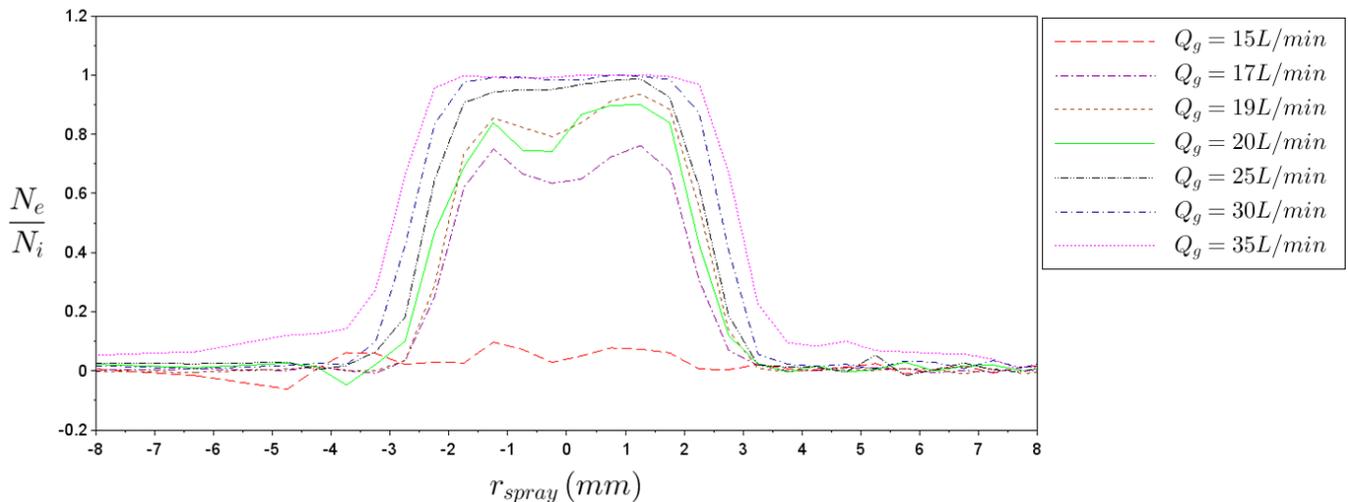
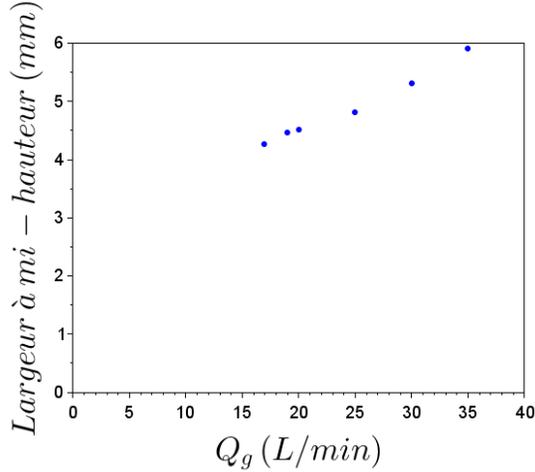


FIGURE 4.21 – Evolution du retrait particulaire le long d'un diamètre du cône de spray pour un procédé SC1 avec une contamination SiO_2 , $Q_L = 100$ mL/min, $t_s = 300$ s, $\tau_{aging} = 1$ jour et Q_g variable.

Pour $Q_g = 15$ L/min, l'efficacité de retrait est très faible sur toute la zone concernée par le spray. Les performances sont améliorées lorsque $Q_g = 17$ L/min par rapport à $Q_g = 15$ L/min. Il existe donc un palier situé entre $Q_g = 15$ L/min et $Q_g = 17$ L/min à partir duquel, le nombre de goutte dont l'impact permet de détacher une particule est nettement plus élevé. Cependant, les valeurs de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ pour $Q_g = 10 - 15 - 20$ L/min ne permettent pas d'expliquer ces observations. En effet, les données obtenues pour $Q_g = 15$ L/min sont même supérieures à celles récupérées pour $Q_g = 20$ L/min (figure 4.19). Toutefois, après le passage de ce palier, plus Q_g est important, plus le retrait particulaire est efficace sur tout le diamètre du spray et plus la zone d'action s'élargit. Cet élargissement est mesuré pour les valeurs de N_e/N_i à mi-hauteur répertoriées dans le tableau 4.4 et représenté pour les différents Q_g dans la figure 4.22. Sur cette figure, le point pour $Q_g = 15$ L/min n'est pas indiqué. Pour $Q_g \geq 17$ L/min, l'élargissement de la zone de retrait évolue de manière



Q_g (L/min)	Valeurs de N_e/N_i à mi-hauteur
15	0,05
17	0,38
19	0,47
20	0,45
25	0,49
30	0,50
35	0,50

FIGURE 4.22 – Evolution de la largeur à mi-hauteur (correspondant aux valeurs du tableau 4.4) pour les différents Q_g .

TABLE 4.4 – Valeurs de N_e/N_i à mi-hauteur selon les valeurs de Q_g .

linéaire.

L'évolution de N_e/N_i à l'échelle locale pour $Q_g = 15 - 20 - 25 - 35$ L/min avec les données de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle r_w$ est alors comparée sur la figure 4.23. On signale ici que la récupération des vitesses V_d ainsi que des diamètres D_d des gouttes s'effectue en un point fixe tandis que la moyenne de l'efficacité est réalisée sur r_w sur une surface en rotation, les valeurs de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle$ sont donc multipliées par la valeur de r_w correspondante afin de prendre en compte cette différence. On observe ainsi que la largeur de la distribution de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle r_w$ est similaire à celle de N_e/N_i pour $Q_g = 25$ L/min et pour $Q_g = 35$ L/min. Cependant, sur cette figure, les comportements pour $Q_g = 15$ L/min et $Q_g = 20$ L/min liés aux caractéristiques du spray ne peuvent être corrélés à l'efficacité observée.

De même que ce qui est observé sur la figure 4.18, l'écart entre les valeurs de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle_{pic} / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle_{pic}$ pour $Q_g = 15$ L/min et pour $Q_g = 20$ L/min est très faible. La valeur pour $Q_g = 15$ L/min est même supérieure. Seule la donnée pour $Q_g = 35$ L/min se détache fortement des autres avec une valeur nettement plus élevée. En utilisant les valeurs de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle_{pic} / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle_{pic}$ et de D_c pour la prise en compte de l'impact des caractéristiques des gouttes sur le retrait particulaire, N_e/N_i est représentée en fonction de $\frac{t_s}{R_{NS}} \frac{d_p^2}{D_c} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2 \frac{4}{\pi D_c^2} \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} Q_L \int_0^{D_c} \frac{\langle V_d^3 R_d \rangle_{pic}}{\langle R_d^3 \rangle_{pic}} 2\pi r dr$ sur la figure 4.24.

On remarque que les points correspondants aux débits $Q_g = 20 - 25$ L/min, se confondent dans le nuage des données expérimentales des efficacités correspondant à $Q_g = 35$ L/min. Pour $Q_g = 15$ L/min, $\frac{t_s}{R_{NS}} \frac{d_p^2}{D_c} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2 \frac{4}{\pi D_c^2} \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} Q_L \int_0^{D_c} \frac{\langle V_d^3 R_d \rangle_{pic}}{\langle R_d^3 \rangle_{pic}} 2\pi r dr$ est cependant quelque peu éloignée de 0. Cette valeur plus importante est dû au rapport $\frac{\langle V_d^3 R_d \rangle_{pic}}{\langle R_d^3 \rangle_{pic}}$ qui est plus élevé que dans le cas $Q_g = 20$ L/min.

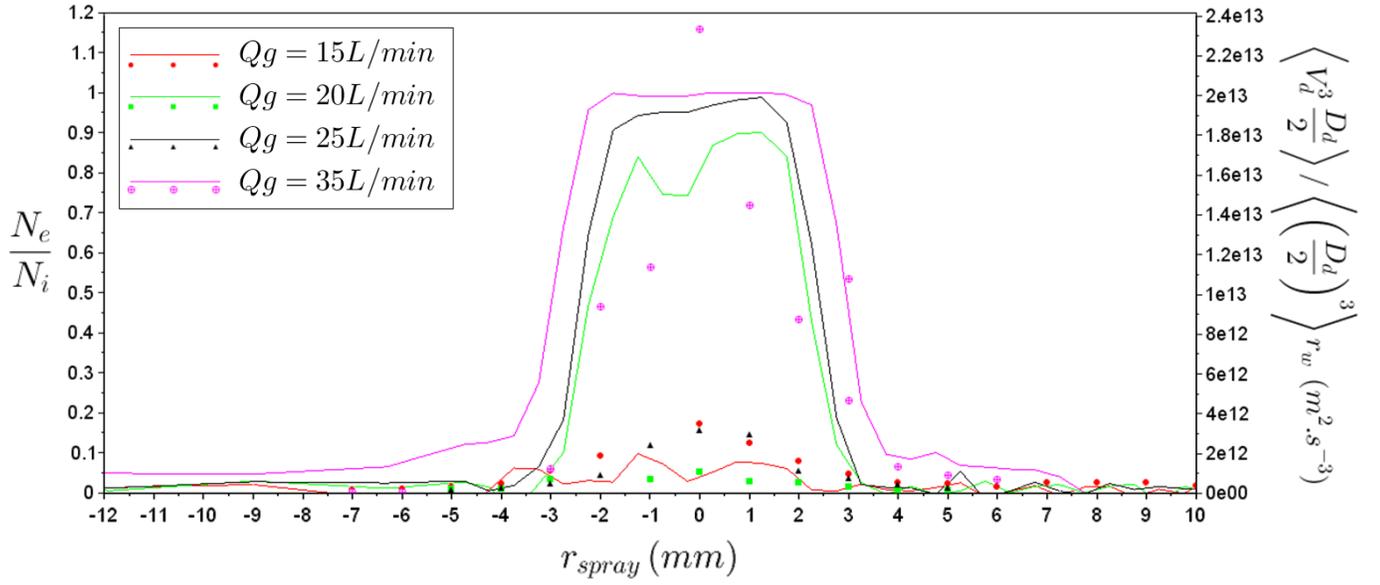


FIGURE 4.23 – Evolution de $\langle V_d^3 \frac{D_d}{2} \rangle / \langle (\frac{D_d}{2})^3 \rangle r_w$ ainsi que de N_e/N_i pour un procédé SC1 avec $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$, $t_s = 300\text{s}$, $\tau_{aging} = 1\text{jour}$ et Q_g variable.

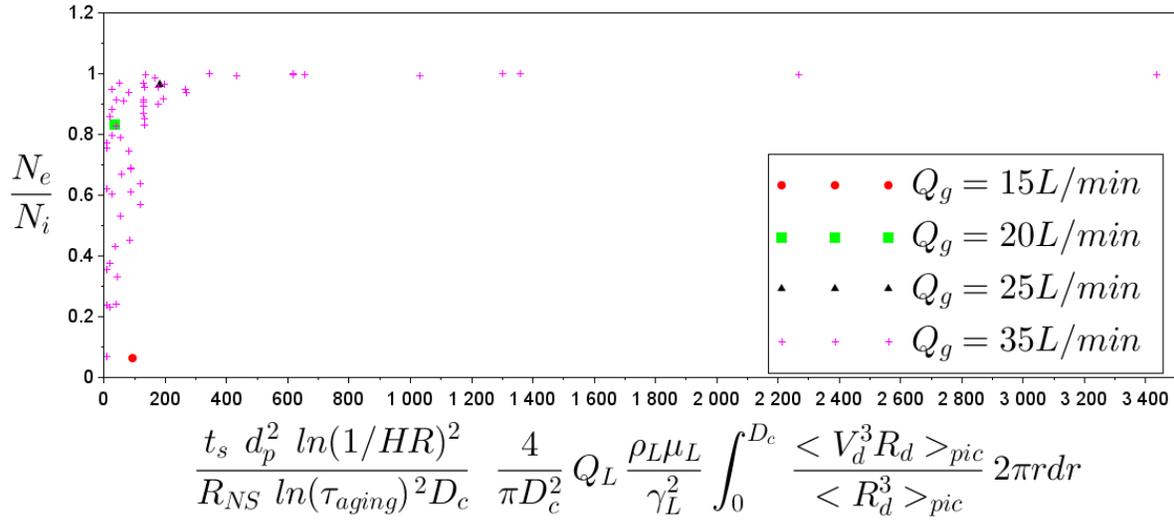


FIGURE 4.24 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2 \ln(1/HR)^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2 D_c} \frac{4}{\pi D_c^2} Q_L \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \int_0^{D_c} \frac{\langle V_d^3 R_d \rangle_{pic}}{\langle R_d^3 \rangle_{pic}} 2\pi r dr$ dans le cas d'une contamination monodisperse de SiO_2 et d'un procédé de spray SC1 pour différentes valeurs de Q_g .

Les prédictions données par le modèle d'une évolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{\langle V_d^3 R_d \rangle_{pic}}{\langle R_d^3 \rangle_{pic}}$ se révèlent correctes.

4.4 Influence de la physico-chimie

L'impact des paramètres liés à la contamination ainsi que ceux liés au spray ayant été analysés, nous allons maintenant nous consacrer aux paramètres physico-chimiques. Cette dernière section regroupe les effets du fluide utilisé pour former les gouttelettes ainsi que l'influence de la surface. Pour l'évaluation du fluide, nous allons comparer les résultats obtenus tout au long de cette étude avec le SC1 à ceux obtenus avec de l'Isopropanol (IPA). Concernant les surfaces, deux modifications sont apportées : l'hydrophobicité et la texture. L'efficacité de retrait sur des surfaces hydrophobes sera donc analysée suite à un procédé de spray IPA tandis que celle pour les surfaces texturées sera étudiée à la suite d'un procédé de spray SC1.

4.4.1 Impact du fluide

Dans le modèle élaboré, l'efficacité de retrait varie avec les caractéristiques du fluide selon We^2/Re et donc avec ρ_L , γ_L et μ_L en plus des paramètres liés aux gouttes (V_d et D_d) :

$$\frac{We^2}{Re} = \frac{\rho_L^2 V_d^4 D_d^2}{4\gamma_L^2} \frac{2\mu_L}{\rho_L V_d D_d} = \frac{\rho_L V_d^3 D_d \mu_L}{2\gamma_L^2} \quad (4.8)$$

Une première approximation est réalisée en considérant les vitesses V_d et les tailles R_d de gouttes similaires pour des fluides de nature différentes. Ce résultat peu intuitif est dû au fait que la fragmentation en goutte est profondément inertielle, les effets de tension superficielle étant vraisemblablement du second ordre. Pour des valeurs de V_d et R_d égales, le rapport des efficacités fait intervenir :

$$\left(\frac{We^2}{Re}\right)_{IPA} / \left(\frac{We^2}{Re}\right)_{SC1} = \frac{\rho_{IPA} \mu_{IPA}}{\rho_{SC1} \mu_{SC1}} \left(\frac{\gamma_{IPA}}{\gamma_{SC1}}\right)^2 \quad (4.9)$$

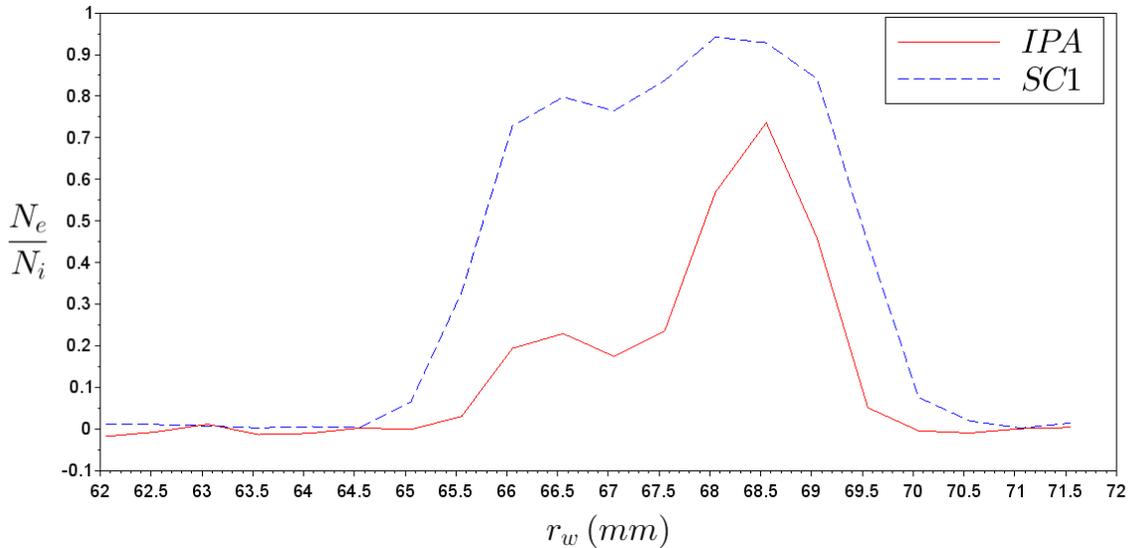
Les données physico-chimiques de ces deux fluides sont regroupées dans le tableau 4.5, pour le SC1, celles de l'eau sont utilisées.

En considérant les données exprimées dans le tableau 4.5, le rapport $\left(\frac{We^2}{Re}\right)_{IPA} / \left(\frac{We^2}{Re}\right)_{SC1}$ vaut 18. En d'autres termes, à taille et vitesse de gouttes similaires, les capacités de retrait de l'IPA doivent être 18 fois supérieures à celle du SC1. On peut voir dans la figure 4.25 que cela

Caractéristiques \ Fluides	IPA	Eau
Masse volumique ρ_L [kg.m ⁻³]	785	1000
Viscosité dynamique μ_L [Pa.s]	$2,37 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Tension superficielle γ_L [N.m ⁻¹]	$23 \cdot 10^{-3}$	$72 \cdot 10^{-3}$

TABLE 4.5 – Caractéristiques de l’IPA et de l’Eau.

n’est pas du tout le cas. Pour les mêmes conditions de procédé, le spray SC1 permet un meilleur retrait tout le long de la surface. Sur la zone $r_w \in [65,8 - 68,8]$ mm, l’efficacité moyenne pour ce procédé est de 0,83 tandis qu’elle n’est que de 0,35 pour celui de l’IPA. De plus, la zone de retrait est plus étroite dans le cas de l’IPA que dans celui du SC1. Cependant, au cours de cette étude nous n’avons pas caractérisé les distributions en vitesses et tailles de gouttes ni la distribution spatiale du flux pour l’IPA. Une première explication à la moindre efficacité de retrait de l’IPA que du SC1 peut se trouver dans les caractéristiques de ces distributions. Une réponse partielle à cette question sera apportée dans le paragraphe 4.4.2.

FIGURE 4.25 – Evolution du retrait particulaire le long de la plaque lors du procédé IPA (en rouge) et SC1 (en bleu) pour $Q_g = 35$ L/min, $Q_L = 100$ mL/min, $t_s = 60$ s et $\tau_{aging} = 1$ jour.

Néanmoins, en traçant N_e/N_i en fonction du nombre adimensionnel $\frac{t_s d_p^2 Q_L W e^2}{R_{NS} D_c < R_d^3 >_{pic} Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$ pour l’IPA comme illustré sur la figure 4.26, les deux régimes préalablement discutés apparaissent. En particulier, une efficacité maximale proche de 1 peut être atteinte pour une valeur suffisante de $\frac{t_s d_p^2 Q_L W e^2}{R_{NS} D_c < R_d^3 >_{pic} Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$. Lorsque les données expérimentales sont représentées en fonction

du nombre adimensionnel, une nouvelle équation de fit peut être utilisée :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \alpha'' \frac{Q_L}{\langle R_d^3 \rangle} t_s \frac{d_p^2}{R_{NS} D_c} \frac{We^2}{Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2 \quad (4.10)$$

Un point, entouré sur la figure 4.26 sort du régime prédit : pour cette valeur de nombre adimensionnel, une efficacité de retrait proche de 1 est espérée. Cette faible efficacité mesurée s'explique par une redéposition des particules au centre de la zone d'action du spray visualisable en vert sur la figure 4.27. En effet, lorsque $N_e/N_i < 0$, le nombre de défauts en post-mesure est supérieur à celui de la pré-mesure, ces particules ajoutées proviennent d'une redéposition. Cette dernière n'est présente que sur une seule plaque mais, pour des temps $t_s = 2000s$, elle est aussi observée sur le bord de la zone du spray (en rouge et bleu sur la figure 4.27) contrairement au cas où $t_s \leq 198s$ (en noir sur la même figure).

Un premier scénario permettant d'expliquer ces observations est de considérer que cette zone de redéposition est influencée par la rotation de la plaque. Pour cela, on compare une rotation à 10RPM (courbes bleue et verte) à une rotation plus rapide à 100RPM (courbe rouge). Cette première analyse montre que ce phénomène est indépendant de la vitesse de rotation. En effet, pour ces deux vitesses distinctes, la zone de redéposition est toujours présente et sa localisation reste identique. Un deuxième scénario trouve son origine en considérant les forces d'interaction entre particules et surface via un solvant donné. Une particularité du SC1 est son pH élevé, ce qui assure que les potentiels zêtas pour le SiO_2 , le Si_3N_4 et le Si soient de même signe engendrant des forces de répulsion électrostatiques entre particules et la surface. Ceci évite vraisemblablement la redéposition des particules de SiO_2 sur la surface à long temps de procédé. Dans l'IPA, les charges de surface du SiO_2 , du Si_3N_4 , du Si et les potentiels zêtas ont vraisemblablement des valeurs différentes. Les forces de répulsions électrostatiques seraient alors moins intenses et pas à même d'empêcher la redéposition. Des analyses supplémentaires plus systématiques couplant caractérisation électrocinétique des surfaces et efficacité de retrait particulière seraient nécessaires pour mieux comprendre ce point.

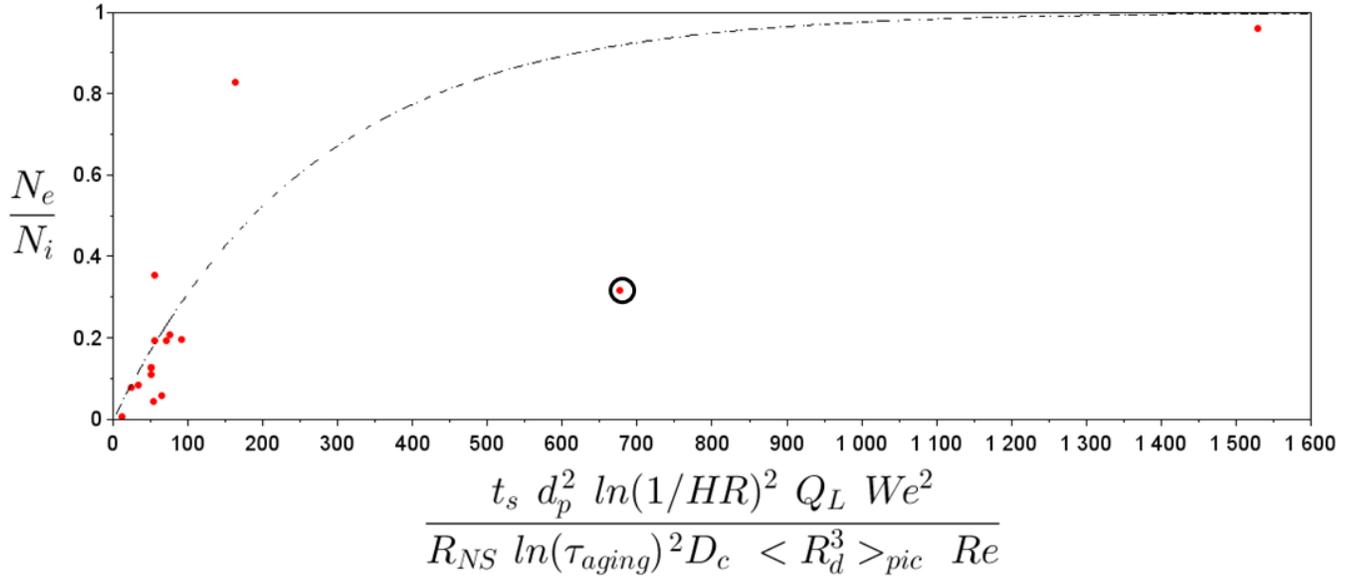


FIGURE 4.26 – Evolution de N_e/N_i en fonction de $\frac{t_s d_p^2 Q_L We^2}{R_{NS} D_c \langle R_d^3 \rangle_{pic} Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$ dans le cas d'une contamination monodisperse de SiO_2 et d'un procédé de spray IPA, $\tau_{aging} \in [24 - 199]\text{h}$ et $t_s \in [30 - 2000]\text{s}$ ainsi que du fit obtenu selon l'équation (4.10) avec $\alpha'' = 2,58.10^{-3}$.

L'application du modèle pour l'IPA montre la présence des deux zones (transition et saturation) similaires à celles observées pour le SC1. L'obtention d'un retrait maximal est possible pour une valeur suffisamment importante de $\frac{t_s d_p^2 Q_L We^2}{R_{NS} D_c \langle R_d^3 \rangle_{pic} Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$. Cependant, les valeurs expérimentales obtenues ne sont pas du tout en accord avec le modèle qui prédit un meilleur retrait pour l'IPA que pour le SC1 toutes choses égales par ailleurs. C'est la tendance inverse qui est mesurée. Ceci serait dû à un phénomène de redéposition intempestif. Contrairement au SC1, les forces d'interaction de VAN DER WAALS seraient moins bien écrantées dans l'IPA par des répulsions électrostatiques et les particules pourraient se réadsorber sur la surface. Cette hypothèse remet sur le devant de la scène l'importance de la chimie que nous avons pourtant éliminée au début du chapitre 3 : un bon fluide de nettoyage doit empêcher la redéposition.

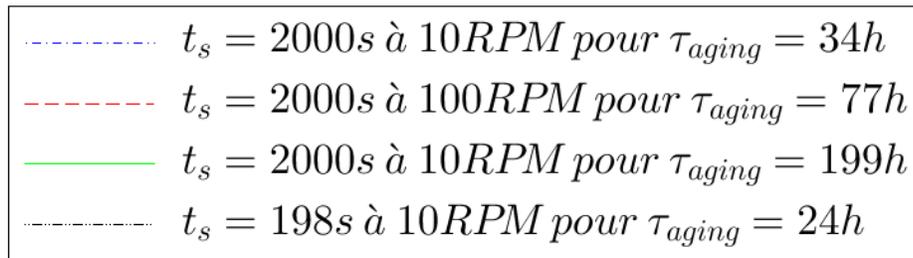
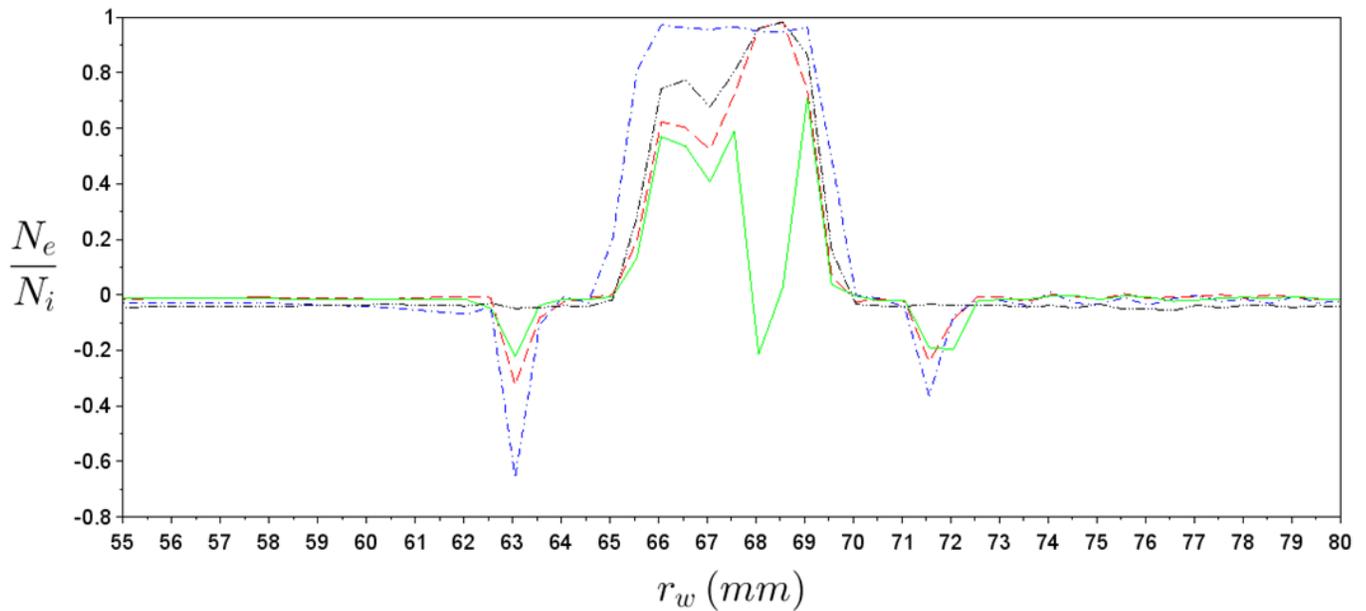


FIGURE 4.27 – Evolution du retrait particulaire le long de la plaque lors du procédé IPA pour différents t_s , τ_{aging} et rotation. Les valeurs négatives représentent des zones où le nombre de défauts en post-mesure est supérieur au nombre de défauts en pré-mesure, ces particules ajoutées proviennent d'une redéposition.

4.4.2 Influence de la concentration en eau dans la solution chimique

Dans une étude réalisée par Iwasaki et al. [3] des sprays de différents pourcentages de solution chimique et d'eau ont été utilisés avec une contamination en particules de Si_3N_4 sur des surfaces de silicium hydrophiles. La nature de la solution chimique n'a pas été précisée par les auteurs mais celle-ci possède une masse volumique $\rho_L = 780\text{kg.m}^{-3}$. Il est donc vraisemblable qu'elle soit de nature alcoolique. De plus, pour les mêmes conditions de procédé, l'efficacité de retrait particulaire et D_d ont été relevés. De façon surprenante, les auteurs montrent qu'augmenter la concentration en produit chimique diminue l'efficacité de retrait. En effet, elle est d'environ 0,55 lorsque la solution de nettoyage est composée à 80% d'eau et à 20% de produit chimique et elle n'est plus que de 0,2 lorsque la solution est constituée uniquement de produit chimique (tableau 4.6).

Concentration (%)		N_e/N_i
Eau	Produit Chimique	
100	0	0,50
80	20	0,55
60	40	0,45
0	100	0,20

TABLE 4.6 – Valeurs de l'efficacité de retrait particulaire en fonction de la concentration en eau et en produit chimique.

Cette différence en terme d'efficacité trouve sa source dans une autre raison que l'évolution de la taille des gouttes. En effet, lors de la même étude, la distribution en taille de gouttes a été mesurée en fonction de la concentration en produit chimique dans la solution (figure 4.28). Même si les gouttes ont une taille supérieure lorsque la solution est composée d'eau uniquement, il n'existe que très peu de différence concernant la distribution lorsque la solution est composé à 20, 40 ou 100% de produit chimique tandis que l'efficacité de retrait particulaire est drastiquement réduite lorsque l'on passe de 40% à 100% de produit chimique.

L'origine des différences reportées dans ce paragraphe et dans le paragraphes 4.4.1 vient peut être de la nature du pont capillaire constitué d'eau reliant la particule à la surface. Ce pont d'eau sera plus facilement dissous dans de l'eau que dans un solvant différent : même pour des liquides miscibles, il existe une énergie d'activation à dépasser pour réaliser le mélange comme discuté dans [4, 5].

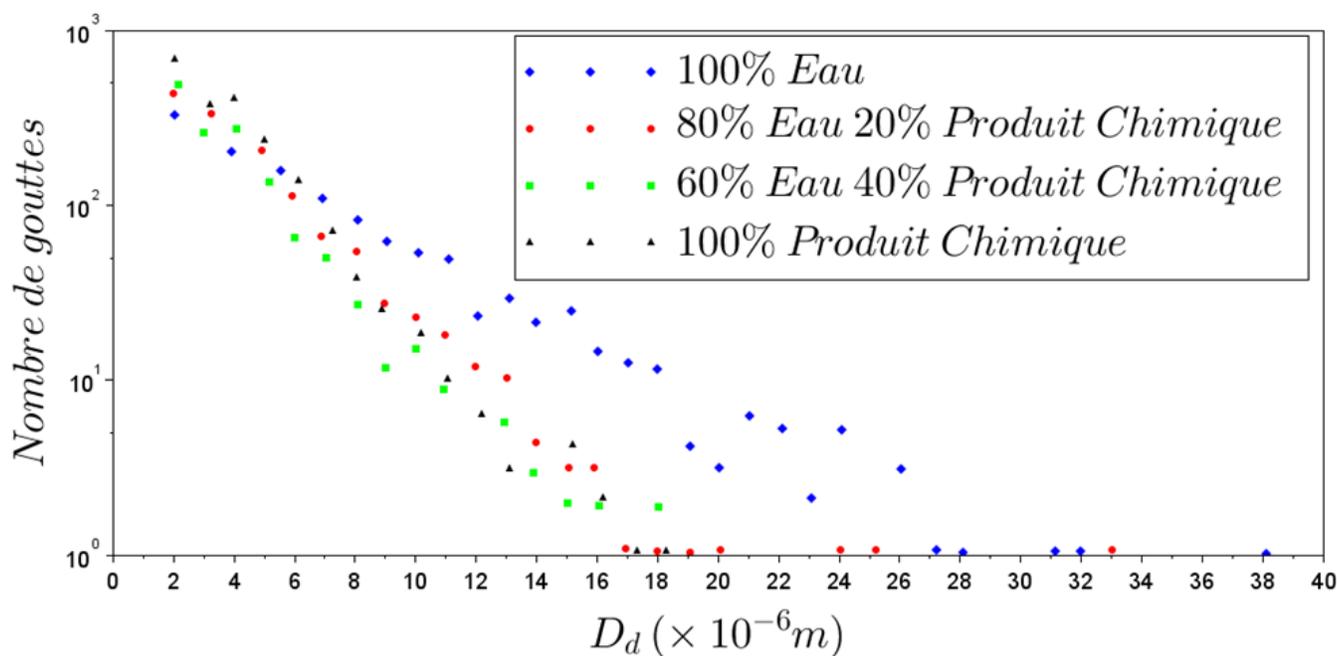


FIGURE 4.28 – Distribution de la taille des gouttes formées par le spray en fonction de la concentration en eau et en produit chimique [3].

Cette étude montre que la réduction de l'efficacité de retrait de l'IPA vis-à-vis du SC1 serait liée à un procédé plus complexe que la simple différence possible des caractéristiques des gouttes. En effet, en réduisant les proportions en eau dans la solution nettoyante, les capacités de retrait pour un même procédé de spray sont réduites. Une explication peut provenir de la plus grande solubilité du pont capillaire d'eau dans une solution contenant de l'eau plutôt que dans une solution non aqueuse.

4.4.3 Surfaces hydrophobes

Après avoir observé l'influence du fluide nous allons étudier l'impact de la surface. En effet, lors de certaines étapes de la fabrication industrielle, des plaques sont rendues hydrophobes par des traitements antérieurs. Ces surfaces ont tout autant besoin d'être nettoyées que les surfaces hydrophiles, cependant, pour celles-ci l'utilisation d'eau pose problème. L'utilisation d'IPA trouve ici son intérêt : il peut être tout autant utilisé sur plaques hydrophobes que sur des plaques hydrophiles. Nous présenterons ici l'efficacité de retrait du spray IPA sur surfaces hydrophobes et la comparons à son efficacité sur surfaces hydrophiles.

Pour réaliser ces expériences, les surfaces de silicium doivent être rendues hydrophobes. Pour cela, une solution d'acide fluorhydrique à 0,5% est distribuée pendant 40s sur une surface hydro-

phile. La plaque est ainsi gravée et sa première couche est composée de SiH [6]. Après cette étape, l'angle de contact de la surface, mesuré avec de l'eau, est d'environ 70° après 48h contre 20° , 48h après un nettoyage avec une solution de SC1 [7].

Une fois la plaque rendue partiellement hydrophobe, celle-ci est contaminée. La méthode utilisée reste la même que celle présentée en 2.2.3. La seule distinction réside dans la préparation de la solution contaminante : au lieu de diluer la solution contenant les particules avec de l'eau distillée, celle-ci est diluée à l'aide d'une solution d'IPA à 100%. Cette solution d'IPA provient d'un flacon plastique et est donc moins pure que celle utilisée lors du procédé de spray.

Un spray d'IPA est appliqué sur deux plaques contaminées ayant le même historique. L'efficacité locale de retrait est représentée en fonction du rayon de la plaque sur la figure 4.29.

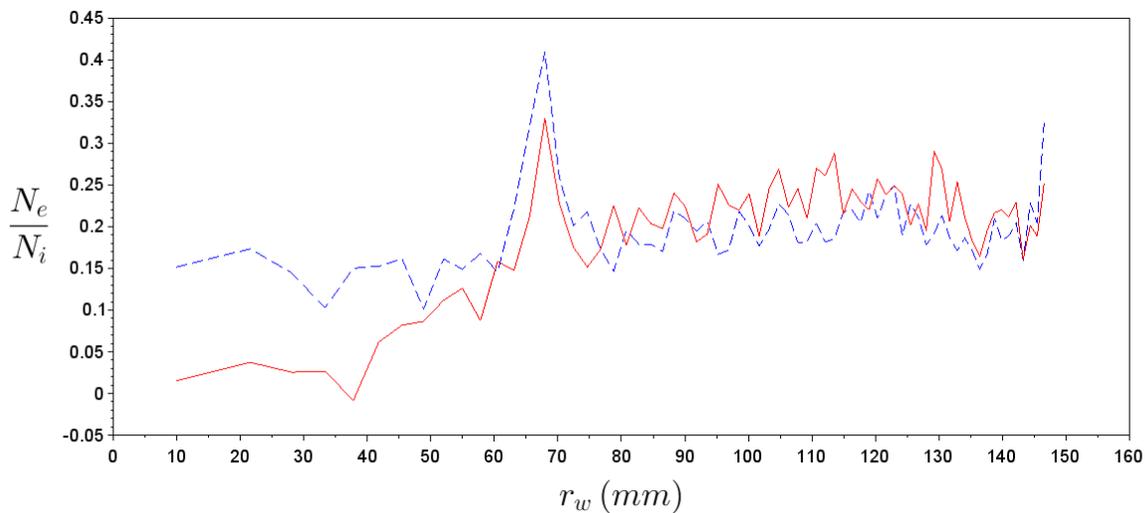


FIGURE 4.29 – Evolution du retrait particulaire le long de la plaque hydrophobe lors du procédé IPA avec une contamination en SiO_2 pour $t_s = 198\text{s}$, $\tau_{aging} = 28\text{h}$, $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$. Les deux courbes correspondent à deux plaques distinctes ayant subies le même procédé.

Un pic d'efficacité est bien visible pour $r_w \sim 67\text{mm}$, par contre, en dehors de ce pic et donc en dehors de l'action du spray, N_e/N_i est non nulle. Des défauts sont donc retirés hors de la zone d'action physique du spray. Les deux courbes, même si elles présentent des comportements similaires, fournissent des valeurs $N_e/N_i = f(r_w)$ différentes.

Afin de mieux comprendre ce problème, l'histogramme des tailles des défauts présents sur la surface est analysé. Sur celui-ci (figure 4.30), la taille des défauts est très variable : une forte

proportion de défauts de taille comprise entre 30nm et 40nm est présente sur la surface. Or, sur cette plaque, la contamination intentionnelle utilisée est la solution monodisperse de SiO_2 dont la taille récupérée par l'appareil de mesure est comprise entre 40 et 50nm. Pour étudier le retrait des particules de SiO_2 , seul le nombre de défauts compris dans la gamme de taille des particules (entre 40 et 50 nm) a été pris en compte pour la mesure de l'efficacité représentée sur la figure 4.31. Dans ce cas, pour des valeurs de $r_w < 60\text{mm}$, N_e/N_i est proche de 0. Cependant, le pic d'efficacité n'est plus observé. De plus, les différences d'efficacité entre les deux plaques sont beaucoup trop importantes. Ce procédé de nettoyage n'est donc pas reproductible.

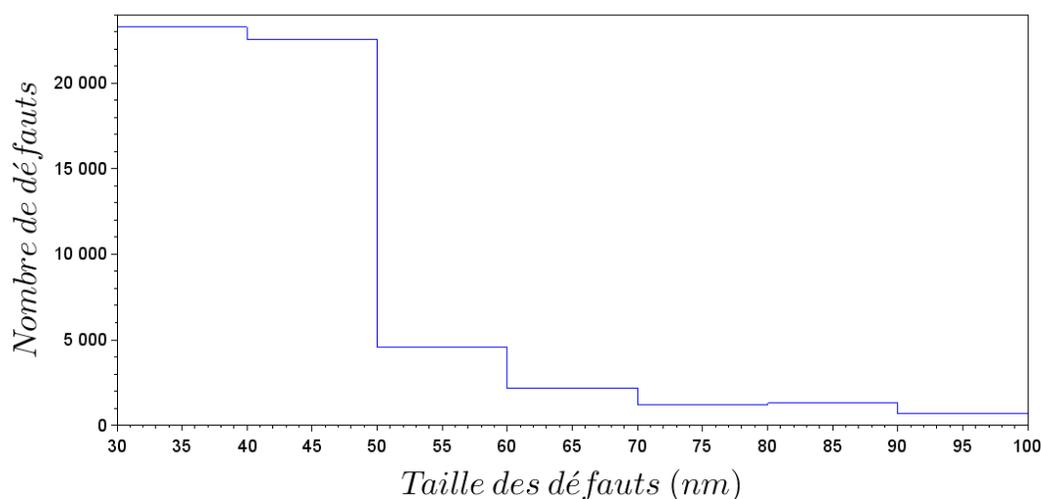


FIGURE 4.30 – Histogramme des tailles de défauts détectées par le spectromètre à diffraction laser sur la totalité de la surface d'une plaque hydrophobe contaminée par une solution d'IPA 100% et des particules de SiO_2 .

Parallèlement à ces tests, une plaque ayant subi le même procédé que précédemment mais avec une solution d'IPA 100%, non contaminée par des particules de SiO_2 a été nettoyée et analysée. La cartographie ainsi que l'historgramme des défauts présents sur la plaque sont représentés sur la figure 4.32.

De nombreux défauts sont donc visibles sur la plaque alors qu'aucune contamination intentionnelle n'avait été effectuée. Une part non négligeable de ces défauts (24%) possède la taille des particules de SiO_2 , cela fausse donc les résultats obtenus. Une analyse par microscope électronique à balayage est réalisée pour analyser les différents types de défauts. Ceux-ci sont de formes disparates et sont généralement constitués de carbone (figure 4.34).

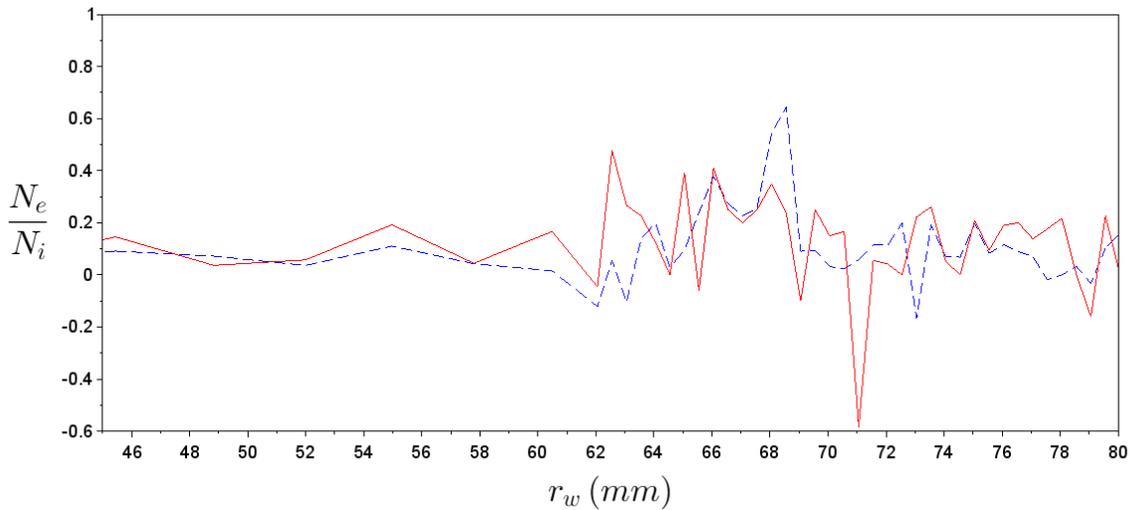


FIGURE 4.31 – Evolution du retrait particulaire de défauts repérés par l’appareil de mesure entre 40 et 50 nm le long de la plaque hydrophobe lors du procédé IPA avec une contamination en SiO_2 pour $t_s = 198\text{s}$, $\tau_{aging} = 28\text{h}$, $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$. Les deux courbes correspondent à deux plaques distinctes ayant subies le même procédé.

Le mécanisme de retrait particulaire dans le cas de plaques hydrophobes n’a pu être comparé avec celui proposé pour des surfaces hydrophiles. En effet, les mesures d’efficacité de retrait particulaire sur ces surfaces sont non reproductibles. Cela peut s’expliquer par l’ajout de contamination non contrôlée dans la solution contaminante ainsi que par une forte sensibilité de la surface à la contamination environnementale.

Pour ces différentes raisons, une étude supplémentaire sur la manière de contaminer de façon maîtrisée les surfaces hydrophobes serait donc nécessaire avant de pouvoir réaliser une étude de retrait particulaire sur ce type de surface.

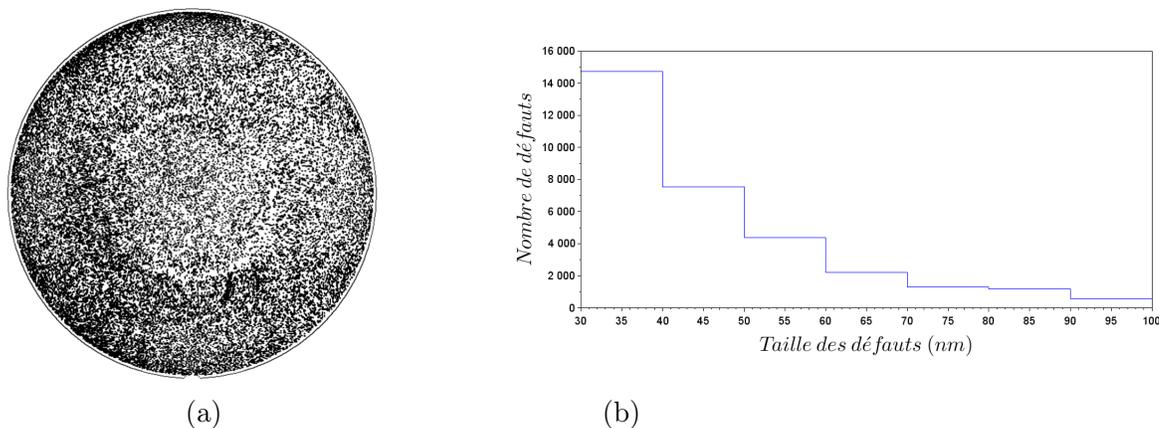


FIGURE 4.32 – Données obtenues à partir du spectromètre à diffraction laser lors d’une analyse de la totalité de la plaque de silicium hydrophobe suite à une distribution de la solution d’IPA 100% sur sa surface

- (a) Cartographie des défauts (35 800 défauts).
 (b) Histogramme des tailles de défauts détectés.

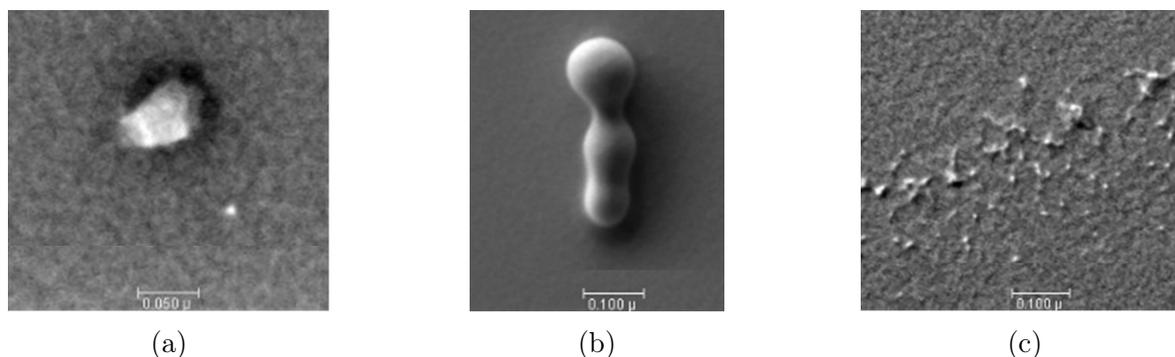


FIGURE 4.33 – Différents défauts présents sur une plaque hydrophobe suite à la distribution d’une solution d’IPA 100% à la surface de celle-ci observés par microscopie électronique à balayage.

4.4.4 Surfaces texturées

Dans un nombre important d’étapes de la fabrication des transistors, il est impératif de nettoyer des plaques présentant des motifs. L’efficacité du procédé de spray est donc testée sur les plaques présentées en 2.2.1.

Ces plaques sont contaminées avec une solution de particules de Si_3N_4 . Suite à la contamination intentionnelle, les plaques sont inspectées par un équipement permettant de détecter les défauts par une méthode de comparaison entre un motif propre et le motif inspecté. Pour certaines plaques, 170 défauts répertoriés sont ensuite analysés par microscope électronique à balayage afin de déterminer le type de défauts présents sur la surface. En effet, les défauts peuvent provenir de contaminants issus des procédés antérieurs (figure 4.34a) ou encore de l’effondrement ou de la déformation de motifs (figure 4.34b). Lorsque les motifs sont endommagés, le procédé de nettoyage ne permettra

pas de retirer ces défauts, ces derniers sont irréversibles et seront donc toujours comptabilisés dans les défauts présents sur la surface en post-mesure.

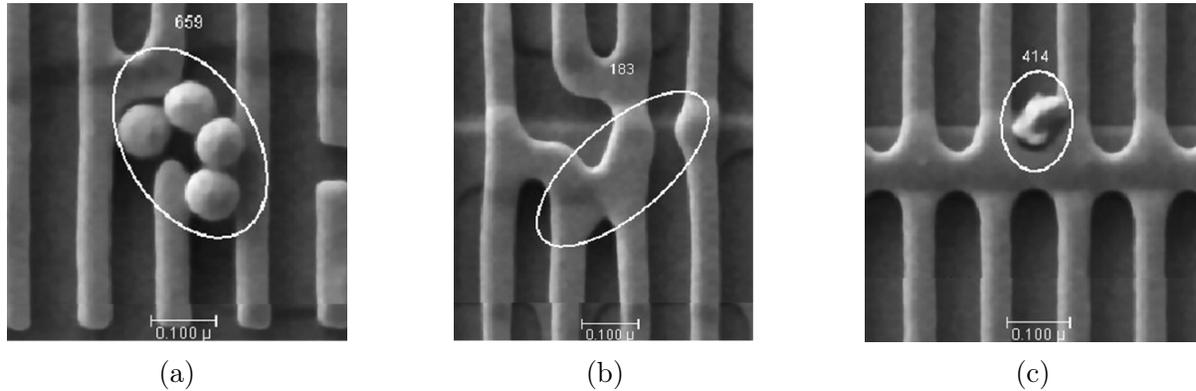


FIGURE 4.34 – Différents défauts observés par microscope électronique à balayage sur une plaque texturée suite à la contamination intentionnelle en Si_3N_4

- a) Colloïdes provenant d'une étape de planarisation de la surface
- b) Motif déformé
- c) Particule présentant plusieurs points d'attache avec la surface

Deux nettoyages par spray SC1 sont comparés avec $t_s = 198\text{s}$, $\tau_{aging} = 28\text{h}$ et $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$, leur différence concernant uniquement le débit Q_g utilisé. Ainsi, deux plaques ont subi le procédé SC1 avec $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$ et deux autres avec $Q_g = 20\text{L}/\text{min}$. Contrairement aux cas présentés dans le reste de l'étude, le spray n'est pas placé à une position fixe (de type P1 et P2) mais effectue un mouvement de balayage sur la plaque comme lors de son utilisation industrielle. L'efficacité de ce balayage sur une plaque sans motifs a été discutée en 3.1.3.

Les résultats montrent un faible retrait particulière. En effet, excepté pour une plaque où $N_e/N_i = 0,15$ (avec $Q_g = 20\text{L}/\text{min}$), l'efficacité est inférieure à 0,05 pour les trois autres plaques. Pour les deux plaques où 170 défauts ont été analysés, la proportion de défauts de type particule en pré-mesure et en post-mesure est notée dans le tableau 4.7.

	Q_g (L/min)	Proportion de particules	
		Pré-mesure	Post-mesure
Plaque A	20	86%	64%
Plaque B	35	73%	75%

TABLE 4.7 – Proportion de défauts, sur 170 défauts analysés, de type particulaire suite à la contamination intentionnelle et après le procédé de spray SC1 sur deux plaques présentant des motifs.

La proportion de défauts particuliers en post-mesure pour la plaque A est inférieure de 22%

par rapport à la pré-mesure. Cependant, le nombre de défauts retirés sur la totalité de la plaque n'est que de 91 pour 125215 défauts initiaux. Pour la plaque B, le nombre de défauts détectés est similaire en pré et post-mesure de même que la proportion de défauts de type particulaire. Davantage de plaques ainsi qu'une analyse microscopique de chaque défaut détecté permettrait de conclure de manière plus certaine sur l'analyse de plaques texturées. Cependant, ces résultats préliminaires semblent montrer que l'efficacité d'un nettoyage par spray sur des plaques présentant des motifs dont la largeur est plus petite que la taille des gouttes est peu efficace.

Différentes raisons peuvent expliquer ce résultat :

- **L'augmentation de la force d'adhésion** : Le nombre de points de contact entre la particule et la surface peut augmenter entraînant ainsi une augmentation de la force d'adhésion et donc une réduction de l'efficacité de retrait particulaire.
- **La taille des gouttes** : Le diamètre des gouttes est en moyenne de $40\mu\text{m}$ tandis que l'espace entre les motifs peut atteindre 70nm (figure 4.34c), la force d'impact de la goutte est donc modifiée et réduite lorsque celle-ci rencontre un motif avant de pouvoir atteindre une particule localisée à l'intérieur d'un interstice.

De surcroît, l'utilisation de spray peut aussi entraîner la dégradation voire la destruction de motifs (figure 4.35). Ceci est particulièrement vrai lorsque ces derniers sont déposés par adhésion sur la surface et non directement gravés dans son épaisseur [8]. Pour ces surfaces, seuls de faibles débits Q_g peuvent être employés au prix d'une réduction de l'efficacité de retrait en fonction de t_s comme expliqué en 4.3.3.

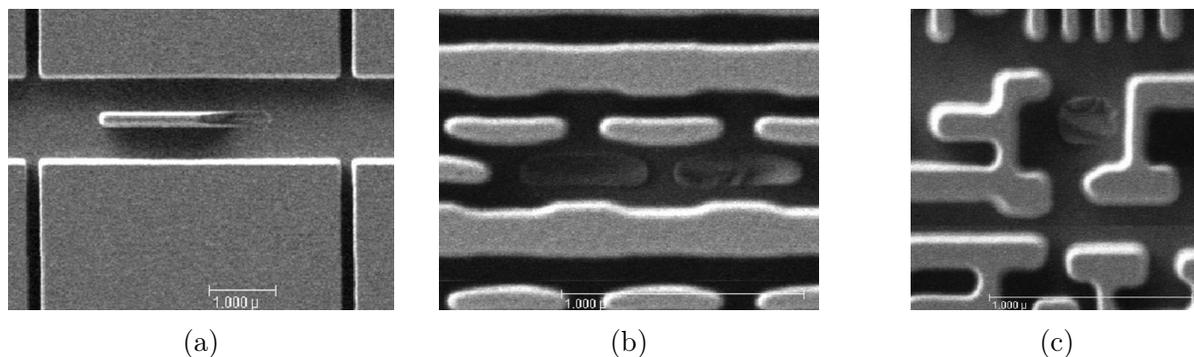


FIGURE 4.35 – Analyse de motifs endommagés par une action du spray trop importante par un microscope électronique à balayage.

Les premières analyses sur plaques texturées montrent une très faible efficacité de retrait. En effet, avec la présence de motifs, la dynamique d'impact de goutte est modifiée du fait de leur diamètre supérieur à l'espace entre deux motifs. Les contraintes mécaniques exercées par les gouttes sur des particules présentes dans ces interstices sont insuffisantes pour permettre leur décollement.

De plus, la présence de motif accroît la force d'adhésion par la formation possible de nombreux points d'attache et donc de ponts capillaires multiples entre la particule et la surface.

4.5 Synthèse

4.5.1 Pertinence du modèle vis à vis de l'ensemble de nos données

Influence de t_s

En reprenant l'équation du modèle représentant l'évolution de l'efficacité de retrait moyenne sur la surface balayée par le spray :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \frac{27}{128\Delta^2\pi^2 R_{NS}D_c} \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}\right)^2 \frac{Q_L}{<R_d^3>} t_s \frac{We^2}{Re} \quad (4.11)$$

On remarque que si le procédé de nettoyage est réalisé dans les mêmes conditions, mais avec uniquement une variation de t_s , $-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right)$ devrait être proportionnelle à t_s . On trace alors $-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) \frac{1}{t_s}$ en fonction de r_w sur la figure 4.36a. Les différentes courbes devraient alors se superposer.

Or, ce n'est pas ce que l'on observe : les courbes pour $t_s = 12s$ et $t_s = 30s$ sont au-dessus des autres. Cette dispersion des courbes n'est pas expliquée ici mais provient probablement de la même dispersion observée dans les comparaisons de l'efficacité globale. Néanmoins, on remarque sur cette figure que la largeur de la zone où $-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) \frac{1}{t_s} > 0$ devient identique pour toutes les durées t_s présentées ici.

Nous pouvons de plus calculer le nombre de particules retirées par seconde en fonction de t_s , ces valeurs sont répertoriées dans le tableau 4.8. Pour $t_s = 12s$, le nombre de particules retirées par seconde est de 76 pour $N_i = 2570$, ce taux de retrait n'est plus que de 29 particules/s lorsque $t_s = 90s$ avec $N_i = 3515$.

Au fur et à mesure de l'écoulement du temps d'action du spray, le nombre de particules retirées augmente. Cela réduit donc la densité de particules restantes sur la surface et entraîne la

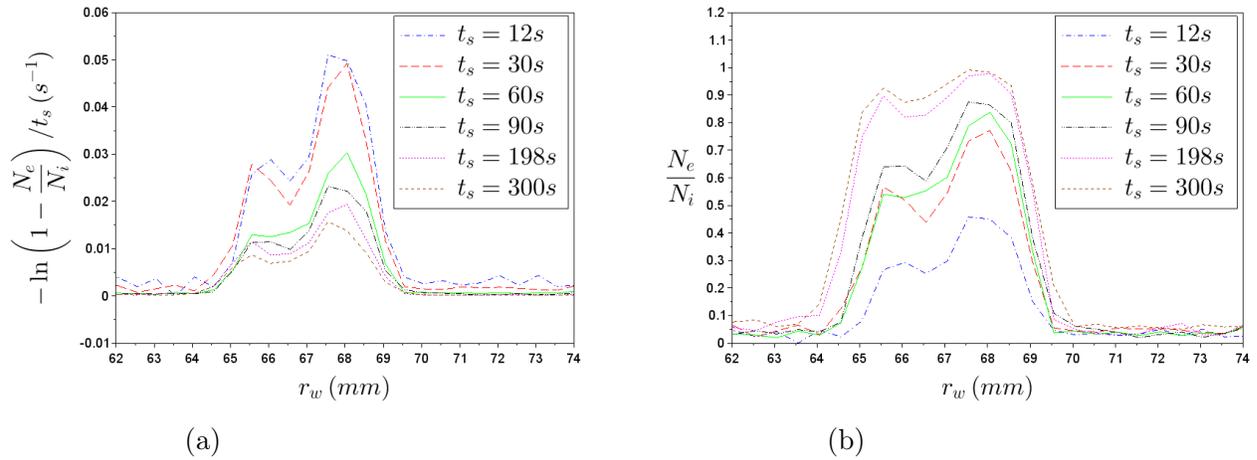


FIGURE 4.36 – a) Evolution de $-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right)/t_s$ le long de la plaque pour différents t_s lors d'un procédé de spray SC1 avec une contamination SiO₂ pour $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$, $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ et $\tau_{aging} = 6\text{jours}$, les valeurs d'efficacité étant celles de la figure 4.36b. b) Evolution du retrait particulaire le long de la plaque lors du procédé SC1 pour t_s variable, $Q_g = 35\text{L}/\text{min}$, $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ et $\tau_{aging} = 6\text{jours}$.

t_s (s)	N_i	N_e/t_s (s ⁻¹)
12	2570	76
30	3560	72
60	3432	39
90	3515	29
198	3516	16
300	3574	11

TABLE 4.8 – Nombre de particules retirées par seconde en fonction du temps de spray t_s et du nombre de particules initialement présentes sur la surface N_i .

réduction de manière statistique du nombre d'impacts efficaces. Cet effet est pris en compte par la définition du terme de gauche de l'équation (4.11). Si l'on trace le pourcentage de particules restantes en fonction de t_s sur la figure 4.37, on constate qu'après 30s de procédé, la densité de particules présentes sur la surface est réduite de près de 60%. Le retrait particulaire étant proportionnel à la densité de particules en surface, cette observation explique donc la réduction de la vitesse de retrait avec l'augmentation de t_s . L'efficacité de retrait particulaire est donc bien liée à t_s .

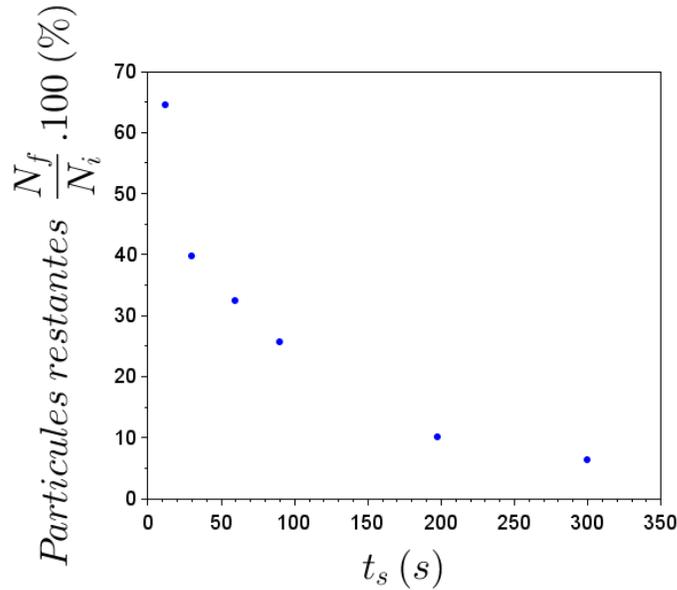


FIGURE 4.37 – Evolution de la proportion de particules de SiO_2 restantes sur la surface ($100 \cdot \frac{N_f}{N_i}$) en fonction de t_s lors d'un procédé de spray SC1.

Synthèse pour une contamination SiO_2 et un procédé de spray SC1

Dans cette synthèse, nous regroupons maintenant toutes les données expérimentales récupérées pour un procédé de spray SC1 et une contamination SiO_2 . Les plages de variation des différents paramètres sont répertoriées dans le tableau 4.9, on rappelle que le débit liquide Q_L est fixé à 100mL/min et la rotation est de 10RPM.

Paramètres	Plages de variation
t_s (s)	12 - 300
τ_{aging} (h)	4 - 336
Q_g (L/min)	15 - 35
HR (%)	13 ou 40
d_p (nm)	60

TABLE 4.9 – Plages de variation des différents paramètres lors du procédé de spray SC1 pour une contamination en SiO_2 .

Dans le cas de la contamination SiO_2 avec un spray SC1, on trace l'ensemble des données, soit en fonction de t_s uniquement (figure 4.38), soit en fonction des différents paramètres pris en compte dans notre modèle (figure 4.39). Dans le premier cas, on remarque que les points sont assez dispersés pour un t_s donné (notamment pour $t_s = 300$ s où N_e/N_i est inférieur à 0,1). Les régimes de saturation et de transition sont donc intriqués. Dans le second cas, les points anormalement

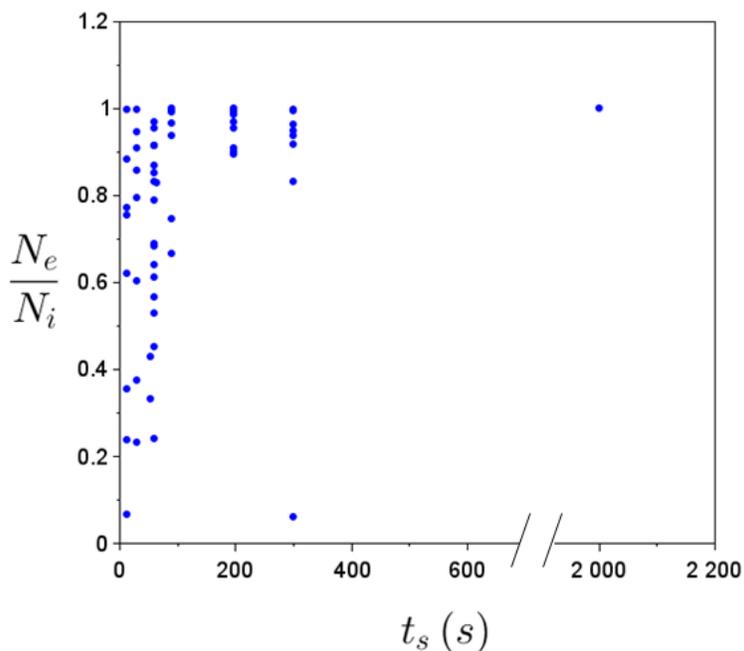


FIGURE 4.38 – Représentation de toutes les données expérimentales obtenues lors de cette étude pour un procédé de spray SC1 et une contamination SiO_2 pour une variation des paramètres selon le tableau 4.9 en fonction de t_s .

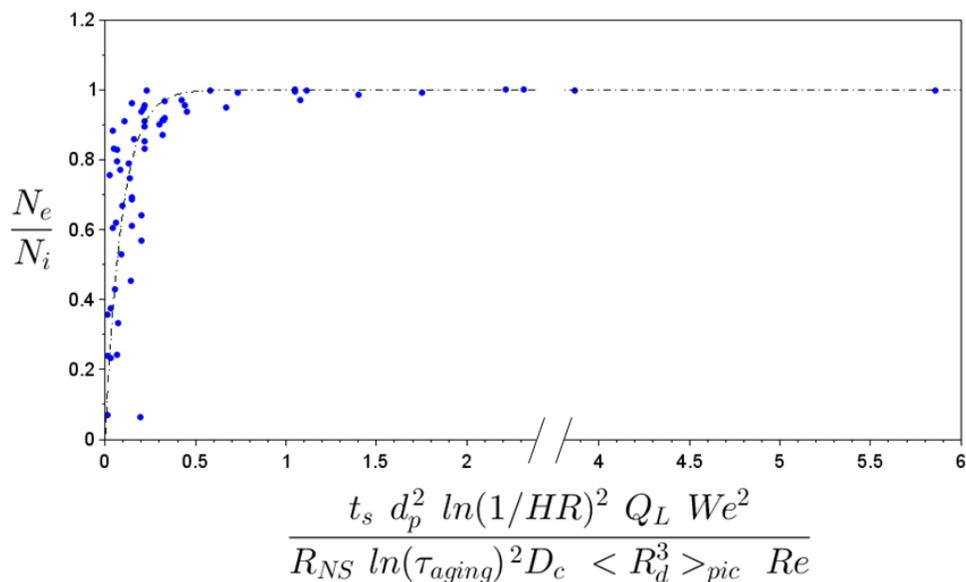


FIGURE 4.39 – Représentation de toutes les données expérimentales obtenues lors de cette étude pour un procédé de spray SC1 et une contamination SiO_2 pour une variation des paramètres selon le tableau 4.9 en fonction de $\frac{t_s d_p^2 Q_L We^2}{R_{NS} D_c \ln(\tau_{aging})^2 D_c \langle R_d^3 \rangle_{pic} Re} \left(\frac{\ln(1/HR)}{\ln(\tau_{aging})} \right)^2$. Le fit provient de l'équation (4.10) avec $\alpha'' = 10,7$.

bas sont regroupés dans le nuage de points proches de l'origine. Les régimes de saturation et de transition sont distingués et les données sont bien décrites par le fit de l'équation (4.10) avec un paramètre multiplicatif égal à 10,7 donc en accord raisonnable avec la valeur prédite par le modèle (23,7).

Synthèse pour une contamination Si_3N_4 et un procédé de spray SC1

Un regroupement similaire est effectué pour le procédé SC1 avec cette fois-ci la contamination en Si_3N_4 . De même que précédemment, $Q_L = 100\text{mL}/\text{min}$ et la rotation est de 10RPM. Les plages de variation des différents paramètres sont regroupées dans le tableau 4.10.

Paramètres	Plages de variation
t_s (s)	12 - 300
τ_{aging} (h)	144 - 336
Q_g (L/min)	35
HR (%)	25 ou 40
d_p (nm)	30 - 200

TABLE 4.10 – Plages de variation des différents paramètres lors du procédé de spray SC1 pour une contamination en Si_3N_4 .

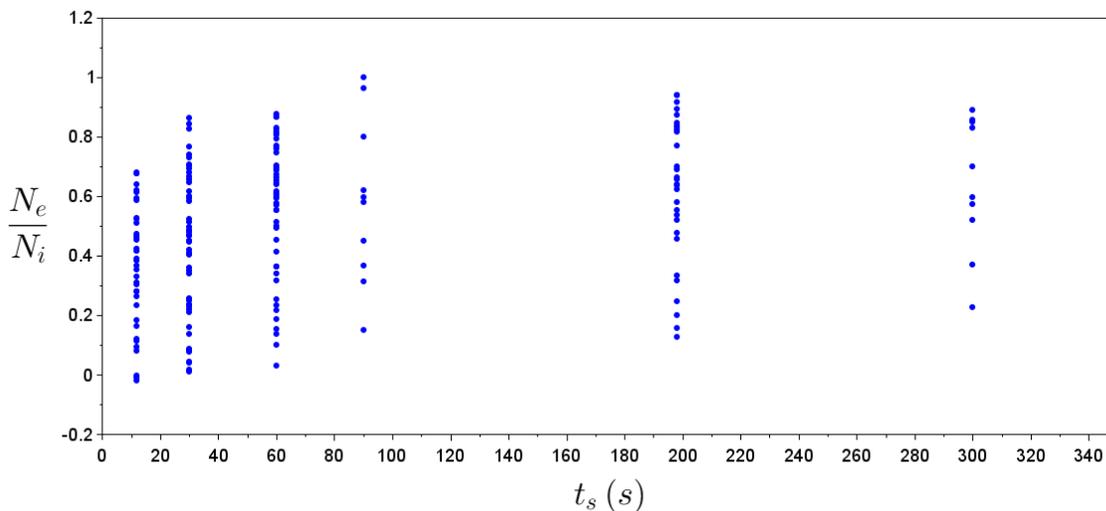


FIGURE 4.40 – Représentation de toutes les données expérimentales obtenues lors de cette étude pour un procédé de spray SC1 et une contamination Si_3N_4 pour une variation des paramètres selon le tableau 4.10 en fonction de t_s .

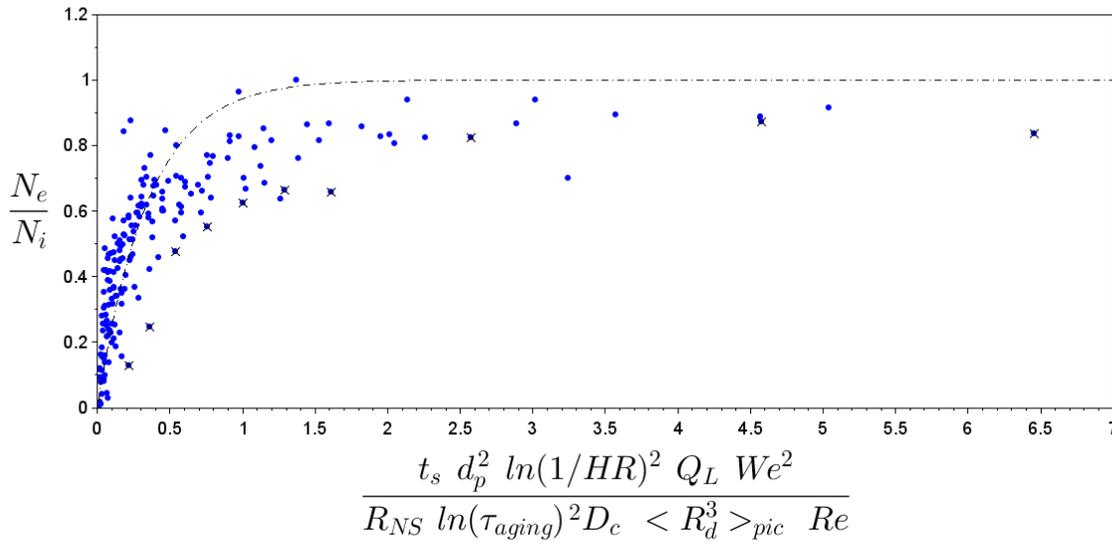


FIGURE 4.41 – Représentation de toutes les données expérimentales obtenues lors de cette étude pour un procédé de spray SC1 et une contamination Si_3N_4 pour une variation des paramètres selon le tableau 4.10 en fonction de $\frac{t_s d_p^2 Q_L We^2}{R_{NS} \ln(\tau_{aging})^2 D_c \langle R_d^3 \rangle_{pic} Re}$. Les données marquées par une croix correspondent toutes à la même plaque analysée. Le fit provient de l'équation (4.10) avec $\alpha'' = 2,9$.

De même que précédemment, on distingue les deux régimes avec la contamination en Si_3N_4 sur la figure 4.41 qui étaient inexistantes sur la figure 4.40. En effet, la contamination utilisée ici est polydisperse, l'efficacité du retrait étant fortement influencée par la taille des particules il est important de la prendre en compte. La dispersion des données est donc réduite par le modèle même si elle reste plus importante que dans le cas du SiO_2 . Cette différence est liée à la forme des particules de nitrure qui sont non sphériques et peuvent donc former plusieurs ponts capillaires avec la surface. Cette hypothèse explique aussi la valeur plus éloignée du coefficient multiplicatif : 2,9 par rapport à la valeur prédite par le modèle : 23,7.

4.5.2 Comparaison modèle et données de la littérature

Le modèle proposé peut aussi être comparé avec les données présentes dans la littérature et décrit en 1.3.2. Sato et al. [9] présentent dans leur étude l'efficacité mesurée en fonction de $V_d^2 D_d$ (figure 4.42a) selon un modèle basé sur la densité d'énergie d'une goutte (cf section 1.3.2). On rappelle que leurs expériences sont réalisées avec un **spray monodisperse** d'eau déionisée ($D_d = 22\mu\text{m}$ ou $D_d = 40\mu\text{m}$). La durée du spray ainsi que la densité de gouttes par seconde (f) ne sont pas précisées par les auteurs. Nous faisons cependant l'hypothèse que les auteurs ont maintenus t_s et f constants pour pouvoir comparer quantitativement leurs données (ce qui était l'objectif de leur

travail). Alors que la première hypothèse est facile à réaliser en pratique, la seconde hypothèse est moins évidente. La densité de gouttes par unité de temps s'écrit en effet $\frac{Q_L}{4/3 \pi R_d^3}$. Ainsi, si R_d est modifié, alors Q_L doit également être modifié. L'hypothèse suggère donc que le débit liquide a été ajusté délibérément à la taille des gouttes pour maintenir f constant. Ceci n'est pas un obstacle insurmontable : ces canons à gouttes monodisperses sont réalisés en forçant la rupture d'un jet liquide par l'instabilité de Rayleigh Plateau à une longueur d'onde fixe avec un piézoélectrique. Dans ce cas, le rayon des gouttes est proportionnel au rayon du tuyau utilisé (c'est d'ailleurs en modifiant la taille de celui-ci que la taille des gouttes est modifiée). Afin de maintenir une densité de gouttes par unité de temps constante pour deux tailles de tuyau différents, il faut donc travailler à des débits d'alimentation en liquide dans un rapport égal au rapport des rayons des tuyaux à la puissance 3 [10]. Ceci suggère que dans l'étude de Sato et al., les débits soient dans un rapport de 6. Les particules contaminantes sont des billes de SiO_2 de 78nm et le procédé de spray est effectué pour un $\tau_{aging} = 30\text{min}$.

En supposant que f est constante et en utilisant le fait que les gouttes sont monodisperses de taille R_d et qu'elles possèdent toutes la même vitesse V_d , l'évolution de l'efficacité peut être réécrite de la manière suivante :

$$-\ln \left(1 - \frac{N_e}{N_i} \right) = \frac{1}{S} f t_s \frac{9}{16 \Delta^2} \langle d_p^2 \rangle \frac{\ln(P_{sat}/P_v)^2}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)^2} V_d^3 R_d \frac{\rho_L \mu_L}{\gamma_L^2} \quad (4.12)$$

Le modèle de Sato et al. prévoit une variation de l'efficacité en $V_d^2 D_d$ alors que notre modèle prédit une évolution en $V_d^3 D_d$. Les deux prédictions sont tracées sur les figures 4.42a) et 4.42b).

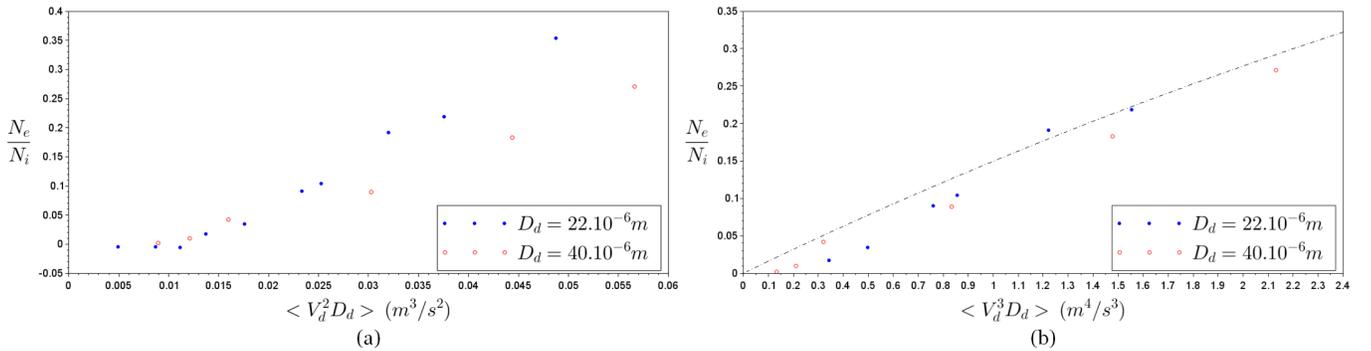


FIGURE 4.42 – Représentation de l'efficacité de retrait obtenue par Sato et al. [9]

a) En fonction de $V_d^2 D_d$ et donc d'une approche par densité d'énergie d'une goutte (cf section 1.3.2).

b) En fonction de $V_d^3 D_d$ correspondant au modèle proposé ici ainsi que le fit déterminé par l'équation (4.13) avec $\alpha^* = 0,16\text{s}^3 \cdot \text{m}^{-4}$.

On observe alors que les efficacités obtenues pour deux sprays se confondent sur une même

courbe décrite par l'équation suivante avec $\alpha^* = 0,16\text{s}^3.\text{m}^{-4}$:

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \alpha^* \langle V_d^3 D_d \rangle \quad (4.13)$$

Le modèle de cette thèse qui prédit la bonne variation en vitesse et taille de gouttes et un ajustement remarquable des données est donc satisfait.

Des résultats d'efficacité obtenus avec un **spray polydisperse** d'eau déionisée par Xu et al. [11] ont aussi été présentés dans la section 1.3.2. Comme tous les paramètres de l'étude (t_s , τ_{aging} , HR) sont maintenus constants, ces données ont été tracées en fonction de la relation empirique obtenue par Sato et al. : $\langle V_d \rangle^2 \langle D_d \rangle$ (figure 4.43a). Aucune tendance ne se dégage de cette figure. Nous souhaitons alors vérifier, si contrairement à cette relation empirique, notre modèle peut s'appliquer à ces résultats.

Le spray étant polydisperse, f dépend de la taille des gouttes, son expression doit être prise en compte dans la description de l'efficacité. Pour ce procédé, l'efficacité de retrait doit donc évoluer selon l'équation (4.11). Les données expérimentales sont tracées en fonction de $\langle V_d \rangle^3 \langle D_d \rangle / \langle D_d \rangle^3$ dans la figure 4.43b. Contrairement à la figure 4.43a, les deux régimes apparaissent : le régime de transition et le régime de saturation. Par ailleurs, ici aussi les données sont bien ajustées par l'équation (4.11).

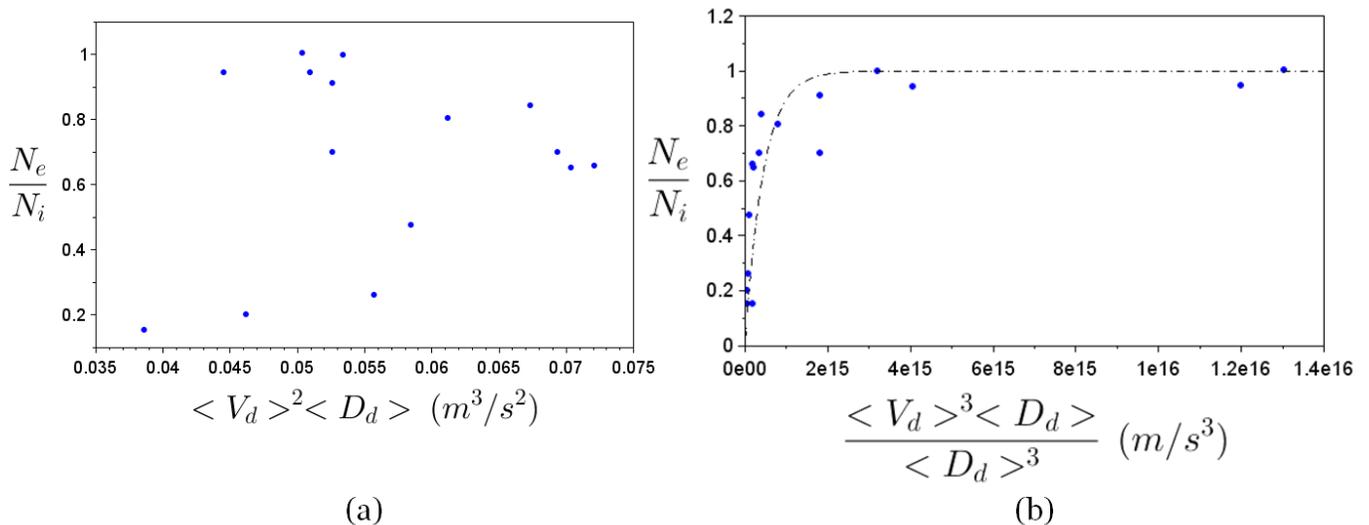


FIGURE 4.43 – Représentation de l'efficacité de retrait obtenue par Xu et al. [11]

a) En fonction de $\langle V_d \rangle^2 \langle D_d \rangle$ et donc d'une approche par densité d'énergie d'une goutte présentée par Sato et al. [9].

b) En fonction de $\langle V_d \rangle^3 \langle D_d \rangle / \langle D_d \rangle^3$ correspondant au modèle proposé ici ainsi que son fit.

Notre modèle a donc été comparé avec succès aux données présentes dans la littérature mais en

tenant compte uniquement de l'évolution de l'efficacité en fonction des caractéristiques des gouttes (V_d et D_d).

Bibliographie

- [1] A. J. Harrison, D. S. Corti, and S. P. Beaudoin. Capillary Forces in Nanoparticle Adhesion : A Review of AFM Methods. *Particulate Science and Technology*, 33(5) :526–538, 2016. [116](#)
- [2] D. L. Sedin and K. L. Rowlen. Adhesion Forces Measured by Atomic Force Microscopy in Humid Air. *Analytical Chemistry*, 72(10) :2183–2189, 2000. [116](#)
- [3] A. Iwasaki, A. Higuchi, and K. Komori. Dual-Fluid Spray Process for Particle and Fluorocarbon-Polymer Removal in BEOL applications. *ECS Transactions*, 69(8) :199–205, 2015. [142](#), [143](#)
- [4] P. Petitjeans and P. Kurowski. Fluides non miscibles / fluides miscibles : des similitudes intéressantes. *C. R. Académie des Sciences Paris Série II b*, 325 :587–592, 1997. [142](#)
- [5] P. Petitjeans. Une tension de surface pour les fluides miscibles. *C. R. Académie des Sciences Paris Série II b*, 322 :673–679, 1996. [142](#)
- [6] K. A. Reinhardt and R. F. Reidy. *Handbook of Cleaning for Semiconductor Manufacturing*, volume 542. 2010. [144](#)
- [7] X. M. Yang, Z. W. Zhong, E. M. Diallo, Z. H. Wang, and W. S. Yue. Silicon wafer wettability and aging behaviors : Impact on gold thin-film morphology. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 26 :25–32, 2014. [144](#)
- [8] F. Tardif, O. Raccurt, J. C. Barbé, F. de Crécy, P. Besson, and A. Danel. Mechanical Resistance of Fine Microstructures Related to Particle Cleaning Mechanisms. In *Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing VIII*, pages 153–160. 2003. [149](#)
- [9] M. Sato, K. Sotoku, K. Yamaguchi, T. Tanaka, M. Kobayashi, and S. Nadahara. Analysis on Threshold Energy of Particle Removal in Spray Cleaning Technology. *ECS Transactions*, 41(5) :75–82, 2011. [30](#), [33](#), [34](#), [35](#), [155](#), [156](#), [157](#)
- [10] Y. Wang and L. Bourouiba. Unsteady sheet fragmentation : droplet sizes and speeds. *Journal of Fluid Mechanics*, 848 :946–967, 2018. [156](#)
- [11] K. Xu, S. Pichler, K. Wostyn, G. Cado, C. Springer, G. Gale, M. Dalmer, P. W. Mertens, T. Bearda, E. Gaulhofer, and D. Podlesnik. Removal of Nano-particles by Aerosol Spray : Effect of Droplet Size and Velocity on Cleaning Performance. *Solid State Phenomena*, 145-146 :31–34, 2009. [30](#), [33](#), [35](#), [157](#)

Chapitre 5

RETRAIT PARTICULAIRE PAR COUCHAGE POLYMÈRE

Sommaire

5.1	Mise en évidence du phénomène	163
5.1.1	Matériel et méthode	163
	Contamination	164
	Couchage polymère	164
	Retrait du polymère par traitement humide	165
5.1.2	Comparaison avec les observations de la littérature	166
5.2	Identification des étapes clés du procédé	168
5.2.1	Le retrait du polymère	168
	Influence de la méthode de traitement humide	168
	Importance de l'étape d'eau dans le procédé de retrait de la couche polymère	170
5.2.2	Le couchage polymère	173
	L'importance de la présence de polymère	173
	Influence de la nature du polymère	174
	Influence de l'épaisseur de la couche polymère	176
	Conditions sur la température de recuit	176
5.3	Performances du procédé	180
5.3.1	Temps de vieillissement du contact τ_{aging}	180
5.3.2	Nature et taille de la contamination	181
5.3.3	Texturation de la surface	183
5.4	Discussion	184
5.4.1	Caractéristiques des couches polymères	185
	La viscosité	185
	La visco-élasticité	185
5.4.2	Retrait partiel de la couche polymère	186
5.4.3	Comportement des couches polymères face à une contrainte	192
5.5	Conclusion	194
	Bibliographie	197

L'efficacité de nettoyage par spray dépend beaucoup de la taille et de la nature des particules comme présenté aux chapitres 3 et 4 de cette thèse : les plus grosses particules sont plus facilement ôtées de la surface que les petites. C'est un des inconvénients de cette méthode puisque le procédé de nettoyage idéal permettrait de retirer toutes les particules indépendamment de leur forme, nature et intensité d'adhésion avec la surface. Nous avons également vu aux chapitres précédents que les sprays sont moins efficaces pour nettoyer des surfaces texturées et peuvent facilement endommager les motifs les plus fragiles.

Dans ce cadre, l'application temporaire d'une fine couche de polymère déposée sur la surface avant d'effectuer son retrait contrôlé, brièvement évoquée dans la section 1.3.2, est un procédé prometteur. Des travaux effectués par Zhu et al. [1] démontrent que l'efficacité de nettoyage est indépendante de la taille des particules pour ce type de procédé. Par ailleurs, l'expérience acquise sur le couchage de polymère, couramment utilisé dans le domaine de la microélectronique et en lithographie montre que les macromolécules peuvent remplir et combler des tranchées présentes sur les plaques texturées pour des profondeurs et des largeurs de l'ordre du micromètre. En outre, lors du retrait de ces couches polymériques, les motifs demeurent intacts sur les surfaces. Ceci suggère que les méthodes de retrait basées sur le couchage temporaire de polymère permettraient donc de s'affranchir du deuxième inconvénient majeur de la décontamination par spray à savoir : leur moindre efficacité en présence de texture. Toutefois, les études de la littérature mentionnant ce genre de techniques restent mal documentées et comprises. Notamment, il n'existe pas de consensus sur les propriétés optimales de la couche polymère déposée ni sur la meilleure façon de retirer le polymère.

Dans ce chapitre, nous nous contenterons de décortiquer les différentes étapes qui nous ont amenées à l'élaboration d'un procédé de retrait prometteur, mis au point à STMicroelectronics avant et pendant ma thèse. Cette démarche a pour but de bâtir un cadre de compréhension préliminaire au retrait particulaire observé dans cette thèse et de donner des réponses partielles à certaines questions légitimes soulevées par ce procédé, comme :

- Toutes les méthodes de retrait de la couche polymère permettent-elles un retrait particulaire ?
- Tous les polymères sont-ils susceptibles de promouvoir le détachement des particules ?
- Quelles sont les caractéristiques clefs sur le couchage et le retrait du polymère qui permettent d'augmenter l'efficacité du retrait particulaire ?
- Quels sont les mécanismes mis en jeu dans cette méthode de décontamination ?

Pour répondre à ces interrogations, nous évaluerons tout d'abord l'efficacité du retrait particulaire en fonction de différentes méthodes de retrait du polymère. Ces méthodes sont basées sur l'utilisation d'une même solution chimique mais distribuée sur la surface de manière différente.

Trois procédés décrits plus précisément dans la section 5.1.1 sont comparés :

- **Procédé monoplaquette** : Distribution centrale de la chimie sur une plaque en rotation.
- **Bain de chimie** : Immersion des surfaces dans la chimie entraînant uniquement une action chimique et non une combinaison d'action chimique et physique.
- **Procédé multiplaquettes** : Action physique d'un spray combinée à l'action de la chimie.

Une fois l'efficacité selon la méthode de retrait quantifiée, les capacités de décontamination de différentes couches de polymère sont testées. Les influences de divers paramètres tels que l'épaisseur ou la température de recuit sont aussi étudiées. Par la suite, la performance de cette méthode est analysée notamment vis-à-vis de facteurs ayant montré une forte influence sur l'efficacité de retrait particulaire, c'est-à-dire : le temps de contact entre la particule et la surface (τ_{aging}), la nature (SiO_2 et Si_3N_4) et la taille (d_p) des particules ainsi que la présence de motifs. Finalement une proposition de mécanisme est effectuée.

Avant de commencer l'étude sur l'efficacité de retrait particulaire de la méthode, nous allons présenter le matériel ainsi que le protocole utilisé.

5.1 Mise en évidence du phénomène

5.1.1 Matériel et méthode

L'enchaînement des différentes étapes est représenté sur la figure 5.1. La contamination est tout d'abord réalisée puis après un temps d'attente τ_1 , un film de polymère est couché sur la surface. Finalement après un temps τ_2 , cette couche est retirée par voie humide.

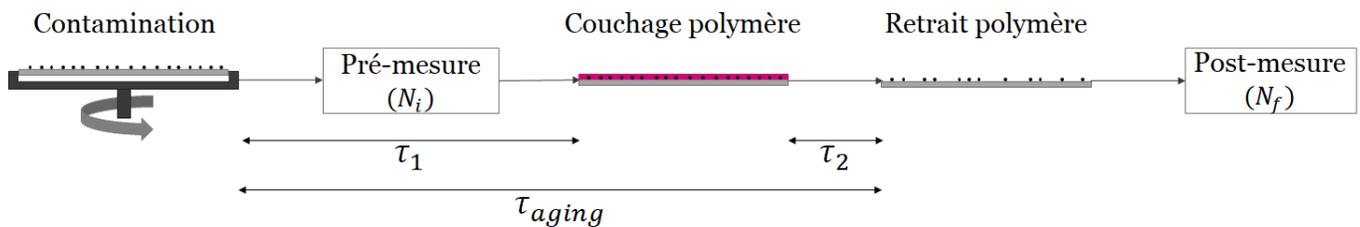


FIGURE 5.1 – Schéma représentant les temps caractéristiques et les différentes étapes du procédé par couchage polymère.

Contamination

Dans ce chapitre, la partie contamination reste équivalente à celle présentée précédemment (section 2.2) : le substrat utilisé est une surface de 300 mm de diamètre de silicium. Le procédé de nettoyage antérieur à la contamination intentionnelle reste également le même. La contamination consiste toujours en un dépôt des particules contenues dans une solution aqueuse sur la plaque en rotation. Les contaminants employés sont les solutions de particules de :

- SiO₂ monodisperse de diamètre $d_p=60$ nm.
- Si₃N₄ polydisperse où d_p est compris entre 30 et 200 nm.

Couchage polymère

Suite à la contamination intentionnelle de la surface, un couchage du polymère est réalisé après un temps d'attente τ_1 . Ce couchage comporte plusieurs étapes :

1. Le pré-mouillage.
2. Le couchage polymère.
3. Le recuit.

La première étape est un pré-mouillage de la plaque par un solvant : le Propylène Glycol Methyl Ether Acetate (PGMEA). L'intérêt de ce dernier est de réduire la quantité de polymère nécessaire pour un étalement uniforme à la bonne épaisseur sur la surface en facilitant son mouillage par le polymère. Lorsque le PGMEA est utilisé, la quantité de polymère nécessaire est réduite de moitié et est d'environ 1mL. Cette étape permet essentiellement de réduire les coûts d'utilisation de polymère.

Dans l'étape de couchage suivante, le polymère est distribué au centre de la plaque par un jet. La vitesse de rotation de la surface permet de réguler l'épaisseur finale en fonction de la viscosité de la solution employée. Dans cette étude, trois solutions sont comparées :

- Polymère A : déposée à une épaisseur de 1800nm.
- Polymère B : déposée à une épaisseur de 5000nm.
- Polymère C : déposée à une épaisseur de 410nm.

Ces trois polymères sont composés d'un mélange de différents produits dont tous les composés ne sont pas connus. Cependant, le polymère principal reste le poly(p-hydroxystyrene-co-t-

butylacrylate) et le solvant du mélange le PGMEA.

Finalement, l'étape de recuit permettant la densification de la couche par l'évaporation du solvant encore présent à l'intérieur de celle-ci peut être effectuée [2]. Les recuits utilisés dans cette étude ne provoquent pas la réticulation de la couche polymère. Lorsque la température de recuit est supérieure à celle de la transition vitreuse (T_g) du polymère, une compaction de la couche est aussi observée. Les recuits de références ainsi que la T_g pour les différentes couches polymère sont les suivants :

- Polymère A d'épaisseur 1800nm : recuit à 130°C pendant 90s, $T_g = 130^\circ\text{C}$.
- Polymère B d'épaisseur 5000nm : recuit à 160°C pendant 60s, $T_g = 90^\circ\text{C}$.
- Polymère C d'épaisseur 410nm : recuit à 110°C pendant 90s, $T_g = 140^\circ\text{C}$

Retrait du polymère par traitement humide

Suite à son dépôt et donc après un temps d'attente τ_2 , la couche polymère est retirée par des moyens chimiques pouvant être combinés à une action physique. L'action chimique pour les trois procédés repose sur la distribution d'un mélange d'acide sulfurique et de peroxyde d'hydrogène (SPM) suivie par une distribution de SC1. Les différents équipements employés pour le retrait du polymère sont :

- **Le jet monoplaquette** : Il s'agit du même équipement que celui employé avant la contamination intentionnelle (figure 5.2a). La surface est donc en rotation sur elle-même mais cette fois-ci, la distribution de SPM puis de SC1 s'effectue par un jet fixé au centre de la plaque. Cette dernière est ensuite séchée par rotation et par une arrivée d'azote.
- **Le bain de chimie** : Dans ce cas, plusieurs plaques peuvent être traitées simultanément. Celles-ci sont placées sur un support afin d'être immergées dans des bains de solution chimique successifs (figure 5.2b) : un bain de SPM puis un bain de SC1, avant d'être séchées par centrifugation.
- **Le spray multiplaquettes** : De même que précédemment, plusieurs surfaces peuvent être manipulées en même temps. Les plaques sont ici positionnées dans un panier en rotation autour d'un axe à la même position que le spray (figure 5.2c). La solution chimique est distribuée sous forme d'un spray de manière perpendiculaire aux surfaces combinant ainsi une action physique à l'action chimique. La pression d'atomisation est de 2,8bar. Ce procédé sera dénommé dans la suite de ce manuscrit comme un procédé multiplaquettes.

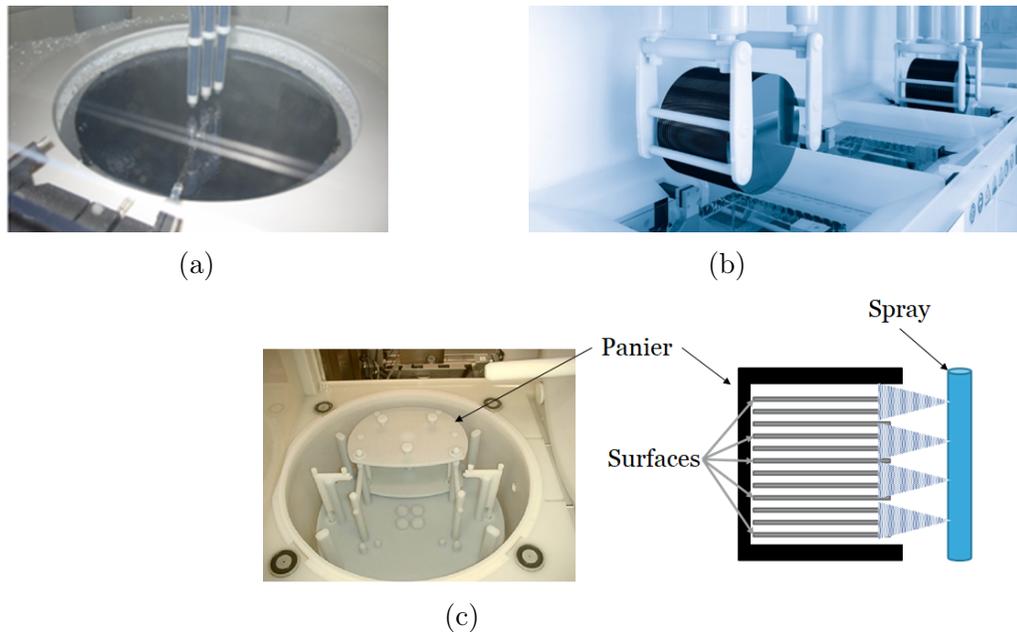


FIGURE 5.2 – a) Photographie de l'équipement jet mono-plaquette.
 b) Photographie d'un équipement de type bain de chimie.
 c) Photographie et schéma en vue de profil de l'équipement spray multi-plaquettes.

5.1.2 Comparaison avec les observations de la littérature

Différents procédés basés sur l'utilisation de polymère sont présents dans la littérature. De premières analyses sur la capacité de retrait particulaire par des fluides viscoélastiques ont été menées par Walker et al. [3]. Dans cette étude, l'influence positive sur l'efficacité de retrait de l'élasticité d'un fluide a été mise en avant. En effet, plusieurs tests ont été réalisés avec des fluides de différentes concentrations de polyacrylamide (PAM). En augmentant la concentration de PAM, l'élasticité de la solution est accrue et le retrait particulaire est amélioré. De plus, les viscosités pour les différentes concentrations de PAM en fonction du taux de cisaillement ont été mesurées. Pour les différentes concentrations, la viscosité est de $0,22 \pm 0,04 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ lorsque le taux de cisaillement est inférieur à 1 s^{-1} . Cependant, plus la solution est concentrée en PAM plus celle-ci présente un caractère rhéofluidifiant et donc une viscosité plus faible avec l'augmentation du taux de cisaillement. Une autre conclusion de cette étude est qu'un fluide newtonien, ici une solution de glycérol, présentant la même viscosité de cisaillement ne permet aucun retrait particulaire.

Une autre méthode présentée par Lin et al. [4] consiste de la même manière en un couchage d'un film polymère, ici du Polydiméthylsiloxane (PDMS), par centrifugation sur une surface pouvant être texturée. Le polymère subi ensuite un recuit permettant sa réticulation. Cependant, cette fois-ci, le principe de retrait du film est basé sur un mécanisme de "peeling". Afin d'obtenir une

efficacité de retrait particulaire, la centrifugation est nécessaire lors du couchage du polymère. En effet, lorsque la solution est simplement versée sur la surface sans rotation, l'efficacité de retrait particulaire est pratiquement nulle tandis que, lorsque la centrifugation est réalisée à 200RPM, le procédé permet le retrait de particules de taille micrométrique. Les performances sont encore améliorées en augmentant la vitesse de rotation à 600RPM menant au retrait de particules de 50nm de diamètre. Cette forte dépendance est expliquée par les auteurs en reliant l'augmentation de la vitesse de rotation à l'accroissement de la surface de contact entre le polymère et la particule.

Une méthodologie différente des précédentes est exposée ici [5]. Dans ce cas, une surface recouverte de colonnes de PDMS est mise en contact avec la surface de Polyméthacrylate de méthyle (PMMA) recouverte de particules de SiO_2 de diamètre compris entre 0,26 et $7,75\mu\text{m}$. Le principe de décontamination de cette surface repose sur une plus grande énergie d'adhésion surfacique entre le SiO_2 et le PDMS qu'entre le SiO_2 et le PMMA. Ainsi, lorsque les colonnes entrent en contact avec les particules, ces dernières sont transférées de la surface à décontaminer aux piliers de PDMS menant donc à un retrait particulaire efficace. Cette méthode est non destructive mais est fortement dépendante de la nature de la surface contaminée, des particules ainsi que de la nature des piliers. Une analyse géométrique a été effectuée afin de déterminer qu'un échantillon de 1cm^2 de piliers de PDMS de $50\mu\text{m}$ permet de nettoyer une surface de 9cm^2 de PMMA recouverte d'une monocouche de particules de SiO_2 de $7,75\mu\text{m}$ de diamètre. Le diamètre des colonnes doit néanmoins rester proche du diamètre des particules, moins de huit fois supérieur, afin que les performances soient optimales. En effet, avec des piliers de $50\mu\text{m}$ de diamètre, il est impossible de nettoyer complètement une surface recouverte de particules de taille $d_p = 0,26\mu\text{m}$ tandis qu'une efficacité de 100% de retrait est obtenue avec la même conformation de pilier sur un échantillon de $240\mu\text{m} \times 240\mu\text{m}$ recouvert de particules de SiO_2 de $7,75\mu\text{m}$ de diamètre (figure 5.3). Cependant, aucun ordre de grandeur du temps de procédé n'est précisé ici.

Un dernier protocole quelque peu similaire à celui proposé dans cette thèse est mis en avant par Aibara et al. [6]. Un film polymère est couché sur la surface à décontaminer puis retiré par un traitement liquide. La nature du polymère, du fluide ainsi que la méthode de retrait du film polymère par traitement liquide ne sont pas précisées par les auteurs. Dans ce cas, l'efficacité de la méthode est évaluée pour différentes tailles de particules de SiO_2 ($d_p = 30 - 70 - 100 - 200\text{nm}$) et diverses surfaces (silicium, nitrure de silicium et nitrure de titane sans motifs, silicium texturées). Pour toutes les conformations, le retrait particulaire est supérieur à 80% d'efficacité. Les auteurs basent ce mécanisme sur une différence d'énergie d'adhésion entre la particule et la surface et la particule et le polymère en comparant les différentes énergies de surface ainsi que les surfaces de contact. Dans le cas où la particule possède une plus forte énergie d'adhésion avec le polymère, celle-ci est retirée de la surface lors du "lift-off" du polymère (figure 5.4).

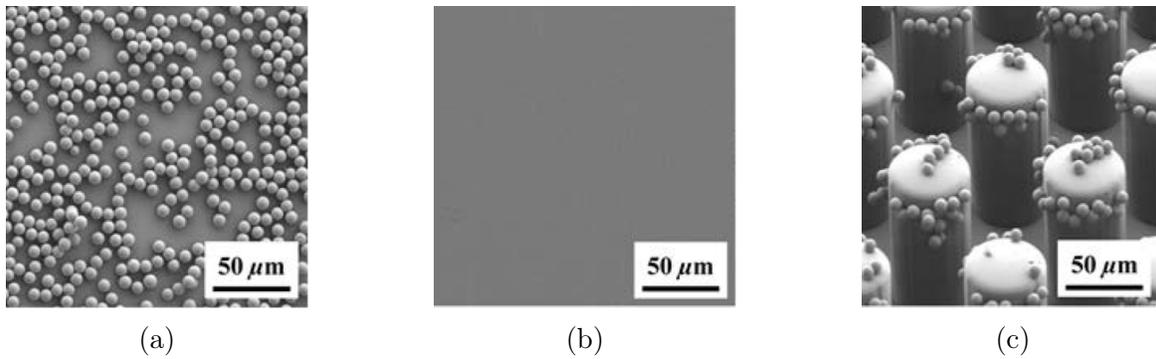


FIGURE 5.3 – Images par microscopie électronique à balayage
 a) De la contamination initiale d'une surface de PMMA par des particules de SiO_2 de $7,75\mu\text{m}$ de diamètre [5].
 b) De la surface de PMMA suite à son nettoyage par le procédé utilisant des colonnes de $50\mu\text{m}$ de diamètre de PDMS [5].
 c) Des colonnes de $50\mu\text{m}$ de diamètre de PDMS suite au procédé de nettoyage [5].

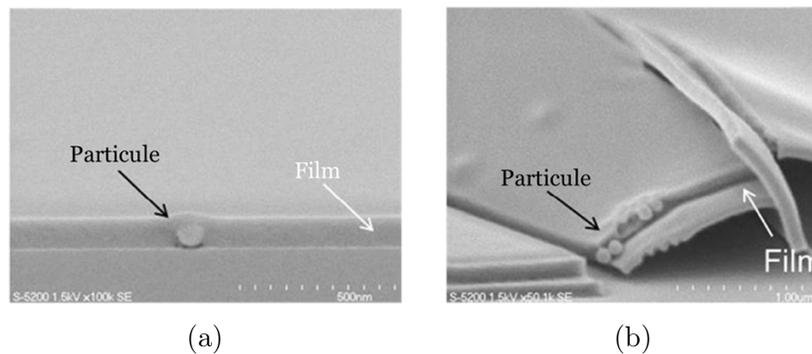


FIGURE 5.4 – Images par microscopie électronique à balayage
 a) D'une surface recouverte par un film polymère encapsulant une particule [6].
 b) Du phénomène de "lift-off" du film polymère entraînant avec lui la particule [6].

5.2 Identification des étapes clés du procédé

5.2.1 Le retrait du polymère

Influence de la méthode de traitement humide

La possibilité de décontamination par étalement de polymère puis par son retrait par méthode physico-chimique doit maintenant être vérifiée. Pour cela, trois procédés de retrait de la couche de polymère A sont envisagés. Les cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité relevée sont présentées sur la figure 5.5.

Ce premier résultat montre que cette méthode est bien capable de retirer des particules de la surface. Cependant, le retrait particulaire est dépendant de la manière dont la couche polymère est

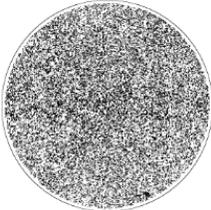
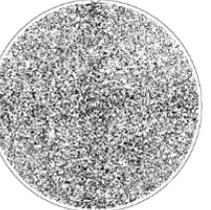
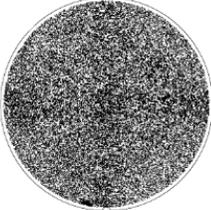
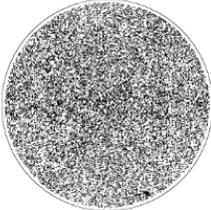
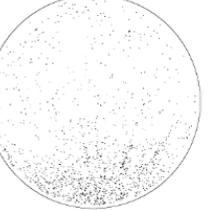
	Polymère A Recuit 130°C		
	Monoplaquette	Bain de chimie	Multiplaquettes
Cartographie Pré-mesure			
Cartographie Post-mesure			
$\frac{N_e}{N_i}$	0	0	0,89

FIGURE 5.5 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l’efficacité du procédé pour un coulage du polymère A sur la surface contaminée avec des billes de SiO_2 , le retrait du polymère est effectué soit sur l’équipement monoplaquette, soit par bain de chimie soit sur l’équipement multiplaquettes, $\tau_1 = 1$ jour et $\tau_2 = 1$ jour.

enlevée et seul le procédé par spray multiplaquettes est efficace avec une valeur de N_e/N_i calculée sur toute la surface de 0,89. Néanmoins, avec ce procédé, le retrait est non uniforme : une efficacité plus faible est obtenue proche de la zone de distribution du spray (la direction du spray est représentée par la flèche) ainsi que sur des lignes droites (plus marquées sur la figure 5.9). Le point d’intersection de ces lignes se trouve être le centre de rotation autour duquel les plaques tournent correspondant aussi à la position du spray. Avec les autres processus de retrait, dans lesquelles seule une action chimique est présente, aucune particule n’est retirée de la surface. Différentes questions se posent alors :

- Quelles caractéristiques nécessaires au retrait particulaire sont présentes avec le procédé par spray multiplaquettes et absentes sur les autres méthodes ?
- Pourquoi la décontamination est-elle non uniforme ?

Pour répondre à ces questions, il est nécessaire d’approfondir les différences entre les multiples procédés. En effet, la méthode chimique appliquée pour la dissolution et le retrait de la couche polymère dans les trois cas est effectivement la même : il s’agit d’un enchaînement de SPM puis de SC1. Cependant, en plus d’un moyen différent de distribution des solutions, dans le cas du spray multiplaquettes, une étape préliminaire est ajoutée afin de monter la température de l’environne-

ment proche des plaques. Cette étape consiste en une distribution par spray durant 180s d'eau chaude (avec pour température de consigne 95°C) permettant d'atteindre une température proche de 80°C au niveau des surfaces.

Importance de l'étape d'eau dans le procédé de retrait de la couche polymère

- Influence de l'étape d'eau

Dans le but de visualiser l'influence de l'étape d'eau dans le procédé multiplaquettes, celle-ci est retirée de l'enchaînement des solutions chimiques : seule la succession de SPM et de SC1 est conservée. La comparaison de l'efficacité avec et sans l'ajout d'eau chaude préalable sur l'équipement spray multiplaquettes est réalisée sur la figure 5.6.

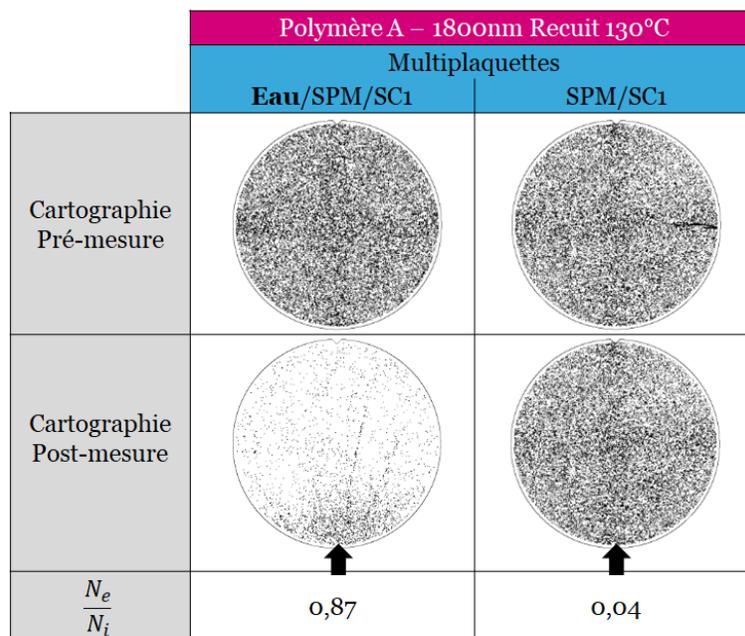


FIGURE 5.6 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé pour un coulage du polymère A sur la surface contaminée avec des billes de SiO₂, le retrait du polymère est effectué sur l'équipement spray multiplaquettes avec soit l'étape d'eau puis la distribution de SPM et de SC1 soit sans l'étape d'eau préliminaire, $\tau_1 = 15$ jours et $\tau_2 = 42$ jours.

Sur cette figure, on observe qu'en l'absence de l'étape d'eau presque aucune particule n'est retirée. Cette étape est donc nécessaire pour l'obtention de retrait particulaire. Dans le but de vérifier son impact celle-ci est rajoutée sur le procédé monoplaquette de deux manières différentes :

- Ajout de l'étape d'eau sur l'équipement monoplaquette puis enchaînement de SPM et de SC1 sur ce même équipement.

- Réalisation de l'étape d'eau sur l'équipement multiplaquettes, séchage de la plaque puis distribution de SPM et de SC1 sur l'équipement monoplaquette.

Les résultats obtenus pour les différents procédés présentés dans le tableau 5.1 sont répertoriés sur la figure 5.7.

	Eau	SPM/SC1
Résultats a) et b)	Multiplaquettes	Monoplaquette
Résultats c)	Monoplaquette	

TABLE 5.1 – Description des expériences réalisées afin de visualiser l'influence de l'étape d'eau sur l'efficacité de retrait particulaire du procédé.

Pour les colonnes a) et b), le procédé est strictement identique, seul les temps d'attente entre les étapes varient. Six plaques ont subi ce procédé, les deux avec les temps d'attente de la colonne a) donnent une efficacité de 0,48 et 0,52 tandis que les quatre avec les temps d'attente de la colonne b) donnent toutes une efficacité nulle. Concernant la colonne c), la manipulation a été effectuée sur quatre plaques avec des ordres de grandeur de τ_1 et τ_2 similaires, aucune particule n'est retirée de ces surfaces. La non reproductibilité des résultats pour le premier procédé est donc probablement lié à des temps d'attente différents selon les plaques. En effet, le procédé efficace sur spray multiplaquettes enchaîne les étapes d'eau, de SPM et de SC1, ce n'est pas le cas ici. Afin de pouvoir transférer la plaque d'un équipement à l'autre, la surface est séchée. La couche polymère n'est probablement pas modifiée de la même manière lorsque toutes les étapes s'enchaînent ou lorsqu'elles sont séparées par un séchage. En effet, si l'on réalise la séquence de retrait du polymère par l'équipement spray batch en effectuant un séchage entre l'étape d'eau et les étapes de distribution de SPM et de SC1, l'efficacité de retrait est réduite. Dans le cas du polymère A avec une température de recuit de 130°C, l'efficacité de retrait passe de 0,85 à 0,6 en présence du séchage entre les étapes.

Si on se concentre maintenant sur le procédé où toutes les étapes s'enchaînent sur l'équipement monoplaquette, on remarque qu'aucun retrait particulaire n'est observé. La dynamique de l'écoulement n'est cependant pas le même. En effet, l'eau est distribuée au centre de la plaque en rotation (pour notre étude la rotation a été réduite à 10RPM) la pénétration du fluide dans la couche polymère est donc différente du cas où l'eau est distribuée en gouttelettes sur la tranche de la plaque. De plus, la quantité d'eau distribuée par l'équipement spray multiplaquettes est 10 fois plus importante (environ 10L/min) que celle distribuée sur l'équipement monoplaquette toutefois cette quantité peut être distribuée sur 50 plaques simultanément menant à une quantité d'eau par plaque inférieure à celle de l'équipement monoplaquette. Le polymère ayant des propriétés viscoélastiques, son comportement est modifié selon la contrainte appliquée. La méthode de distribution

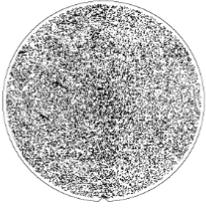
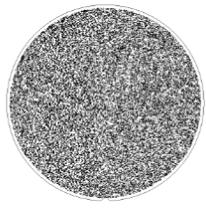
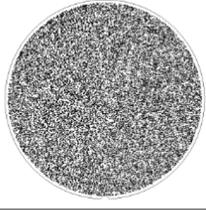
Polymère A – 1800nm Recuit 130°C			
Multiplaquettes Eau + Séchage + Monoplaquette SPM/SC1		Monoplaquette Eau/SPM/SC1	
	Résultat a)	Résultat b)	Résultat c)
Cartographie Pré-mesure			
Cartographie Post-mesure			
$\frac{N_e}{N_i}$	0,52	0	0

FIGURE 5.7 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l’efficacité du procédé pour un couchage du polymère A sur la surface contaminée avec des billes de SiO_2 , le retrait du polymère est effectué :

Résultat a) Avec une étape d’eau sur l’équipement spray multiplaquettes et une distribution de SPM et SC1 sur l’équipement monoplaquette, $\tau_1 = 15$ jours et $\tau_2 = 6$ jours et le temps écoulé entre les deux étapes de retrait est de 7jours.

Résultat b) Avec une étape d’eau de sur l’équipement spray multiplaquettes et une distribution de SPM et SC1 sur l’équipement monoplaquette, $\tau_1 = 7$ heures et $\tau_2 = 20$ heures et le temps écoulé entre les deux étapes de retrait est de 12heures.

Résultat c) Avec un enchaînement de l’étape d’eau et de la distribution de SPM et de SC1 sur l’équipement monoplaquette, $\tau_1 = 1,5$ jours et $\tau_2 = 1$ jour.

des fluides joue donc un rôle sur les performances du retrait particulaire et une action physique est primordiale lors du retrait de la couche polymère.

- Influence de la durée et de la température de l’étape d’eau sur le retrait particulaire

Une fois l’étape d’eau reconnue comme une étape clef, nous avons voulu savoir si sa durée ou si sa température peuvent influencer les performances en utilisant le polymère A avec son recuit de référence et son retrait sur l’équipement multiplaquettes. Pour cela, la durée de l’étape est réduite de 180s à 60s, la quantité totale d’eau distribué reste toutefois toujours supérieure à celle distribuée lors du procédé monoplaquette. Cette réduction n’apporte aucune modification quant à l’inhomogénéité du retrait et $N_e/N_i = 0,87$ proche de l’efficacité obtenue pour les mêmes conditions avec un temps d’étape d’eau chaude de 180s ($N_e/N_i = 0,89$).

Pour la température, deux modifications sont effectuées : une augmentation à 110°C et une réduction de la température à 20°C. Avec la température de 110°C, aucune différence n'est observée et N_e/N_i vaut 0,86. Par contre lorsque l'eau n'est plus chauffée, aucune particule n'est retirée de la surface. La température influence bien l'efficacité de retrait et le comportement à l'interface polymère/surface semble donc différent si l'eau est chauffée ou non. En effet, une étude effectuée par Sanada et al. [7] montre qu'en plaçant une plaque de silicium recouverte par un polymère dans un environnement où la température et l'humidité sont constantes (dont les valeurs n'ont cependant pas été précisées par les auteurs) des ondulations apparaissent sur la surface (figure 5.8). Dans notre cas, les surfaces recouvertes de polymère ont été observées macroscopiquement après 180s, 300s et 600s de distribution d'eau chaude sur équipement multiplaquette sans qu'aucune transformation ne soit remarquée. Cependant, suite au mouillage de la plaque et avant que cette dernière ne soit observée, celle-ci est séchée dans l'équipement, les ondulations sont donc peut être trop faibles ou réduites par le séchage afin d'être visualisées macroscopiquement.

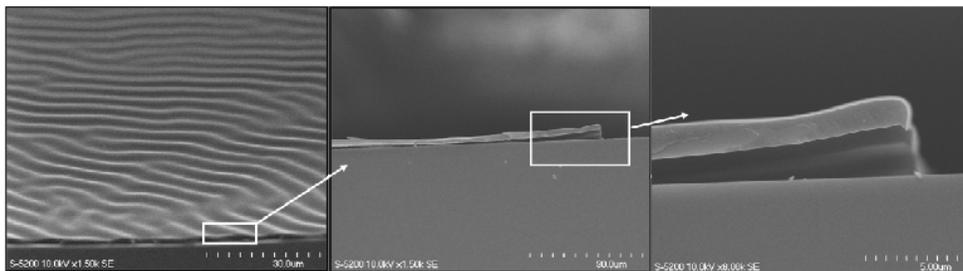


FIGURE 5.8 – Observation par microscope électronique à balayage de l'effet de la conservation d'une surface de silicium recouverte d'un film polymère sous atmosphère humide [7].

L'étape d'eau est donc une étape cruciale pour l'obtention d'un retrait particulaire. Cependant, son impact ainsi que les modifications entraînées notamment au niveau de l'interface polymère/surface ne sont pas clairement définis.

Le procédé utilisant l'équipement spray multiplaquettes pour retirer la couche polymère étant le seul pour lequel la décontamination est visible de manière reproductible, cette méthode est considérée comme le procédé de référence dans le reste de cette étude.

5.2.2 Le couchage polymère

L'importance de la présence de polymère

Maintenant que le procédé de retrait de polymère le plus concluant est déterminé, nous cherchons à savoir si la présence de la couche polymère est nécessaire au retrait particulaire ou si l'action physique du spray combinée à l'action chimique du SPM sont suffisantes. Pour cela, deux

plaques possédant le même historique de contamination et de stockage mais dont une seule des deux est recouverte par le polymère A subissent le procédé de spray multiplaquettes. Sur la figure 5.9, aucune particule n'est retirée lorsque la couche polymère est absente de la surface en amont du procédé de spray. Cette couche est donc bien nécessaire au mécanisme de détachement des particules.

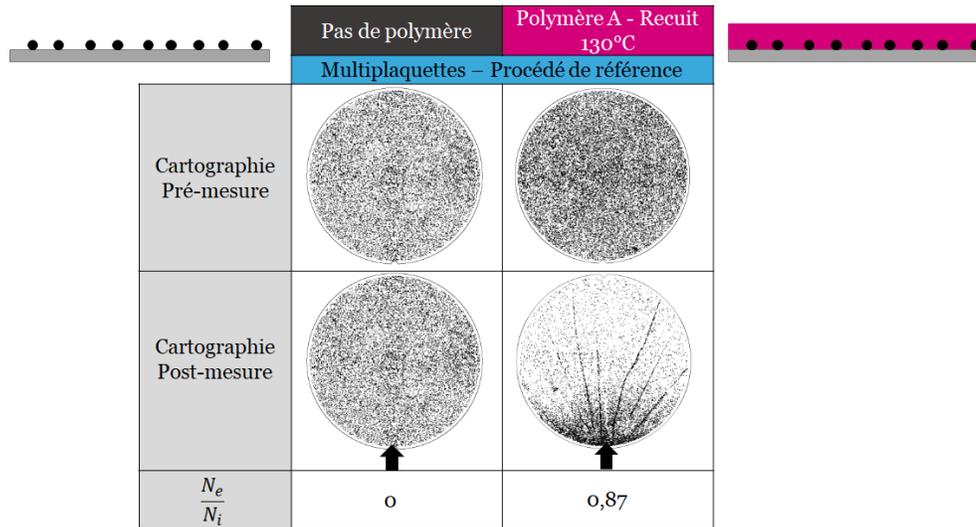


FIGURE 5.9 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé avec ou sans couchage du polymère A pour la contamination SiO_2 et un retrait du film polymère par spray multiplaquettes, $\tau_1 = 1$ jour, $\tau_2 = 1$ jour et $\tau_{aging} = 2$ jours.

Influence de la nature du polymère

Nous cherchons maintenant à savoir si les performances de cette méthode sont influencées par la nature de la couche polymère. Pour cela, trois solutions différentes sont comparées. On rappelle que celles-ci possèdent toutes le même composé majoritaire et le même solvant. Les températures de recuit utilisées sont ceux de référence. On remarque sur la figure 5.10 que l'efficacité est fortement dépendante de la nature de la couche polymère. En effet, pour le polymère C aucun retrait n'est observé. Pour les polymères A et B, des particules sont bien détachées et, comme observé sur la figure 5.5, le retrait n'est pas uniforme. Cependant, les performances ne sont pas équivalentes. Avec le polymère B, la densité de particules restantes à l'opposé de la zone de distribution du spray est plus faible que celle obtenue avec le polymère A. De plus, la zone où $N_e/N_i \approx 0$ est réduite avec le polymère B.

Néanmoins, la comparaison des efficacités de retrait selon la nature du film polymère reste difficile. En effet, en plus des caractéristiques intrinsèques à la couche polymère telles que sa viscosité et son module de Young par exemple, l'épaisseur de la couche ainsi que la température

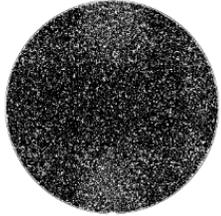
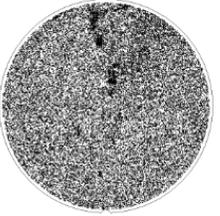
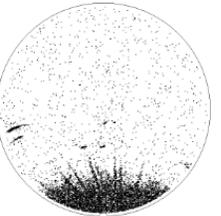
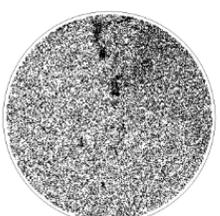
	Polymère A Recuit 130°C	Polymère B Recuit 160°C	Polymère C Recuit 110°C
Multiplaquettes – Procédé de référence			
Cartographie Pré-mesure			
Cartographie Post-mesure			
	↑	↑	↑
$\frac{N_e}{N_i}$	0,87	0,87	0,15

FIGURE 5.10 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé polymère pour les polymères A, B et C pour la contamination SiO_2 et un retrait du film polymère par spray multiplaquettes, $\tau_1 = 1$ jour et $\tau_2 = 22$ jours.

de recuit différent elles aussi.

Influence de l'épaisseur de la couche polymère

Afin de retirer l'une des variables de ce résultat, l'influence de l'épaisseur de la couche est évaluée sur le polymère A. Deux épaisseurs sont ainsi comparées, celle de référence : 1800nm et une épaisseur plus importante : 3300nm. Pour ces deux conditions, les cartographies ainsi que l'efficacité sont représentées sur la figure 5.11.

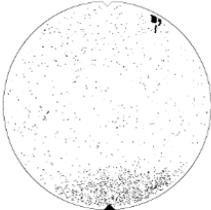
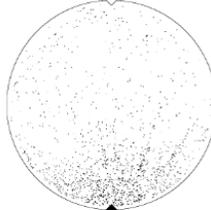
	Polymère A – 3300nm Recuit 130°C	Polymère A – 1800nm Recuit 130°C
	Multiplaquettes – Procédé de référence	
Cartographie Pré-mesure		
Cartographie Post-mesure		
$\frac{N_e}{N_i}$	0,88	0,89

FIGURE 5.11 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé pour deux épaisseurs de polymère A avec son retrait par spray multiplaquettes pour la contamination SiO_2 , $\tau_1 = 19$ jours et $\tau_2 = 1$ jour.

Les cartographies obtenues sont similaires dans les deux cas tout comme l'efficacité. L'épaisseur de la couche ne semble pas influencer fortement les performances du retrait. Cependant, pour des raisons industrielles, une variation de l'épaisseur plus importante n'a pu être étudiée. Cette conclusion est donc à nuancer car les valeurs 1800nm et 3300nm restent toutes les deux entre les valeurs d'épaisseur de la couche de polymère B : 5000nm et celle de polymère C : 410nm.

Conditions sur la température de recuit

Une autre variable lors de la comparaison des efficacités des différentes couches de polymère est la température de recuit. Dans un but d'industrialisation, la suppression de cette étape serait positive. En effet, une étude par spectroscopie de photoélectrons X (XPS) a été menée à STMicroelectronics par Philippe Garnier et Corentin Chatelet pour analyser l'influence du recuit sur l'interface entre la plaque de silicium et le film polymère. Cette étude montre que la présence

d'un recuit augmente la quantité de carbone présent à l'interface. On peut alors supposer que ces atomes de carbone proviennent de liaisons covalentes formées entre le polymère et la surface. L'étape de recuit présente donc deux inconvénients majeurs : une forte consommation d'énergie (recuit à 160°C) et une augmentation des liaisons de la couche polymère avec la surface. Dans le cas du retrait particulaire, la présence de liaisons covalentes engendre l'utilisation de solution chimique plus agressive afin de retirer les chaînes polymères liées plus solidement à la surface or, l'utilisation de produit chimique cherche à être restreinte voire supprimée. On a donc tout d'abord observé sur la figure 5.12, les performances avec et sans recuit du polymère A.

	Polymère A – 1800nm Recuit 130°C	Polymère A – 1800nm Pas de recuit
Multiplaquettes – Procédé de référence		
Cartographie Pré-mesure		
Cartographie Post-mesure		
$\frac{N_e}{N_i}$	0,82	0,3-0,6

FIGURE 5.12 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé pour une contamination SiO_2 avec la couche polymère A soit avec le recuit de référence (130°C) soit sans recuit avec un retrait par spray multiplaquettes

On remarque que sans le recuit, un retrait particulaire est tout de même observé cependant ce dernier est plus faible et surtout moins stable. L'efficacité sans le recuit est comprise entre $N_e/N_i = 0,3$ et $N_e/N_i = 0,6$. Cette variabilité est sûrement due à une contrainte moins reproductible exercée sur le polymère lors de son couchage. En effet, lorsque le recuit n'est pas réalisé, le solvant s'évapore tout de même de la couche polymère par la rotation de la surface et lors de son stockage. Les chaînes polymères sont donc mises sous tension sous l'effet de cette rotation sans que la contrainte ne soit relâchée lors du recuit [8]. En plus d'une plus faible efficacité en l'absence de l'étape de recuit, les cartographies montrent un comportement différent sur la non uniformité du retrait particulaire. Au lieu d'observer deux zones distinctes : retrait important ou pas de retrait comme dans le cas du recuit, trois zones distinctes apparaissent (figure 5.13) :

1. Une première zone proche de la distribution de chimie où le retrait est pratiquement nul (équivalent au cas avec recuit).
2. Une zone en périphérie où le retrait semble le plus important.
3. Une efficacité moyenne sur le reste de la surface.

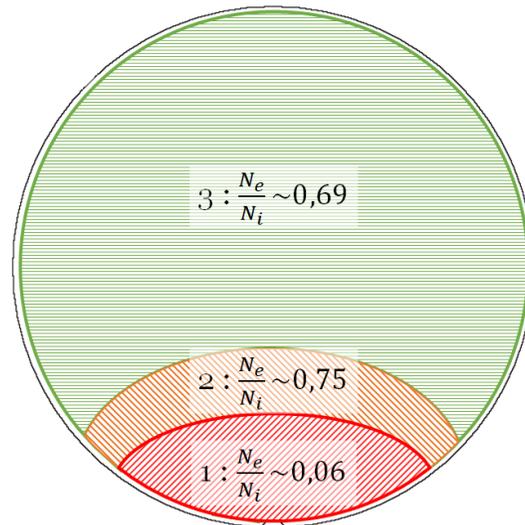


FIGURE 5.13 – Représentation des trois zones d'efficacité différente dans le cas sans recuit du polymère A avec un procédé de retrait de la couche polymère par spray multiplaquettes.

Le recuit permet donc d'améliorer l'efficacité de retrait particulaire ainsi que la reproductibilité du procédé. Nous allons donc maintenant étudier l'influence de la température de ce dernier. En effet, pour le polymère B, lequel présente le retrait particulaire le plus important, la température du recuit de référence (160°C) est la plus élevée. Le polymère A possède la deuxième meilleure efficacité et la température de son recuit (130°C) est comprise entre celle du polymère B et celle du polymère C (110°C). A partir de cette observation, on peut se demander si l'augmentation de la température du recuit permet une meilleure performance du retrait particulaire. Afin de vérifier cela, la température du recuit du polymère A est réduite à 100°C , valeur inférieure à celle du recuit du polymère C. Les cartographies ainsi que les efficacités sont représentées sur la figure 5.14 pour le polymère A avec différentes conditions de recuit (130°C , 100°C et sans recuit).

On observe alors que des particules sont toujours retirées de la surface même pour une température de recuit de 100°C . Cependant, le retrait est moins efficace et le comportement des zones d'efficacité est similaire à celui obtenu lorsque le recuit est absent. Une température élevée de recuit favorise donc le retrait particulaire. Toutefois, la valeur absolue de la température ne détermine pas les performances du procédé. Si on regarde plus attentivement les valeurs de températures des recuits, on remarque que pour le polymère A, la température du recuit de référence est la

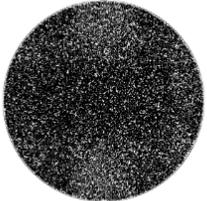
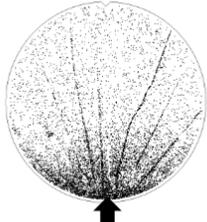
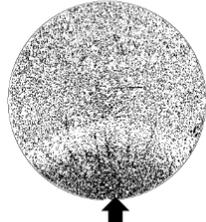
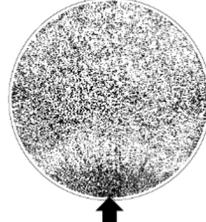
	Polymère A – 1800nm Recuit 130°C	Polymère A – 1800nm Recuit 100°C	Polymère A – 1800nm Pas de recuit
Multiplaquettes – Procédé de référence			
Cartographie Pré-mesure			
Cartographie Post-mesure			
$\frac{N_e}{N_i}$	0,82	0,6	0,3-0,6

FIGURE 5.14 – Cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité du procédé pour une contamination SiO_2 avec la couche polymère A soit avec le recuit de référence (130°C) soit avec un recuit à une température plus faible (100°C) avec un retrait par spray multiplaquettes, $\tau_1 = 58$ jours et $\tau_2 = 9$ jours, soit sans recuit.

même que celle de sa transition vitreuse (130°C). En passant en dessous de la température T_g le comportement devient similaire à celui obtenu sans le recuit. De même, pour le polymère B, la température du recuit de référence (160°C) est nettement supérieure à celle de la T_g (90°C). Par contre, pour le polymère C, la température du recuit (110°C) est inférieure à celle de la T_g (140°C). L'influence de la température du recuit semble plutôt liée à son écart par rapport à la température de transition vitreuse plutôt qu'à sa valeur absolue.

Pour compléter cette étude une température supérieure à celle de la T_g est testée pour le polymère A. Avec une température de recuit de 160°C , la signature du retrait est similaire à celle obtenue lors du recuit à la T_g . Les performances de retrait restent équivalentes. La température critique du recuit afin d'avoir un comportement différent pour le retrait est donc bien celle de la transition vitreuse T_g .

Avec le polymère C, on peut donc se poser la question suivante : Est-il possible de décontaminer la surface avec un recuit à la température de la T_g ? Afin de le vérifier, pour le polymère C, deux recuits sont comparés, l'un à la température de référence : 110°C et l'autre à la température de la T_g : 140°C . Dans les deux cas, aucune particule n'est retirée de la surface. La couche de polymère C ne présente donc toujours pas les caractéristiques permettant le retrait particulier sans que cela ne soit lié à la température du recuit.

5.3 Performances du procédé

Comme cela a pu être vu dans le chapitre 4 pour le procédé de spray, différents paramètres peuvent influencer les performances du retrait particulaire tels que : le temps de vieillissement du contact τ_{aging} , la nature de la contamination ou encore le type de surface. L'influence de ces paramètres est étudiée dans la section suivante.

5.3.1 Temps de vieillissement du contact τ_{aging}

Les résultats obtenus aux chapitres 3 et 4 sur le retrait par spray montrent - certes de façon indirecte - que l'intensité de l'adhésion entre particules et surface augmente logarithmiquement avec le temps de vieillissement du contact (τ_{aging}). Dans le retrait par spray, plus ce temps est important plus le retrait est faible. Afin de voir si cette évolution se vérifie pour le procédé polymère, l'efficacité est représentée sur la figure 5.15 en fonction des différents temps de vieillissement dans le cas d'une couche de polymère B, recuite à 160°C retirée par l'équipement spray multiplaquettes :

- Entre la contamination et le couchage de polymère (τ_1),
- Entre le couchage de polymère et son retrait (τ_2),
- Entre la contamination et le retrait du polymère ($\tau_{aging} = \tau_1 + \tau_2$).

On observe ainsi sur la figure que les différents temps d'attente ne jouent pas sur l'efficacité de retrait. En effet, l'efficacité moyenne obtenue sur tous les essais avec le même procédé de nettoyage mais pour des temps de vieillissement distincts est invariablement de 0,89 avec un écart-type de 0,02. Contrairement à de nombreux procédés de nettoyage celui-ci ne semble pas affecté par le temps d'attente entre les différentes étapes.

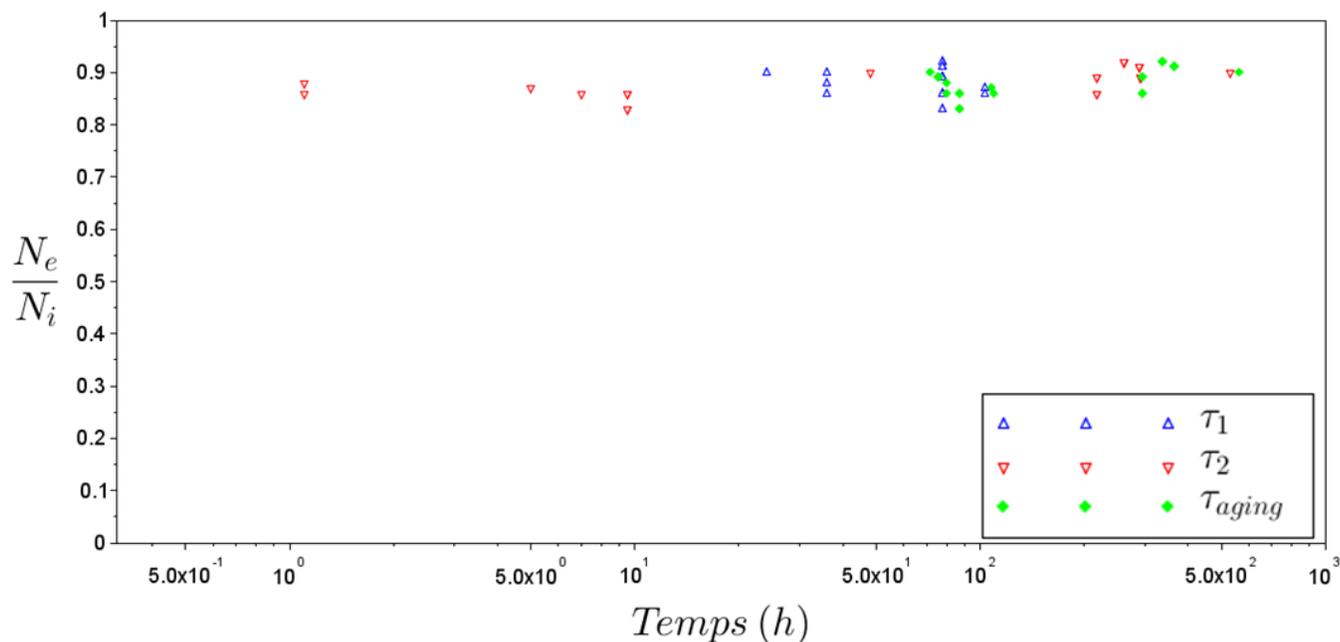


FIGURE 5.15 – Représentation de l’efficacité de retrait du procédé en fonction du temps écoulé entre la contamination et le couchage du polymère (τ_1), du temps entre le couchage polymère (τ_2) et son retrait ainsi que du temps total écoulé entre la contamination et le retrait du polymère (τ_{aging}).

5.3.2 Nature et taille de la contamination

Dans l’étude sur le spray, la nature des particules est un paramètre important puisque les particules de Si_3N_4 sont plus difficilement retirées de la surface que les particules de SiO_2 (section 4.2.3). Cette observation est liée à la forme de ces particules et donc aux multiples points de contact et ponts capillaires pouvant se former avec la surface. De plus, pour cette contamination polydisperse, une forte influence de la taille est observée avec une réduction de l’efficacité pour les particules plus petites (section 4.2.2). Afin de voir si les mêmes tendances sont observées avec la méthode par couchage polymère, le procédé décrit précédemment est appliqué sur une surface contaminée par des billes de SiO_2 et sur une surface contaminée par des particules de Si_3N_4 avec des couches de polymères A et B. Les cartographies et l’efficacité obtenues pour les deux couches de polymères sont représentées sur la figure 5.16. Sur cette figure, la même signature du retrait non uniforme pour les deux polymères est visualisée. De plus, la valeur de N_e/N_i est elle aussi identique dans les deux cas et vaut 0,85 pour le polymère A et 0,87 pour le polymère B. Les performances sont donc strictement identiques pour les deux types de contamination.

Nous nous concentrons maintenant sur l’influence de la taille des particules. Sur l’histogramme de la figure 5.17, l’efficacité en fonction de la taille des particules pour les deux contaminations est représentée. Pour les deux polymères, l’efficacité de retrait ne semble pas influencée par la taille

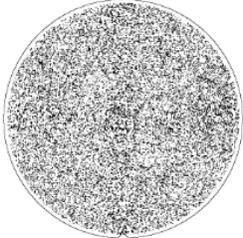
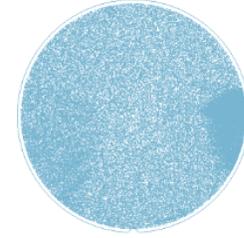
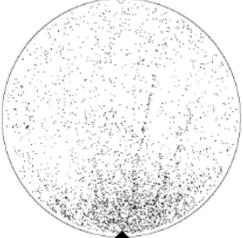
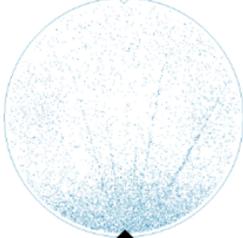
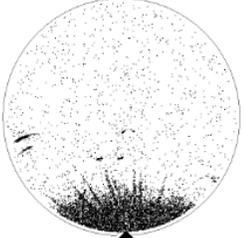
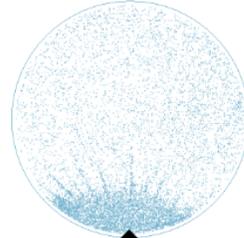
	Contamination SiO ₂	Contamination Si ₃ N ₄	Contamination SiO ₂	Contamination Si ₃ N ₄
	Polymère A - Recuit 130°C		Polymère B - Recuit 160°C	
	Multiplaquettes – Procédé de référence		Multiplaquettes- Procédé de référence	
Cartographie Pré-mesure				
Cartographie Post-mesure				
$\frac{N_e}{N_i}$	0,85	0,85	0,87	0,87

FIGURE 5.16 – Cartographies en pré et post-mesure du procédé polymère pour les polymères A et B pour chacun la contamination SiO₂ et Si₃N₄, $\tau_1 = 1$ jour et $\tau_2 = 1$ jour.

des particules et celle-ci reste supérieure à 0,8 pour toutes les tailles considérées. Les capacités de retrait légèrement supérieures du polymère B sont liées essentiellement à un plus fort retrait des particules lorsque d_p est supérieur à 90nm.

La nature ainsi que la taille des particules ne semblent que peu impacter l'efficacité du retrait particulaire. Afin de continuer à évaluer les performances de ce procédé, l'influence de la présence de motifs est analysée dans le paragraphe suivant.

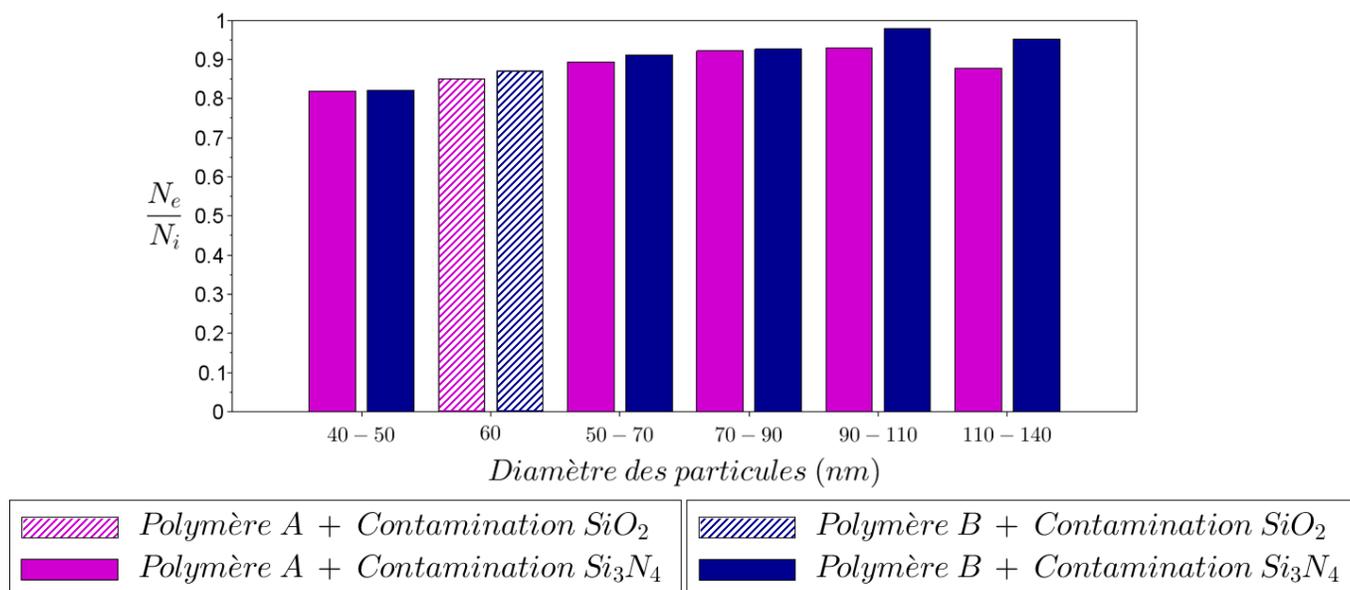


FIGURE 5.17 – Efficacités de retrait en fonction de la taille d_d des particules pour le polymère A (violet) et le polymère B (bleu) pour les contaminations SiO₂ (hachurée) et Si₃N₄ (barre pleine).

5.3.3 Texturation de la surface

Tout comme dans l'évaluation des performances de la méthode par spray, l'efficacité de retrait particulaire par le couchage d'un polymère et son retrait est quantifiée pour des surfaces texturées. Les surfaces sont identiques à celles utilisées dans le cas du spray et correspondent à celles décrites dans la section 2.2.1. Ces dernières sont contaminées par des particules de Si₃N₄ et analysées par l'appareil de mesure présenté en 2.2.4 utilisé uniquement dans le cas de surfaces texturées. Pour cette étude, le polymère présentant les meilleures performances sur les surfaces sans motif est employé. Il s'agit donc du polymère C avec son recuit de référence : 160°C. Le retrait de cette couche est réalisé avec le procédé de référence : spray multiplaquettes. Les cartographies en pré et post-mesure ainsi que l'efficacité relevée sont présentées sur la figure 5.18. Les zones grisées présentes sur les cartographies correspondent à des zones non analysées par l'appareil de mesure. 170 défauts présents sur la surface avant le procédé de nettoyage sont analysés par un microscope électronique à balayage sur les 41 100 défauts présents initialement sur la surface. Sur ces 170 défauts, 149 (88%) sont des défauts de type particulaire.

Sur la figure 5.18, l'efficacité du procédé est de 0,54. On observe toujours la même inhomogénéité du retrait que sur des plaques sans motifs. En effet, proche de la zone de distribution de chimie (indiquée par la flèche) le retrait est moins important. Sur l'analyse par microscope électronique à balayage de 170 défauts restants sur la surface après le nettoyage sur un total de 19 834 défauts, 76% sont de nature particulaire. De plus, aucune dégradation des motifs présents sur la

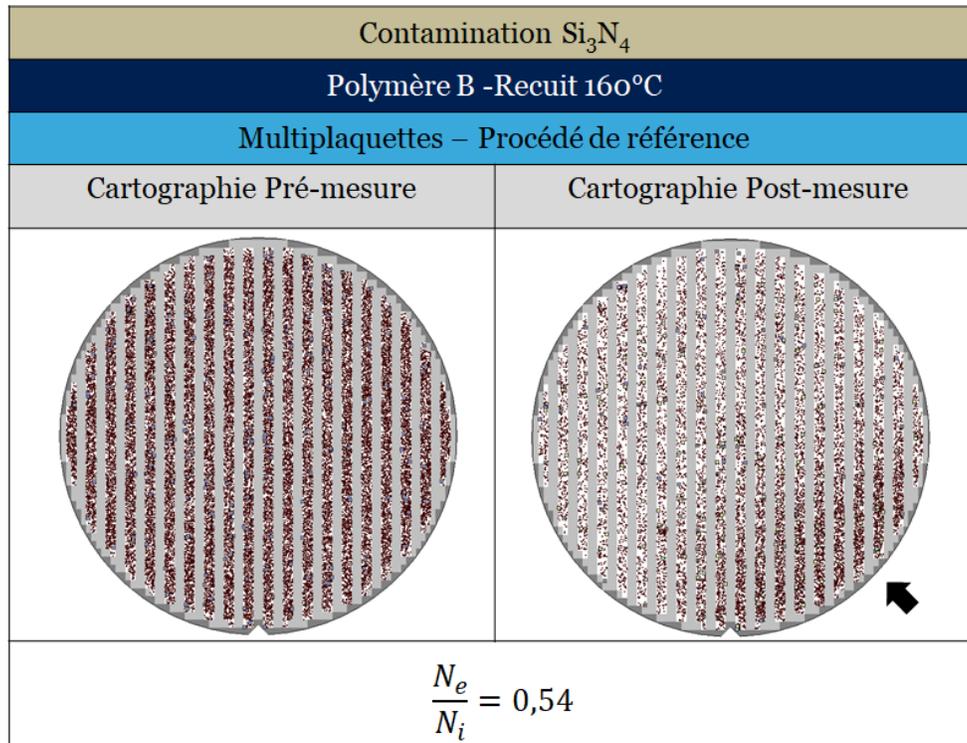


FIGURE 5.18 – Cartographies en pré (41 100 défauts) et post-mesure (19 834 défauts) ainsi que l’efficacité du procédé pour une contamination Si_3N_4 du procédé polymère sur une surface texturée avec la couche polymère B et son recuit à 160°C et un retrait par spray multiplaquettes, $\tau_1 = 8$ jours et $\tau_2 = 6$ heures. Les zones grisées correspondent à des zones non analysées par l’appareil de mesure.

surface n’est constatée.

Ce procédé de nettoyage sur plaques texturées est prometteur. En effet, 54% des défauts sont retirés sans endommagement des motifs avec une forte efficacité à l’opposé de la zone de distribution du spray. Une fois le mécanisme de retrait déterminé, si la zone où $N_e/N_i \approx 0$ peut être réduite voire supprimée, l’efficacité pourra être grandement améliorée.

5.4 Discussion

Les deux observations décrites aux paragraphes précédents, à savoir :

- L’indépendance des performances du retrait avec la taille, la nature et l’intensité de l’adhésion des particules,
- Un retrait non nul en présence de textures de surface,

donnent des atouts indéniables à ce procédé de nettoyage par rapport à celui du spray. Pour

optimiser ses performances, nous présentons dans ce paragraphe plusieurs résultats préliminaires permettant d'ébaucher un cadre de compréhension.

5.4.1 Caractéristiques des couches polymères

Dans la section 5.1.2, les analyses de Walker et al. [3] démontrent une augmentation de l'efficacité de retrait avec l'augmentation du comportement élastique du fluide et une faible viscosité. Afin de visualiser si dans notre cas un fluide présentant une viscosité plus faible et un comportement élastique plus important permet aussi un meilleur retrait, une analyse de la viscosité dynamique ainsi que de la viscoélasticité de nos trois solutions de polymères est réalisée.

La viscosité

La viscosité des polymères A, B et C est analysée sur des échantillons liquides. Cette étude est réalisée au LiPHY à l'aide d'un rhéomètre cône plan. Le modèle utilisé est le rhéomètre Anton Paar Physica MCR 301 avec un cône de 50mm de diamètre, un degré d'inclinaison de $0,5^\circ$ et un entrefer de $101\mu\text{m}$. Les viscosités dynamiques suivantes sont obtenues :

Polymère	Viscosité (Pa.s)
A	0,037
B	0,125
C	0,007

TABLE 5.2 – Viscosités dynamiques des polymères A, B et C obtenues par un rhéomètre cône plan.

La couche polymère permettant le meilleur retrait est celle possédant la viscosité la plus importante tandis que le polymère C pour lequel aucune particule n'est détachée possède la viscosité la plus faible. Cette observation ne semble pas vérifier les tendances énoncées dans [3]. Cependant, dans cette étude, l'hypothèse d'un meilleur retrait est plutôt lié à un comportement élastique plus prononcé des solutions. Nous allons donc maintenant analyser le comportement visco-élastique de nos trois polymères.

La visco-élasticité

La mesure de la visco-élasticité des polymères est réalisée sur le même rhéomètre que décrit précédemment. L'angle de phase en fonction de la fréquence angulaire est représenté pour les polymères A, B et C sur la figure 5.19. Lorsque cet angle est supérieur à 45° , le polymère présente un comportement plutôt visqueux, au contraire lorsque cet angle est inférieur à 45° le comportement du polymère est plutôt élastique.

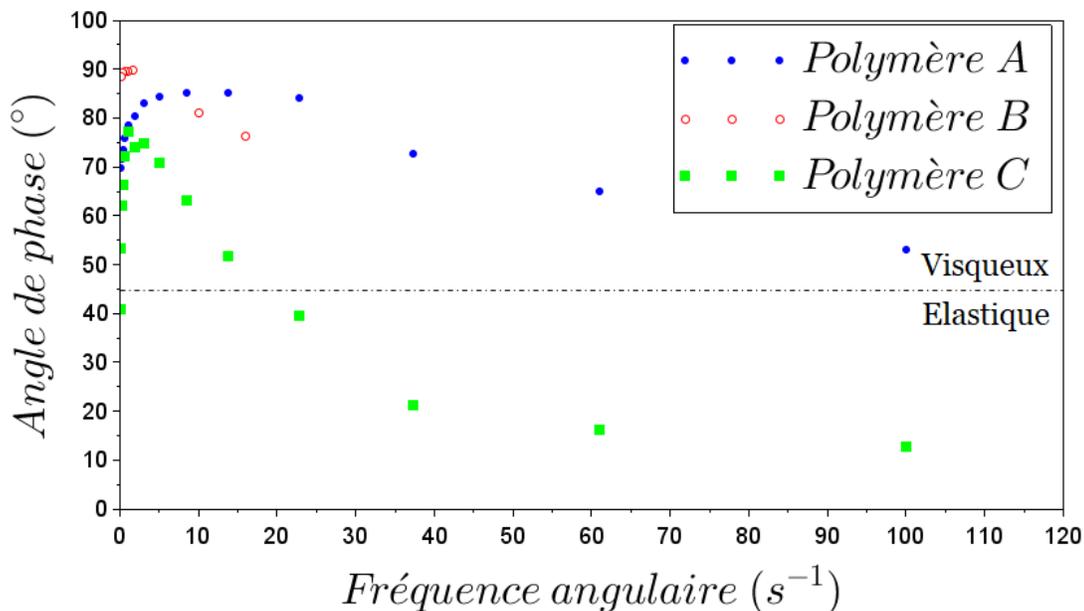


FIGURE 5.19 – Angle de phase en fonction de la fréquence angulaire pour les polymères A,B et C.

Les polymères A et B possèdent des caractéristiques plutôt visqueuses tandis que le polymère C présente un comportement plutôt élastique lorsque la fréquence angulaire dépasse 20s^{-1} . Cette observation contredit aussi les tendances énoncées par Walker et al [3]. Un autre mécanisme doit donc exister pour notre procédé. Afin de mieux comprendre l'importance relative des étapes successives subies par la couche polymère, seules les premières étapes du retrait polymère sont réalisées permettant ainsi un retrait partiel de la couche polymère.

5.4.2 Retrait partiel de la couche polymère

On définit ici les différents termes utilisés dans la partie suivante :

Délamination : Zone où le film n'est plus en contact direct avec la surface (soulèvement) ou, macroscopiquement, zone où le polymère est maintenant absent de la surface.

Craquelure : Fendillement du film peut ici correspondre à une fissure ou à une fracture.

Fissure : Fente étroite et peu profonde dans le film.

Fracture : Fente dans toute l'épaisseur du film.

Afin de ne retirer que partiellement la couche polymère, seule l'étape d'eau chaude d'une durée de 3min est réalisée entièrement, celle-ci est suivie d'une distribution de SPM à température ambiante de 45s puis de SPM chaud (température de consigne à 75°C) de 20s. Cette analyse est effectuée pour les trois polymères avec leurs recuits de référence. Nous allons tout d'abord nous intéresser à la comparaison du comportement des différents polymères de manière macroscopique.

Les photographies des différentes surfaces sont répertoriées sur la figure 5.20.

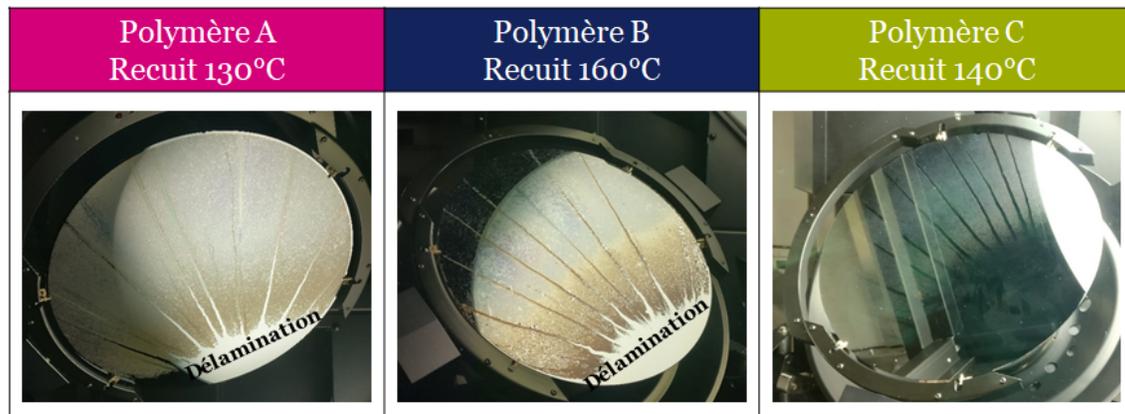


FIGURE 5.20 – Photographies des surfaces suite à un retrait partiel du polymère.

Lorsque l'on compare les trois polymères, une même tendance est visible. En effet, proche de la zone de distribution du spray (en bas à droite), la couche de polymère a délamé. Des lignes où le polymère est absent sont aussi visualisées. Paradoxalement, ces deux zones correspondent aux endroits où, pour les polymères A et B, le retrait particulaire est nul. Il semble donc que lorsque la couche polymère est retirée trop rapidement, aucun retrait particulaire n'est possible. Si l'on observe maintenant la zone où le polymère est toujours présent, on remarque que celui-ci ne présente plus une surface lisse mais une multitude d'imperfections. Pour le polymère B plus particulièrement, la modification de la couche de polymère toujours présente sur la surface ne semble pas homogène. Afin de mieux distinguer ces irrégularités, les surfaces sont analysées par microscope optique (figure 5.21).

Sur cette analyse microscopique, différentes craquelures ou bulles sont visualisées. Pour le polymère A, sur les images de droite, des fractures droites sont observées (flèches blanches) tandis que celle en haut à gauche montre une redéposition de la couche polymère (flèche rose). En effet, on observe l'apparition d'une "vague" de polymère correspondant à la superposition de deux couches. Le polymère B, quant à lui, présente divers comportements de craquelures. Proche de la zone délamée (visible sur la figure 5.20), des fissures oscillantes (1ère ligne à gauche, flèche noire) sont observées, en s'éloignant de la zone délamée des fractures droites apparaissent (flèches blanches). La photographie de la seconde ligne à droite correspond aux fractures visibles le plus loin de la zone de délamination macroscopique. Concernant maintenant le polymère C, le comportement de la couche semble différent. En effet, aucune fissure ou fracture droite n'est présente sur celle-ci, seules des "bulles" où le polymère est absent sont apparentes.

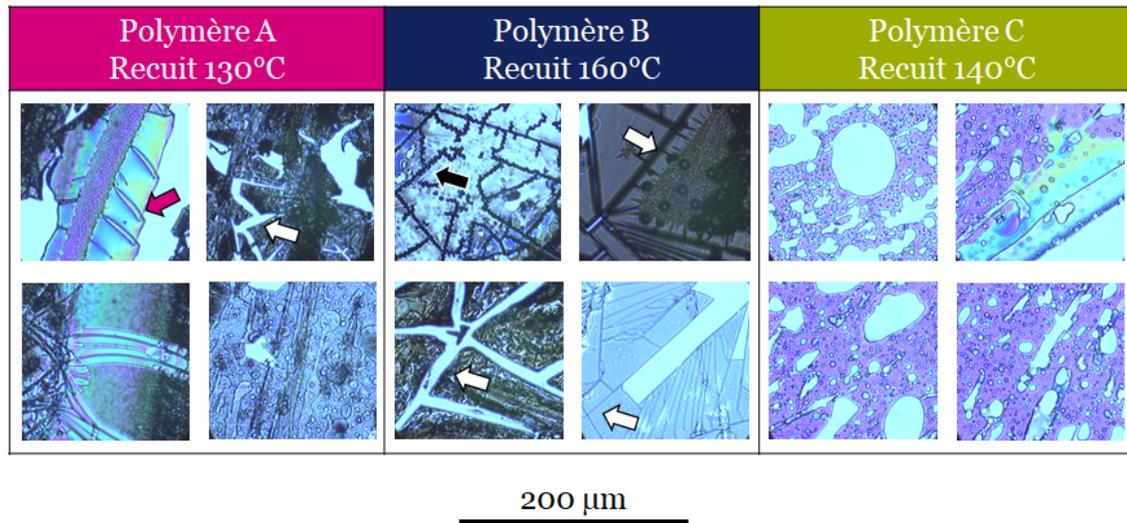


FIGURE 5.21 – Images obtenues par microscope optique des divers défauts présents en surface des couches polymères pour les polymères A, B et C suite à leur recuit de référence ainsi qu'à un retrait partiel.

A partir de ces différentes photographies, on constate que le polymère B présente des craquelures plus marquées que le polymère A alors que le polymère C est exempt de fissures. Les couches polymères permettant du retrait particulaire semblent donc posséder la capacité de former des craquelures. La couche de polymère B présente un nombre plus important de fractures droites et de fissures, il s'agit aussi de la couche permettant le meilleur retrait particulaire. Pour vérifier dans quelle mesure le retrait particulaire est corrélé à la capacité de la couche à craquer, le même procédé est réalisé sur des surfaces recouvertes par le polymère A ayant subi soit un recuit à 100°C soit n'ayant pas subi de recuit. Sur la figure 5.22, les photographies de ces surfaces sont comparées avec celle obtenue lorsque le recuit est réalisé à la température de référence. Les valeurs d'efficacité de retrait particulaire globales mesurées dans ces différentes conditions et présentées figure 5.14 sont rappelées.

La première différence évidente est l'influence de la température du recuit sur la quantité de couche polymère restante sur la surface après le retrait partiel. En effet, pour des conditions par ailleurs identiques, plus le recuit est faible ou inexistant plus le retrait de la couche polymère est rapide. Cette observation va donc bien dans le sens des analyses décrites dans le paragraphe 5.2.2 : plus le recuit est important plus le polymère aura tendance à adhérer à la surface nécessitant alors une utilisation de produit chimique plus agressif et/ou une durée de distribution plus longue. Ce résultat tend à indiquer que plus la température du recuit est faible moins la couche permettra le retrait des particules, son adhésion avec la surface et avec les particules étant trop réduite.

Nous allons donc maintenant analyser au microscope optique la couche polymère restante dans

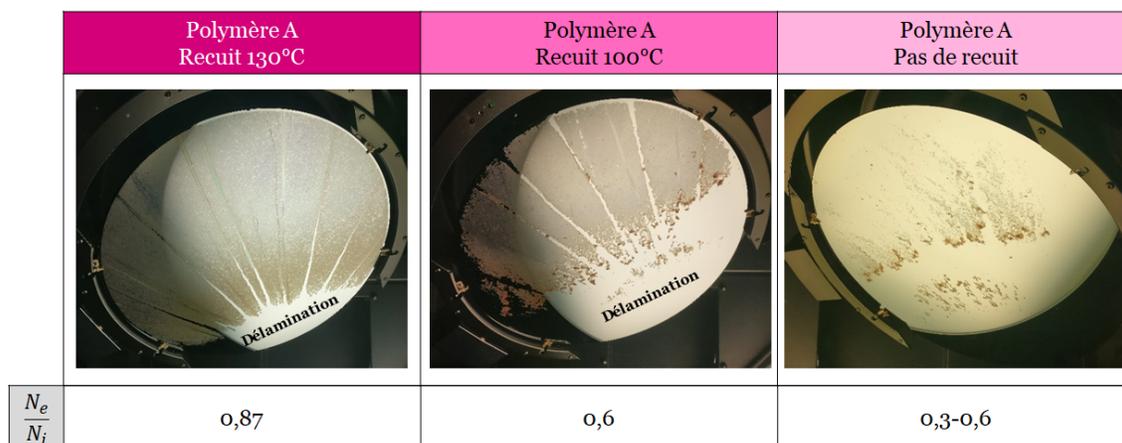


FIGURE 5.22 – Photographies des surfaces de polymère A pour différentes températures de recuit suite à un retrait partiel de la couche.

les différents cas afin de voir si le comportement microscopique reste quant à lui semblable (figure 5.23).

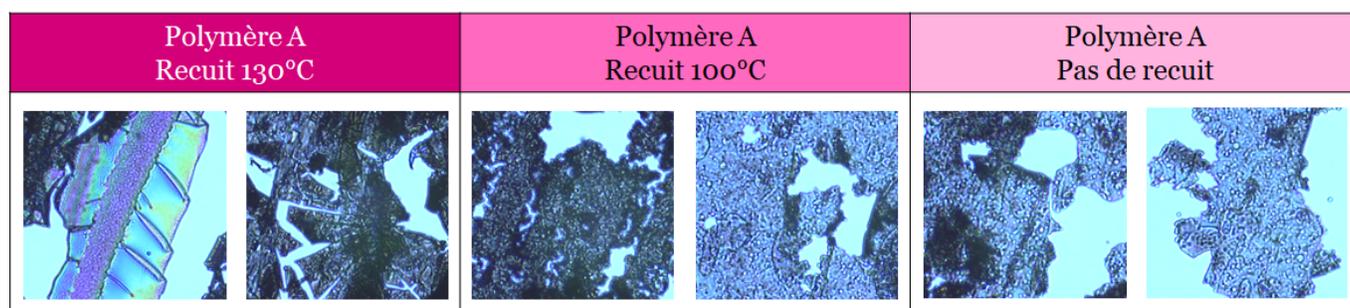


FIGURE 5.23 – Images obtenues par microscope optique des divers défauts présents sur les surfaces de polymère A pour différents recuits suite à un retrait partiel de la couche.

Pour le recuit à 100°C ainsi que pour l'absence de recuit, une similitude au niveau des craquelures est observée. Cependant, ces dernières sont beaucoup moins droites que dans le cas du recuit à 130°C. La présence de craquelures pour le recuit à 100°C ainsi que pour l'absence de recuit peut être reliée à la capacité de ces couches à retirer des particules mais de manière beaucoup moins importante. Sur les cinq échantillons testés (polymères B et C ainsi que le polymère A à différentes températures de recuit), on constate que l'efficacité de retrait atteint des valeurs supérieures à 0,8 uniquement dans le cas où les couches sont fissurées et que ces fissures sont droites.

Les craquelures présentes dans la couche polymère après son retrait partiel peuvent provenir d'une réponse de la couche face à une contrainte [9]. Dans notre cas, la mise sous contrainte de la couche peut avoir plusieurs origines : l'action des gouttes de spray, la rotation de la plaque, le gonflement de la couche, ou encore son séchage. En effet, Lazarus et Pauchard [10] montrent que des

fissures rectilignes peuvent se propager lors du phénomène de séchage d'une solution de colloïdes en suspension. Afin de visualiser si la contrainte de séchage peut provoquer des craquelures dans les couches polymères utilisées, une analyse est menée au LiPHY. Un coupon de plaque de silicium recouvert d'une couche de polymère B est immergé dans un bécher d'eau chauffée à 80°C pendant 3 minutes. Une fois sortie du bécher, ce coupon est observé au cours du temps par microscopie optique. Des captures d'image de la vidéo montrant l'évolution de la surface sont présentées dans la figure 5.24.

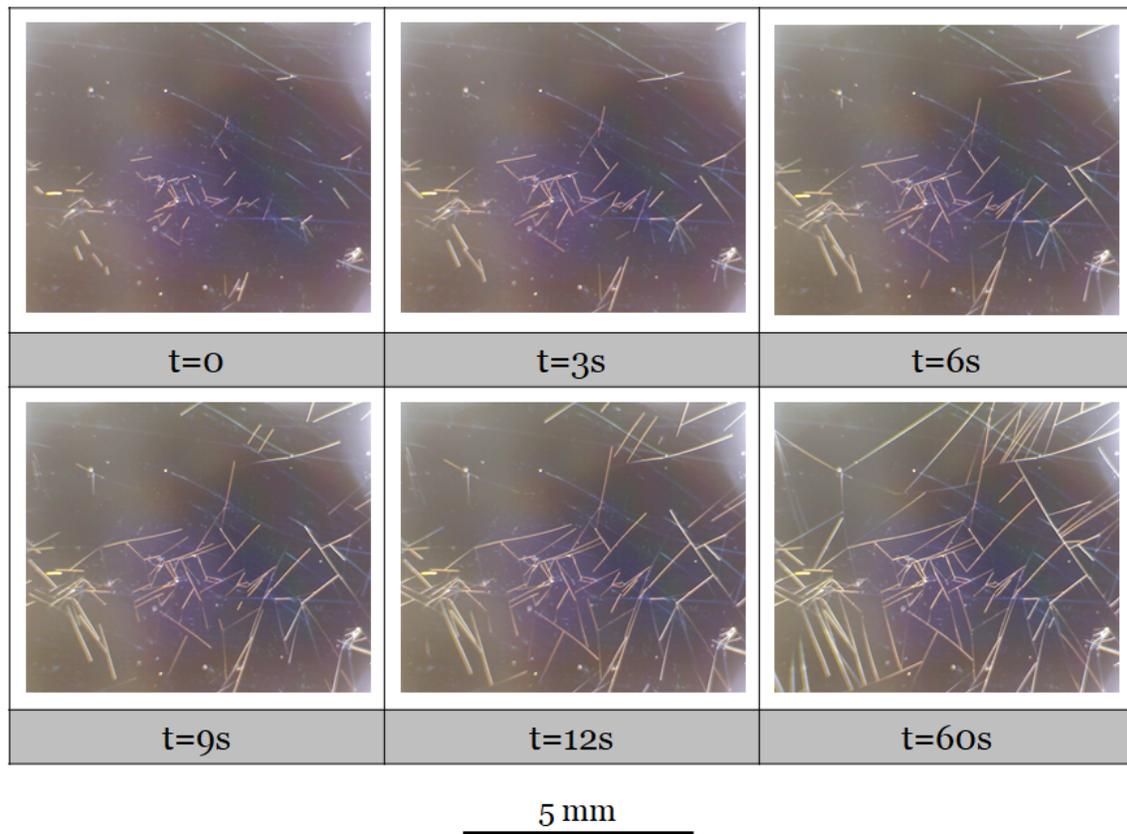


FIGURE 5.24 – Evolution de la formation des fissures par microscope optique au cours du temps suite à l'immersion durant 3 minutes dans de l'eau chaude (80°C) d'un coupon recouvert de polymère B ayant subi son recuit à 160°C.

Sur ces images, les fissures se propagent de manière rectiligne et s'arrêtent lorsqu'elles rencontrent une autre fissure. La même expérience est réalisée avec le polymère A et le polymère C, dans la figure 5.25, nous ne présentons que l'état final de la surface.

Des fissures droites sont bien observées pour les polymères A et B tandis que pour le polymère C aucune modification n'est visible. Grâce à cette analyse, on constate que les craquelures présentes sur les couches polymères A et B peuvent être provoquées uniquement en présence d'eau chaude. La dégradation de la couche polymère C, nécessite quant à elle une action chimique de

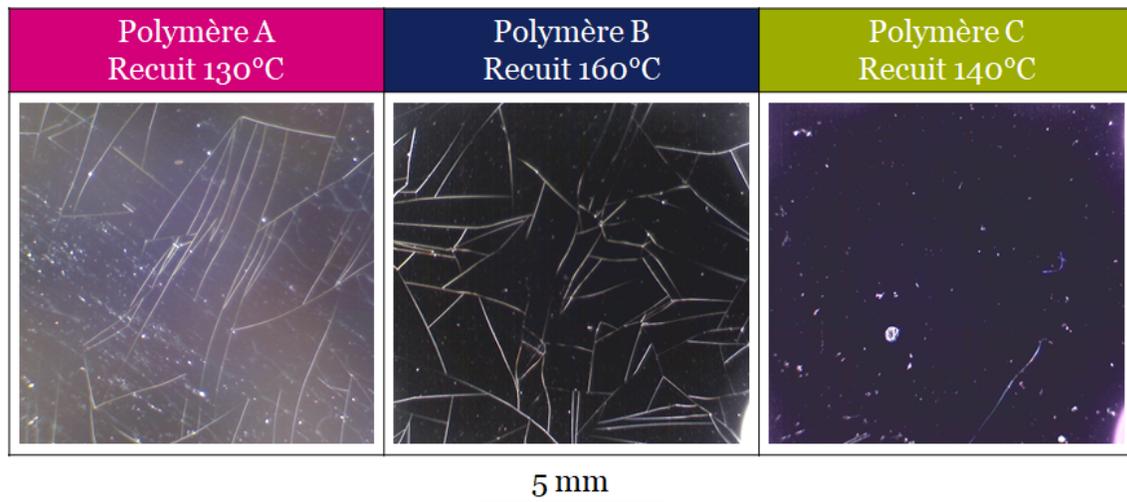


FIGURE 5.25 – Visualisation des surfaces par microscope optique suite à l’immersion durant 3 minutes dans de l’eau chaude des coupons recouvert chacun d’une couche polymère ayant subi son recuit de référence.

dissolution. Nous avons ensuite voulu décorrélérer les effets de l’eau et de la température. Pour cela les coupons recouverts de polymère sont immergés dans l’eau à température ambiante (environ 20°C) puis observés par microscope optique. Dans ce cas, pour les trois couches polymères, aucune modification de la surface n’est visible. L’effet de la température est testé en plaçant les coupons dans une étuve à 85°C. De même, les surfaces ne présentent pas de modification. La formation des fissures semble donc provenir d’un effet conjoint de la température et de la présence d’eau. Si l’on relie cette observation aux résultats d’efficacité de retrait particulaire, cette dernière nous permet d’expliquer l’absence de décontamination du procédé lorsque l’eau n’est plus chauffée (section 5.2.1).

Cette expérience montre que la formation de fissures et donc la mise sous contrainte du film est indépendante de la rotation de la surface et de l’action des gouttes de spray. Cependant, deux origines possibles ne peuvent être écartées par cette méthode : la diffusion de l’eau à travers la couche polymère et le séchage.

La capacité de la couche polymère à craquer paraît favoriser le retrait particulaire. Dans le but d’améliorer les performances de ce procédé, on cherche à favoriser la formation ainsi que la propagation des fissures en jouant sur la couche de polymère. On rappelle dans le paragraphe suivant quelques résultats récents de la littérature sur ce sujet.

5.4.3 Comportement des couches polymères face à une contrainte

Selon les caractéristiques de la couche et les contraintes résiduelles auxquelles elle est soumise, différents motifs de craquelures peuvent être observés [10–14] :

- De la délamination (figure 5.26a),
- Des fissures isolées (figure 5.26a),
- Des fissures suiveuses (figure 5.26b),
- Des duos de fissures (figure 5.26c).

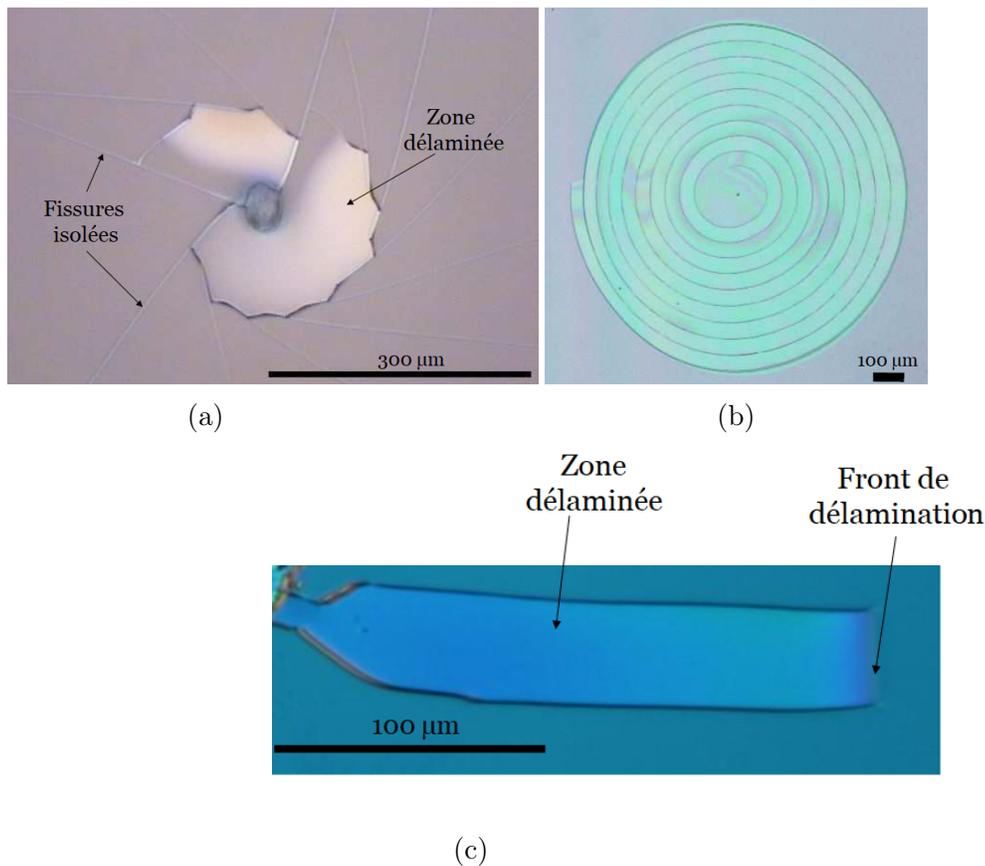


FIGURE 5.26 – a) Propagation de fissures isolées sous forme d'étoile aidée par la délamination [13].
 b) Fissures suiveuses en forme de spirale observées dans un film de spin-on-glass [13].
 c) Duo de fissures dans un film de spin-on-glass déposé sur une surface de silicium [13].

De plus, une collaboration entre la fracture et la délamination peut exister. Ce mécanisme collaboratif a fait l'objet d'une étude par Marthelot et al. [11–13]. Dans cette étude, la configuration des différents modes de fissures (figure 5.26) a été mise en évidence en fonction de $\gamma e/G_c$ et de e/Γ_0 où γ est un coefficient dépendant des constantes élastiques et du coefficient de Poisson de la couche et du substrat, e est la densité d'énergie par unité de surface, G_c est l'énergie de rupture du film par unité de surface et Γ_0 est l'énergie d'adhésion du film sur la surface à vitesse nulle (figure 5.27).

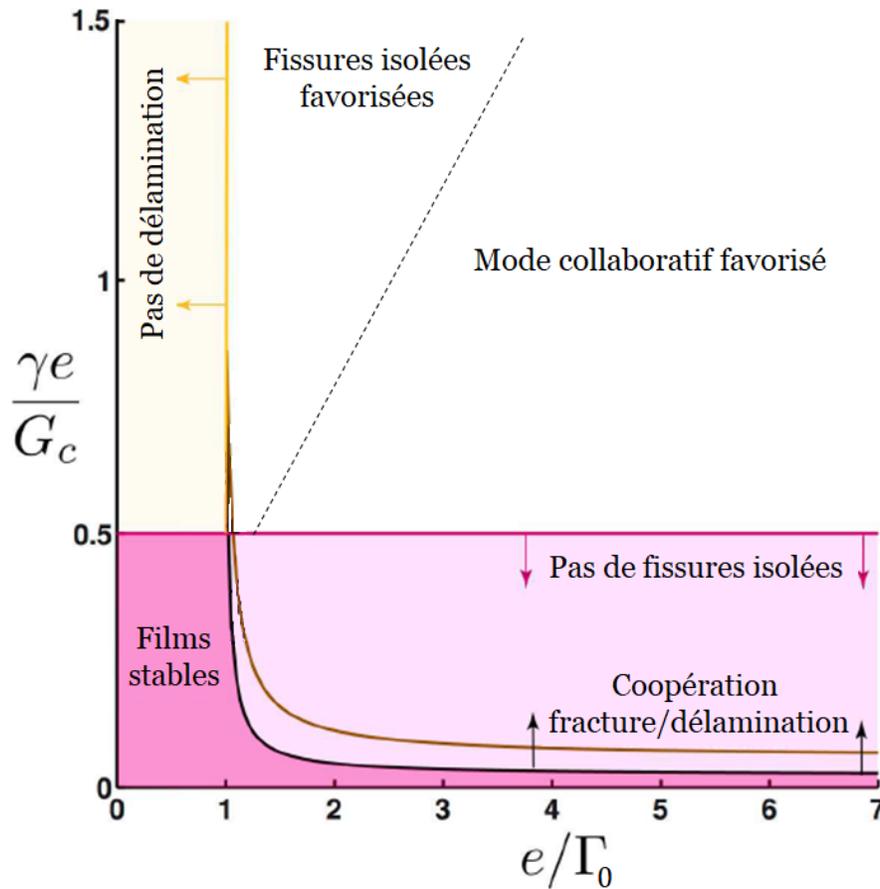


FIGURE 5.27 – Diagramme de configuration des différents motifs en fonction de $\frac{\gamma e}{G_c}$ et de $\frac{e}{\Gamma_0}$ [11].

Cette représentation graphique permet de classer les différents motifs observés. On constate que lorsque $\frac{\gamma e}{G_c} < 0,5$ et que $\frac{e}{\Gamma_0} < 1$, le film est stable. C'est vraisemblablement le cas du polymère C dans nos expériences. Par contre, des fissures isolées apparaissent dans la couche de polymère lorsque $\frac{\gamma e}{G_c} > 0,5$ alors que pour observer une délamination de la couche, il est nécessaire que $\frac{e}{\Gamma_0}$ soit supérieur à 1. Enfin, un mode collaboratif entre fissures et délamination peut aussi se mettre en place pour des valeurs de $\gamma e/G_c$ inférieures à 0,5 mais supérieures au critère de fracture. Ce dernier permet la réduction de l'épaisseur critique du film pour laquelle les fissures peuvent se propager. De plus, l'énergie résiduelle est relâchée sur une plus grande surface (zone de délamination entre deux fissures) que dans le cas d'une fissure isolée où les contraintes sont majoritairement relâchées dans la direction perpendiculaire à celle-ci. Néanmoins, dans le cas où les conditions sur la formation de fissures isolées et de délamination sont satisfaites, les deux modes entrent en compétition. Le mode sélectionné semble être celui à même de restituer un taux d'énergie élastique plus important. Par ailleurs, la limite pour laquelle les fissures isolées sont favorisées par rapport à la collaboration entre fissures et délamination est $\Gamma_0/G_c > 0,4$. Concernant les polymères A et B, l'observation de fissures isolées ainsi que de la délamination devrait placer ces deux couches dans

la zone où $\gamma e/G_c > 0,5$ et $e/\Gamma_0 > 1$. Dans le but d'obtenir une efficacité de retrait particulaire, la délamination doit pouvoir être présente ($e/\Gamma_0 > 1$). De plus, la décontamination semble être améliorée par la présence de fissures (e/Γ_0 supérieur au critère de fracture).

Ainsi, les performances d'une couche sont liées aux valeurs de Γ_0 , G_c , γ et e . Ces dernières sont entièrement dépendantes de certaines caractéristiques du film ainsi que de celles du substrat telles que le coefficient de Poisson, le module de Young et les épaisseurs, ainsi que de la courbure du substrat. Afin de favoriser le retrait particulaire, une attention particulière doit être portée sur ces différents paramètres.

5.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons présenté les résultats préliminaires obtenus quant à la décontamination des surfaces par une méthode alliant le couchage d'un film polymère ainsi que son retrait. Le tableau 5.3 reprend les paramètres étudiés dans cette partie, les caractéristiques grisées correspondent à celles ayant démontrées le plus d'influence sur les performances du procédé. L'indépendance de cette méthode vis-à-vis de la taille des particules (section 5.3.2) ainsi que du temps de contact entre la contamination et la surface (section 5.3.1) en font un procédé de fort intérêt pour l'industrie de la microélectronique. De plus, cette technique est compatible avec les surfaces texturées (section 5.3.3). Cependant, nous avons relevé une forte dépendance des performances de cette méthode en fonction du procédé de retrait de la couche polymère (action physique indispensable) ainsi que de la nature de celle-ci.

Retrait du polymère	
Procédé	Bain de chimie - Monoplaquette - Multiplaquettes
Etape d'eau	Présence - Absence
	95°C - 110°C
	60s - 180s

Couchage polymère	
Nature du film	A - B - C
Epaisseur	1800nm - 3300nm (polymère A)
Recuit	Absence - $>T_g$ - $<T_g$

Contamination	
$\tau_1, \tau_2, \tau_{aging}$	1h - 600h
Nature des particules	SiO ₂ - Si ₃ N ₄
Taille des particules	30nm - 200nm (Si ₃ N ₄)

TABLE 5.3 – Tableaux représentant les différents paramètres évalués dans cette section. Les cases grisées correspondent aux facteurs ayant montrés une forte influence sur l'efficacité de retrait particulaire.

Le mécanisme à l'origine du retrait des particules n'est pas identifié ici aussi clairement que pour le retrait par spray. Nous constatons simplement que des efficacités de retrait particulaire élevées (de l'ordre de 0,9) sont obtenues lorsque la couche polymère craque et se délamine simultanément. C'est une observation originale, qui n'avait à notre connaissance jamais été formulée, puisque jusqu'alors, les mécanismes de retrait utilisant des polymères mettent plutôt en jeu des délaminations forcées par pelage plutôt qu'une délamination spontanée. Elle suggère que les particules prisonnières de la couche polymère se détachent de la surface au cours de cette instabilité mécanique. Nous proposons sur la figure 5.28, une schématisation du procédé. Un film polymère est présent sur une surface contaminée par des particules (figure 5.28a). Afin de répondre à une contrainte, des fissures se propagent dans la couche polymère (figure 5.28b), jusqu'à ce qu'elles se transforment en fractures associées à de la délamination (figure 5.28c). Les particules sont ensuite entraînées par le retrait de la couche polymère et la surface est nettoyée à l'endroit de la délamination (figure 5.28d).

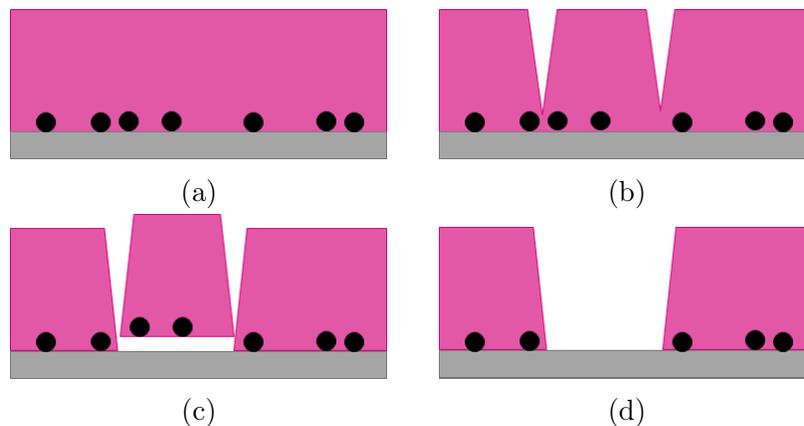


FIGURE 5.28 – a) Surface contaminée par des particules recouverte d'un film polymère.
 b) Fissuration de la couche polymère.
 c) Les fractures sont associées à de la délamination et la couche polymère entraîne les particules lors de son retrait.
 d) La surface est décontaminée à l'endroit de la délamination.

Le processus est suffisamment énergétique pour que toutes les particules, quelque soit leur taille et l'intensité de leur adhésion avec la surface, soient ôtées de celle-ci. Ceci en fait donc un

mécanisme extrêmement prometteur et efficace. Une des perspectives logiques de cette thèse est bien évidemment d'obtenir une compréhension plus fine de ce mécanisme. Différentes voies peuvent être envisagées :

- Une étude systématique de l'influence sur l'efficacité de retrait particulaire de l'épaisseur de polymère couchée pour les polymères présentant du retrait (polymères A et B).
- L'utilisation d'un polymère modèle dont on pourrait varier les énergies d'adhésion afin de corréler les performances avec les morphologies de fissures observées.

En effet, même si une hypothèse pour le retrait particulaire est la présence impérative de fissures, l'efficacité maximale peut être obtenue soit pour un mode de fissures isolées soit pour un mode collaboratif entre fissures et délamination. Pour déterminer les conditions optimales, une étude en faisant varier le rapport Γ_0/G_c se révèle essentielle.

Bibliographie

- [1] J. Zhu, M. Xia, D. Mui, and M. Kawaguchi. Particle Removal in Wet Wafer Cleaning Processes. [162](#)
- [2] H. Levinson. *Principles of lithography : Third edition*. 2011. [165](#)
- [3] T.W. Walker, T.T. Hsu, S. Fitzgibbon, and C.W. Frank. Enhanced particle removal using viscoelastic fluids. *Journal of Rheology*, 58(1) :63–88, 2014. [166](#), [185](#), [186](#)
- [4] P. Lin, S. Pi, H. Jiang, and Q. Xia. Mold cleaning with polydimethylsiloxane (PDMS) for nanoimprint lithography. *Nanotechnology*, 24(32), 2013. [166](#)
- [5] H. Izadi, N. Dogra, F. Perreault, C. Schwarz, S. Simon, and T. K. Vanderlick. Removal of Particulate Contamination from Solid Surfaces Using Polymeric Micropillars. *Applied Materials & Interfaces*, 8(26) :16967–16978, 2016. [167](#), [168](#)
- [6] M. Aibara, K. Sekiguchi, Mi. Kaneko, D. W. Bassett, and I. Kanno. Solid Phase Clean : Improving Performance for Smaller Particle Removal without Pattern Damage and Film Loss. *ECS Transactions*, 80(2) :43–52, 2017. [167](#), [168](#)
- [7] T. Sanada, M. Watanabe, A. Hayashida, and Y. Isago. Post Ion-Implant Photoresist Stripping Using Steam and Water : Pre-treatment in a steam atmosphere and steam-water mixed spray. *Solid State Phenomena*, 145-146 :273–276, 2009. [173](#)
- [8] M. May. *Etude des Résines à Amplification Chimique 193 nm de Tonalité Positive ou Négative pour une Application Microélectronique sub65 nm*. PhD thesis, Université Louis Pasteur Strasbourg I, 2008. [177](#)
- [9] G. Abadias, E. Chason, J. Keckes, M. Sebastiani, G. B. Thompson, E. Barthel, G. L. Doll, C. E. Murray, C. H. Stoessel, and L. Martinu. Review Article : Stress in thin films and coatings : Current status, challenges, and prospects. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, 36(2) :020801, 2018. [189](#)
- [10] V. Lazarus and L. Pauchard. From craquelures to spiral crack patterns : influence of layer thickness on the crack patterns induced by desiccation. *Soft Matter*, 7 :2552–2559, 2011. [189](#), [192](#)
- [11] J. Marthelot, B. Roman, J. Bico, J. Teisseire, D. Dalmas, and F. Melo. Self-replicating cracks : A collaborative fracture mode in thin films. *Physical Review Letters*, 113(8) :22–26, 2014. [192](#), [193](#)
- [12] J. Marthelot, J. Bico, F. Melo, and B. Roman. A new failure mechanism in thin film by collaborative fracture and delamination : Interacting duos of cracks. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 84 :214–229, 2015. [192](#)
- [13] J. Marthelot. *Rupture et délamination de films minces*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2014. [192](#)

- [14] A. Yuse and M. Sano. Transition between crack patterns in quenched glass plates. *Nature*, 362 :329–331, 1993. [192](#)

CONCLUSION GÉNÉRALE

L'objectif de cette thèse est de comprendre les mécanismes mis en jeu dans les procédés de décontamination par action d'un spray et par utilisation d'un couchage de film polymère avec une application dans le domaine de la microélectronique.

Procédé de spray

Le coeur du travail de cette thèse est l'élaboration d'un modèle quantitatif quantifiant l'efficacité de nettoyage par un spray. Nous avons montré que le mécanisme physique prépondérant dans le retrait particulaire est lié au grand nombre de lignes de contact (solide/liquide/gaz) impactant à haute vitesse sur la surface. Ces multiples lignes de contact créent une multitude d'ondes de choc qui, à l'échelle des particules, s'apparentent à des raz de marée. En combinant i) un bilan entre l'adhésion particules/surface d'origine capillaire et le cisaillement lié à l'étalement de la goutte et ii) une analyse statistique des impacts efficaces, nous proposons que l'efficacité de nettoyage N_e/N_i soit reliée aux autres paramètres du modèle via l'équation ci-dessous :

$$-\ln\left(1 - \frac{N_e}{N_i}\right) = \frac{27}{128\Delta^2\pi^2} \frac{\langle d_p^2 \rangle}{R_{NS}D_c} \left(\frac{\ln(P_{sat}/P_v)}{\ln(\tau_{aging}/\tau_0)}\right)^2 \frac{Q_L}{\langle R_d^3 \rangle} t_s \frac{We^2}{Re}$$

Dans cette équation différentes variables apparaissent, soit liées à la contamination (taille de la particule d_p , temps de vieillissement du contact τ_{aging} , humidité P_v), au modèle de spray (débit liquide Q_L , vitesses V_d et tailles R_d des gouttes, diamètre du cône D_c), au procédé lui-même (temps d'action du spray t_s , position du spray R_{NS}) ou encore aux caractéristiques du fluide (masse volumique ρ_L , viscosité μ_L , tension de surface γ_L). La validité de ce modèle a été démontrée dans le chapitre 4. Il a, de plus, été confronté aux rares résultats de la littérature avec un grand succès.

Cette thèse étant financée par STMicroelectronics, que nous remercions, nous estimons nécessaire de rappeler ici des conséquences importantes de notre modèle. Le temps d'attente entre la contamination et le nettoyage est critique. En effet, plus on attend, plus la force d'adhésion entre la particule et la surface croît menant à des conditions de nettoyage nécessaires plus drastiques : augmentation du temps de procédé, de la puissance des gouttes à travers le débit de gaz par exemple. Au contraire, plus le nettoyage sera réalisé rapidement après les étapes susceptibles de contaminer les surfaces, moins la consommation de fluide nettoyant sera importante. A priori, ce résultat, semble être similaire à un précepte ménager stipulant qu'il ne faut pas trop attendre avant

de faire sa vaisselle sale. L'origine de ce précepte de bon sens quotidien est cependant différente de la nôtre : l'augmentation de l'adhésion des particules présentes sur de la vaisselle sale vient du séchage de celles-ci à l'air ambiant (une grande partie de notre alimentation étant en phase aqueuse) alors que la nôtre vient de la nucléation de ponts capillaires d'eau entre les particules et la surface initialement inexistants. Par ailleurs, dans le cas où les surfaces sont conservées dans un environnement sous atmosphère humide, la force d'adhésion majoritaire provient de la nucléation d'un pont capillaire d'eau. Nous avons pu constater que la destruction de ce pont est facilité par l'action de gouttes composées majoritairement d'eau, le pont étant plus facilement dissout dans un fluide identique au sien. En respectant ces deux conditions : nettoyage immédiat et stockage sous une atmosphère d'eau, le procédé de décontamination peut être réalisé dans le respect maximal de l'environnement (consommation de fluide minimisée et utilisation d'eau et non de produit chimique plus agressif). Cependant, même si l'utilisation d'eau permet le décollement des particules et, dans notre étude leur retrait complet de la surface, dans certains cas le pH de l'eau ne permet pas d'être dans des conditions favorables de potentiels zêtas (les particules et la surface possèdent une charge de même signe). Dans ce cas, une redéposition des particules peut avoir lieu immédiatement après leur décollement de la surface. Pour un nettoyage optimum, il est possible de nettoyer avec de l'eau mais à condition d'adapter le pH pour éviter la redéposition.

Même si une modélisation à l'échelle microscopique a pu être proposée concernant ce procédé de nettoyage, des questions restent en suspens. En effet, l'influence du nombre de gouttes produites par unité de temps à travers la variation du débit liquide n'a pu être évaluée ici. Une autre question concerne la nature de l'atmosphère dans laquelle les surfaces sont conservées. En effet, si celle-ci est constituée d'éthanol et que les ponts capillaires formés sont eux aussi constitués d'éthanol, est-ce qu'un spray à base d'alcool sera plus performant qu'un spray aqueux ? Le modèle mérite aussi d'être affiné en prenant en compte l'expression de la contrainte lorsque celle-ci est inhomogène sur la taille de la particule, du retrait particulaire étant vraisemblablement observé dans ces conditions. Cet approfondissement permettrait de déterminer avec plus de précision les vitesses et les tailles de gouttes critiques pour le retrait des particules afin d'optimiser les caractéristiques du spray et donc ses performances. L'effet de la nature de la surface, quant à lui, n'a pu être étudiée ici, le procédé de contamination sur surface hydrophobe n'étant pas suffisamment performant. On peut toutefois supposer que la force d'adhésion dominante ne sera plus d'origine capillaire et le modèle doit donc être adapté à ce changement. Finalement, quel rôle joue la cémentation des ponts capillaires, couramment observée en milieu granulaire [1], dans la réduction de l'efficacité de nettoyage avec l'augmentation du temps de contact entre la particule et la surface ? En milieu humide une réaction chimique entre l'eau et le SiO_2 mène effectivement à la formation d'un pont solide entre deux particules (figure 5.29).

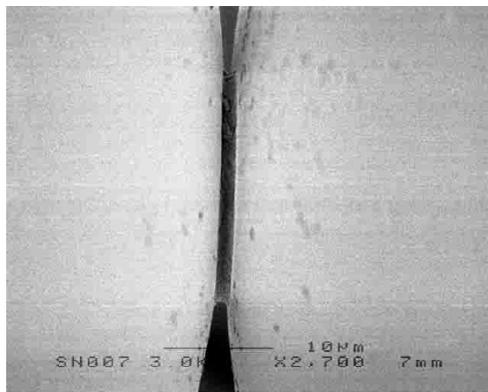


FIGURE 5.29 – Photographie par microscope électronique à balayage d’un pont solide entre deux billes de SiO_2 [1].

Procédé polymère

Dans le cas du procédé par polymère, nous avons utilisé dans cette thèse les produits chimiques disponibles sur le site de STMicroelectronics. Ainsi, ces polymères présentent des propriétés physico-chimiques inutiles au procédé de nettoyage. La méthode exposée dans cette thèse nécessite donc une amélioration notamment sur la composition des films polymères utilisés, ces derniers étant actuellement d’un point de vue industriel non viables (trop chers pour l’utilisation requise) et nocifs pour l’environnement. Ce travail a toutefois permis de mettre en avant deux caractéristiques déterminantes pour le retrait particulière : la capacité de la couche à se fissurer et à délaminer. L’indépendance des performances de ce procédé vis-à-vis du temps d’attente entre la contamination et le nettoyage a aussi été démontrée, ce qui économiquement est très intéressant pour limiter les contraintes de production.

Suite à l’étude descriptive du procédé polymère, l’analyse de l’impact de différentes caractéristiques est nécessaire telles que l’épaisseur de la couche, l’énergie d’adhésion polymère/surface et polymère/particules ainsi que les propriétés physico-chimiques notamment les coefficients de POISSON et les modules de YOUNG. L’utilisation de polymère modèle permettra alors une meilleure décorelation de toutes ces propriétés et mènera donc à une meilleure compréhension du mécanisme mis en jeu. De plus, l’influence de la surface de contact particule/surface ainsi que particule/polymère doit être évaluée. En effet, de nombreuses études se basent sur l’augmentation de la surface de contact entre particule et polymère mais qu’en est-il des particules planes? Finalement, le retrait du polymère de la surface doit être possible avec un fluide inoffensif pour l’environnement et compatible avec les multiples matériaux utilisés lors du procédé de fabrication des circuits intégrés.

Bibliographie

- [1] N. Olivi-tran, N. Fraysse, P. Girard, M. Ramonda, and D. Chatain. Modeling and simulations of the behavior of glass particles in a rotating drum in heptane and water vapor atmospheres. *The European Physical Journal B*, 25(February) :217–222, 2002. [200](#), [201](#)

Glossaire

- C_d Corde des gouttes du spray déterminée par la sonde doppler. 65
- D_d Diamètre des gouttes du spray. 58, 59, 71, 110, 121, 124
- F_{adh} Force d'adhésion de la particule sur la surface. 9, 116
- F_{cap} Force capillaire. 13
- F_{elec} Force électrostatique. 15
- $F_{friction}$ Force de frottement statique. 12
- F_{vdw} Force attractive de VAN DER WAALS. 12, 15
- $M_{D_{ext}}$ Moment des contraintes de surfaces. 28
- N_e Nombre de particules retirées par le procédé. 53
- N_f Nombre de particules restantes après le procédé. 45, 53
- N_i Nombre de particules initialement présentes sur la surface suite à la contamination intentionnelle. 45, 53
- Q_L Débit liquide utilisé dans le procédé de spray. 46
- Q_g Débit gaz utilisé dans le procédé de spray. 46
- R_{LC} Rayon de la ligne de contact de la goutte par rapport à la projection du centre de la goutte correspond au rayon de la goutte au niveau de la zone d'impact évoluant avec t . 32, 92, 94
- R_{LC}^M Rayon d'étalement maximale d'une goutte. 89
- R_{NS} Position du spray par rapport au centre de la plaque. 57
- R_d Rayon des gouttes du spray. 58
- S Anneau balayée par le spray sur la plaque de silicium de rayon R_{NS} et de largeur D_c . 84
- T Température. 99
- T_L Le temps liquide correspondant au temps où la sonde est mouillée par une goutte. 65
- T_g Température de transition vitreuse du polymère. 165
- V_d Vitesse des gouttes du spray. 58, 71, 110, 121, 124
- V_f Vitesse de l'écoulement du fluide parallèle à la surface. 26, 87
- W_a Travail thermodynamique d'adhésion par unité de surface. 11
- ΔE Barrière d'énergie d'activation. 99
- Φ_{liq} Fraction liquide. 58, 66, 71

- α_{PDI} Angle formé entre les deux faisceaux du PDI. 58
- β Angle géométrique dépendant de la quantité de liquide présente dans le pont capillaire (représentation sur la figure 1.6). 13
- δ_{PDI} Distance entre les franges observée dans le volume de mesure du PDI. 58
- γ_L Tension de surface du fluide, souvent de l'eau, dans ce cas $\gamma_L = 72.10^{-3} \text{N.m}^{-1}$. 13
- κ Préfacteur dépendant de la distance entre deux détecteurs, de l'angle de diffusion et de l'indice de réfraction de la goutte. 60
- λ_{PDI} Longueur d'onde du laser utilisé par le PDI. 58
- ϕ_{PDI} Déphasage entre deux photodétecteurs du PDI permettant la détermination du diamètre des gouttes. 59
- τ_0 Temps nécessaire à la condensation d'une seule couche de liquide. 99
- τ_{acti} Temps nécessaire afin de condenser un pont liquide dans un volume interstitiel. 99
- τ_{aging} temps d'attente entre la contamination et le procédé. 44, 110
- θ_1 Angle de contact formé entre le liquide et la particule (représentation sur la figure 1.6). 13
- θ_2 Angle de contact formé entre le liquide et la surface (représentation sur la figure 1.6). 13
- θ_{PDI} Angle de diffusion entre le laser et le photodétecteur, ici $\theta_{PDI} = 30^\circ$. 60
- d_p Diamètre de la particule. 110
- f Nombre de gouttes par unité de temps. 123
- $f_{doppler}$ Fréquence doppler du signal. 59
- h Distance entre la particule et la surface au niveau du contact. 9, 10, 13
- h_{LJ} Distance minimale d'approche de LENNARD-JONES, $h_{LJ} = 4\text{\AA}$ dans le cas du silicium. 9, 11
- h_{NS} Distance entre le spray et la surface, dans l'équipement industriel, $h_{NS} = 6\text{mm}$. 124
- k_B Constante de BOLTZMANN. 99
- lf_r Distance focale du récepteur, ici $lf_r = 500 \text{mm}$. 60
- lf_t Distance focale du transmetteur, ici $lf_t = 1000 \text{mm}$. 60
- n Indice de réfraction du milieu. 70
- r Rayon en coordonnées cylindriques centré sur le centre de la goutte au niveau de la zone de contact entre la goutte et la surface. 44, 94
- r_c Rayon de courbure (représentation sur la figure 1.6). 13
- r_{spray} Rayon en coordonnées cylindriques centré sur le spray. 44, 66
- r_w Rayon en coordonnées cylindriques centré sur la surface, w faisant référence à l'anglicisme *wafer* couramment utilisé pour nommer la surface de silicium. 44, 54

- t* Temps écoulé depuis l'impact de la goutte. [92](#)
- t_s* Temps d'action du spray lors du procédé. [45](#)
- z* Cote des deux systèmes de coordonnées cylindriques et du système de coordonnées cartésiennes. [44](#)
- AMC** Airborne Molecular Contamination. [5](#)
- CMP** Chemical Mechanical Planarization. [7](#)
- FOUP** Front Opening Unified Pod. [7](#), [45](#), [73](#), [117](#)
- FPM** Solution composée de HF et de H₂O₂ permettant la gravure du silicium. [48](#)
- Front-End** Premières étapes de fabrication avant les interconnexions métalliques durant lesquelles sont fabriqués les transistors. [5](#)
- IPA** Isopropanol. [55](#), [71](#), [143](#)
- ITRS** International Technology Roadmap for Semiconductors. [6](#)
- PDI** Interféromètre à Phase Doppler. [58](#), [126](#), [131](#)
- PRE** Efficacité de Retrait Particulaire. [54](#)
- SC1** Standard Clean 1, chimie composée de NH₄OH, H₂O₂ et de H₂O utilisée pour le retrait particulaire. [21](#), [46](#), [48](#), [55](#), [71](#), [165](#)
- SEMI** Semiconductor Equipment and Materials International. [5](#)
- SPM** Sulfuric Peroxide Mixture. [7](#)

Ultra-propreté : Des microgouttes aux nanoparticules

La course à la miniaturisation en microélectronique impose des conditions de plus en plus draconiennes sur la taille des particules critiques à éliminer lors des procédés de fabrication. Ainsi, aujourd'hui, toutes les particules de taille supérieure à une dizaine de nanomètres sont susceptibles de contaminer électriquement les composants électroniques en provoquant des courts-circuits en cas de contact avec la surface. Les procédés de nettoyage qui sont en partie intégrante des chaînes de production microélectronique, doivent donc être à-mêe de retirer ces particules sans endommager les surfaces. Afin de répondre à ce challenge, deux procédés de nettoyage sont étudiés dans ce travail : l'utilisation d'un spray et l'application conjointe d'une couche de polymère et d'un spray.

Bien que le nettoyage par spray soit utilisé depuis de nombreuses années dans le domaine de la microélectronique, le mécanisme par lequel les particules se détachent de la surface n'est toujours pas compris. Dans cette thèse, nous proposons un nouveau modèle pour quantifier l'efficacité de nettoyage par un spray en combinant i) un bilan mécanique entre l'adhésion particules/surface d'origine capillaire et le cisaillement lié à l'étalement d'une goutte et ii) une analyse statistique des impacts efficaces. Ce modèle qui fait intervenir un grand nombre de variables différentes, propres aux particules ou à la surface, à la distribution en taille et vitesse des gouttes du spray, à la nature du fluide utilisé ou à celle de la vapeur environnant les surfaces a été confronté à toutes nos données expérimentales avec succès. Ceci prouve que le mécanisme physique prépondérant dans le retrait particulaire est lié au grand nombre de ligne de contact (solide/liquide/gaz) impactant à haute vitesse sur la surface. Ces multiples lignes de contact créent de nombreuses ondes de choc qui à l'échelle des particules s'apparentent à des raz de marée dévastateurs qui balayent tout sur leur passage. Cependant, dès que la surface n'est plus lisse, soit en présence de textures, l'efficacité du nettoyage par spray chute dramatiquement.

Ceci justifie le travail mené dans le dernier chapitre de cette thèse pour développer et comprendre les nouveaux procédés de nettoyage utilisant couche polymère et spray. Les premières études ont, en effet, démontré i) leur capacité à nettoyer des surfaces présentant des textures et ii) l'invariance de leur efficacité avec la taille des particules contaminantes. En comparant l'efficacité de différents procédés de retrait de la couche polymère avec l'état de surface de ces couches, nous observons que les procédés efficaces sont toujours associés à la capacité de la couche polymère à se fissurer et à délaminer suggérant une nouvelle mécanique de retrait.

Mot-Clefs : Particules, Décontamination, Spray, Polymère, Surfaces Hydrophiles

Ultra-cleanliness : From micro-droplets to nanoparticles

The miniaturization race in microelectronics requires increasingly stringent conditions on the critical particle size to be removed during manufacturing processes. Nowadays, all particles larger than about ten nanometers are likely to electrically contaminate the electronic components by causing short circuits in case of contact with the surface. Cleaning processes which are a constitutive part of the microelectronic production chains, must therefore be able to remove these particles without damaging the surfaces. To meet this challenge, two cleaning processes are studied in this work : the use of a spray and the joint application of a polymer layer and a spray.

Although spray cleaning has been used for many years in the microelectronics field, the particle removal mechanism is still not understood. In this thesis, we propose a new model to quantify the cleaning efficiency by a spray by combining i) a mechanical balance between the particles/surface adhesion from capillary origin and the shear related to the drop spreading and ii) a statistical analysis of effective impacts. This model, which involves a large number of different variables, specific to the particles or the surface, the size and speed distribution of the spray drops, the fluids nature or that of the vapor surrounding the surfaces, was compared with all our experimental data successfully. This proves that the predominant physical mechanism in particle removal is related to the large number of contact lines (solid/liquid/gas) impacting the surface at high speed. This numerous contact lines create a multitude of shock waves that at the particle scale are like devastating tidal waves that sweep everything in their path. However as soon as the surface is no longer smooth, in the presence of structures, the spray efficiency drops dramatically.

This justifies the work carried out in the last chapter of this manuscript to develop and understand the new cleaning processes using polymer coating and spray. The first studies have indeed demonstrated i) their ability to clean surfaces with structures and ii) the invariance of their effectiveness with the particle size. By comparing the effectiveness of various polymer layer removal processes with the surface condition of these layers, we observe that efficient processes are always associated with the ability of the polymer layer to crack and delaminate suggesting a new mechanics withdrawal.

Keywords : Particles, Decontamination, Spray, Polymer, Hydrophilic Surfaces

