



Nettoyage et Décontamination

F. Charlot¹, F. Robaut¹, F. Roussel-Dherbey¹, L. Maniguet¹
G. Berthomé², A. Denoyelle³, A. Bes⁴

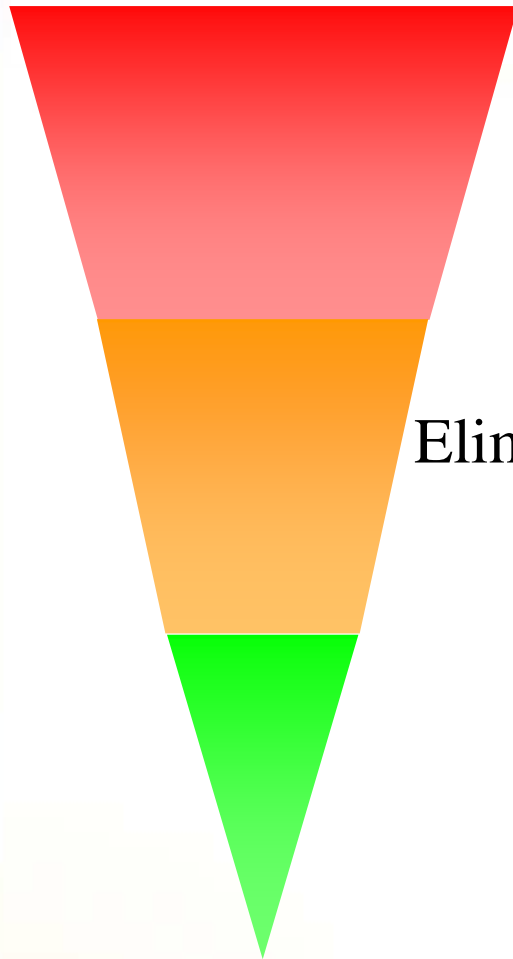
1 : CMTC, Grenoble Institut National Polytechnique

2 : SIMAP, Grenoble Institut National Polytechnique

3 : LEPMI, Grenoble Institut National Polytechnique

4 : LPSC, IN2P3, CNRS

Stratégie de nettoyage.



NE RIEN FAIRE

Ne pas faire disparaître l'origine du défaut

NETTOYAGE "1^{er} degré"

Éliminer à la surface toutes traces de contamination provenant d'une étape de préparation

Echantillon tronçonné, poli,...

NETTOYAGE "2^{ème} degré"

Éliminer toutes traces résiduelles masquant la surface vraie de l'échantillon

Stockage de l'échantillon, contamination fine, ...

Nature de la contamination – Famille de contaminants

Selon la norme NF EN ISO 14644

**"Toute entité particulaire, moléculaire, non particulaire ou biologique
SUSCEPTIBLE DE PRODUIRE UN EFFET INDESIRABLE
sur le produit ou le procédé"**

Usuellement classés en trois catégories :

- | | |
|--|--------------------------------------|
| •Particules INERTES | Contamination Particulaire |
| •Molécules REACTANTES | Contamination Moléculaire |
| •Particules VIABLES ou micro-organismes | Contamination Microbiologique |

Le caractère "Contaminant" dépendra de la sensibilité de l'échantillon à cette particule ou molécule.

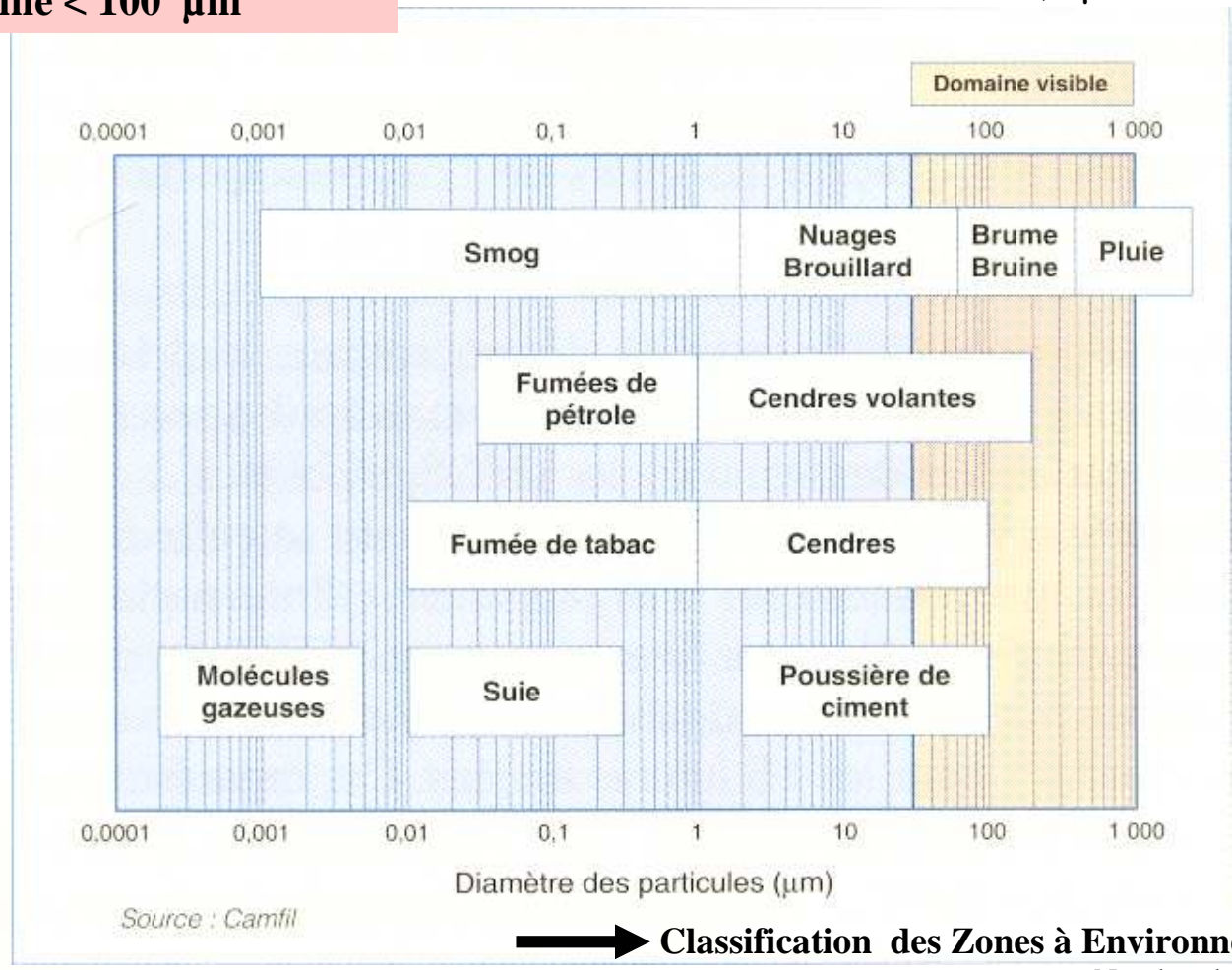
Niveau critique de la contamination = à définir.

Exemple en microélectronique : Selon ITRS pour 2006 : taille critique 35 nm - 0,1 particule /cm²

Particules - Contaminants Particulaires.

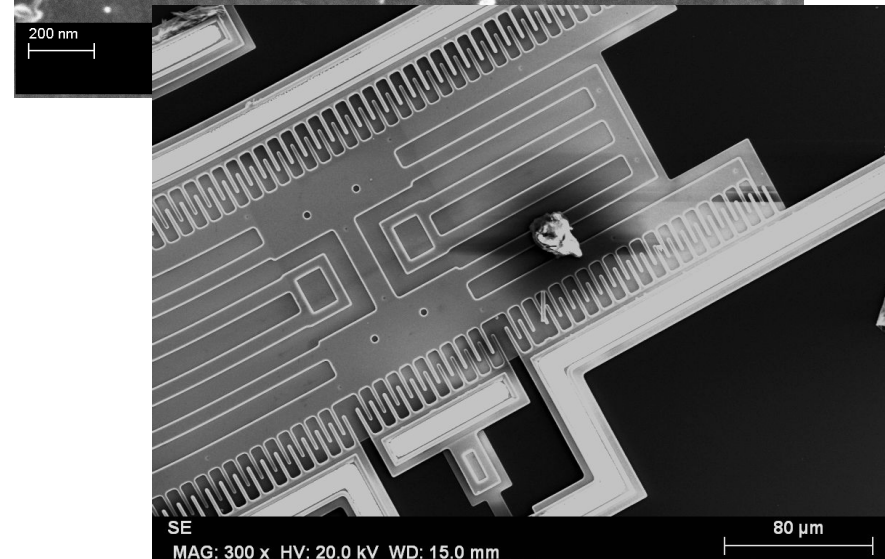
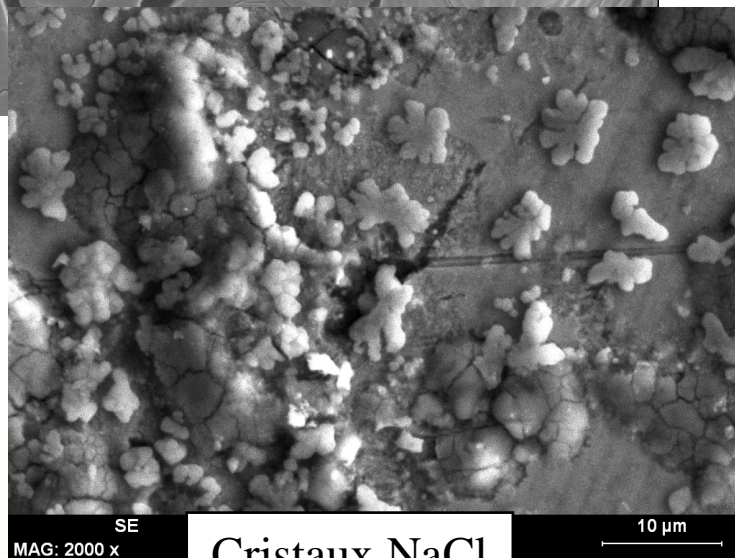
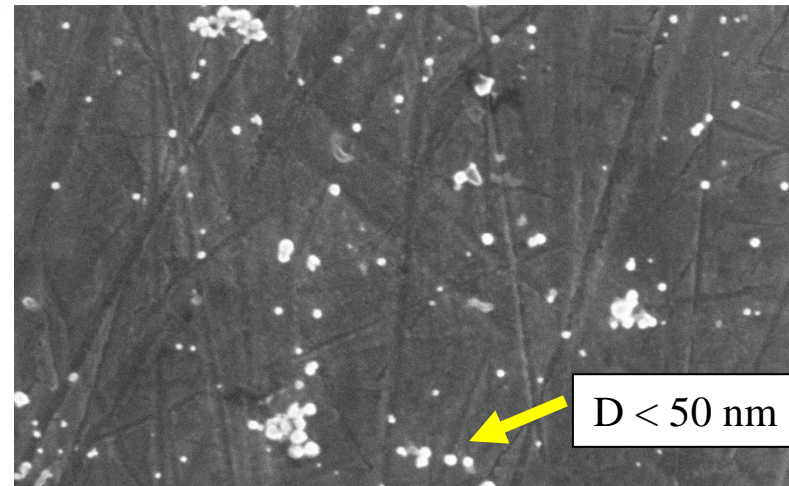
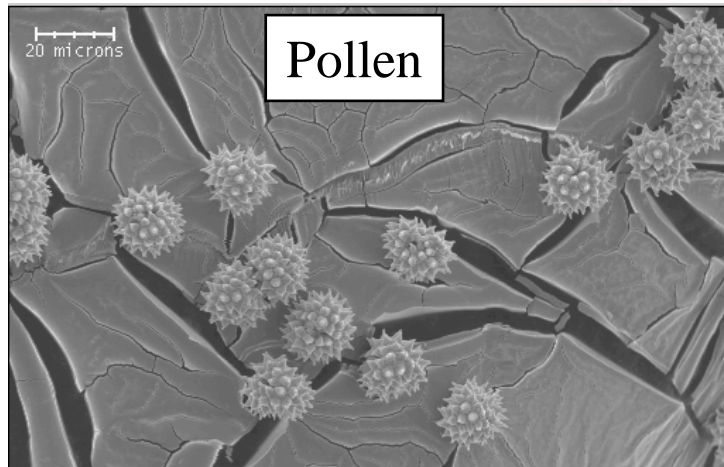
- Objet **SOLIDE** ou **LIQUIDE**
- Viable ou non viable
- 1 nm < Taille < 100 µm**

Forme particule = Ellipsoïde
 Particule ultrafine : Taille < 0,1 µm



Nombre de particules par m³

Exemples de contaminants particulaires



Nature chimique des particules : Métallique, minérale, organique, ...

Contaminants Moléculaires.

Espèces Moléculaires **NON** Particulaires

Contamination moléculaire aéroportée (**AMC**) À l'état de gaz, vapeur,

Contamination moléculaire surfacique (**SMC**) Présence à l'état adsorbée sur une surface
→ **Film en surface**

Plus difficile à appréhender :

- Petite taille (film fin, ...)
- Réactivité plus ou moins rapide
- Grande mobilité

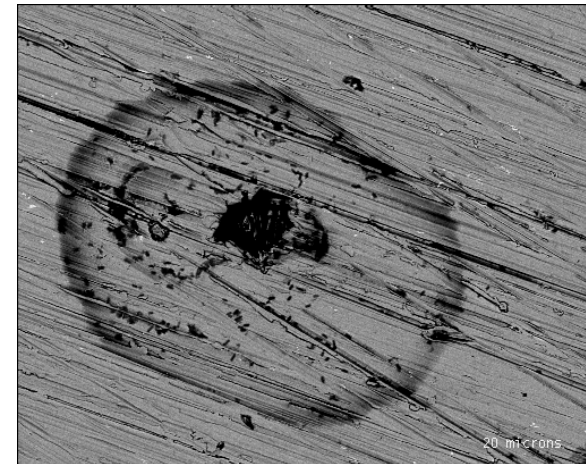
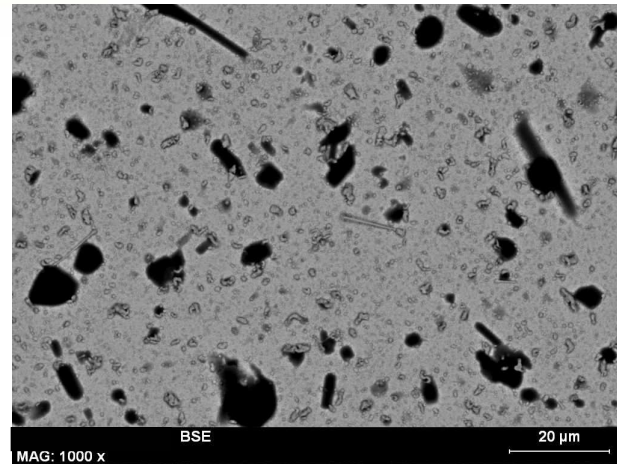
Type de contaminants

- Acide (HCl, HF, ...)
- Base (NH₃)
- Biotoxique
- Condensable (Phtalate, ...)
- Corrosif (NaOH)
- Dopant (Na, Cu, ...élément incorporé dans le volume qui en modifie les pptes)
- Organique
- Oxydant (O₂, O₃)

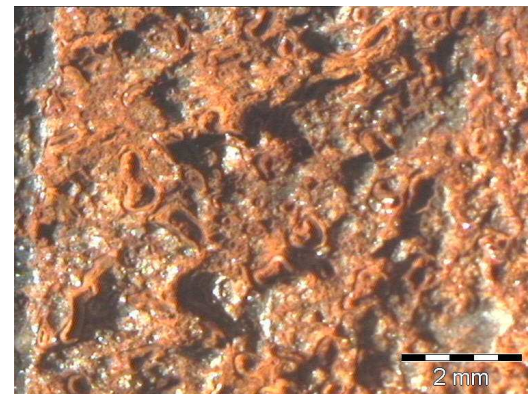
Exemples de contamination moléculaire :

■ Hydrocarbures $C_nH_pO_m$

Organique
Condensable



■ Oxydation



Traitement
de Dérouillage



■ Eau Peut être aussi un contaminant moléculaire !!

Pour les matériaux hydrophobes

LE NETTOYAGE

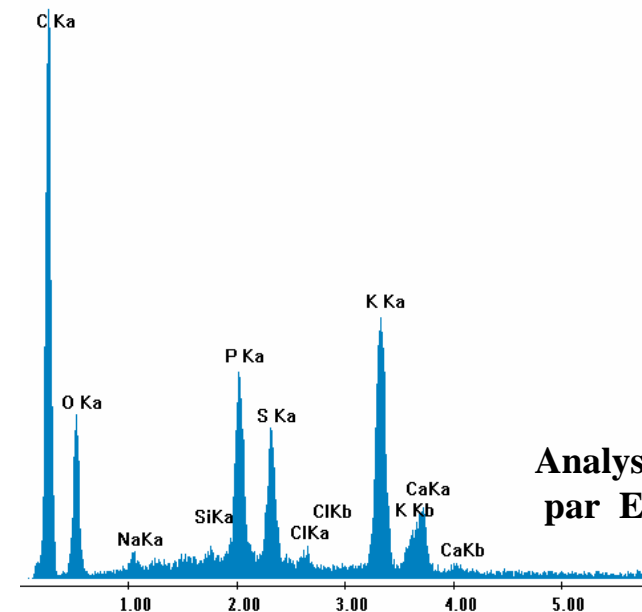
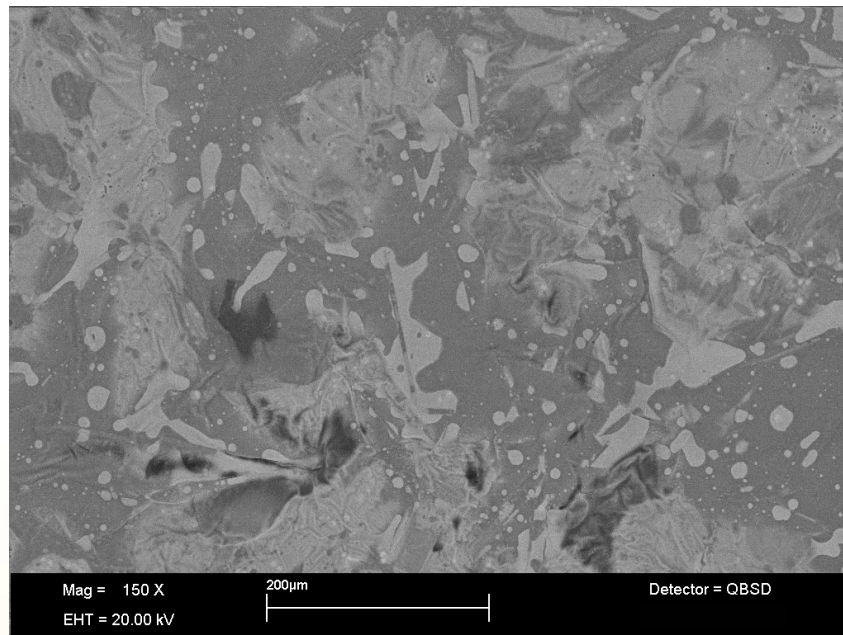
Définition dictionnaire : Action de rendre propre, éliminer les salissures.

Décontamination = Réduction d'une matière non désirée à un niveau défini (ISO 14 644)

→ **Action d'éliminer les contaminants.**

Corollaire :

Le nettoyage ne doit pas induire une contamination par les produits ou les moyens matériels de nettoyage



Analyse globale
par EDS

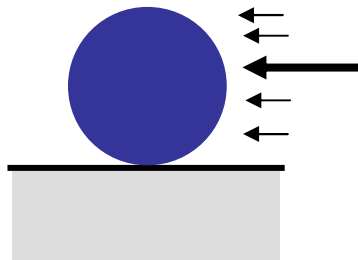
Résidu d'un lessivage sur une plaque d'aluminium après nettoyage

Adapter les moyens de nettoyage

Nécessité de connaître les forces liant la contamination au substrat.

Force d'adhésion = Force d'interaction au point de contact entre la particule et le substrat.

■ Cas d'une contamination particulaire micronique sur un substrat.



Surface de contact \ll Surface de la particule

Force physique appliquée $>$ force d'adhésion

— Soufflage par gaz comprimé

— Soufflage par air comprimé

Attention à la propreté de l'air comprimé



■ Cas d'une contamination particulaire submicronique sur un substrat.

Surface de contact > Surface de la particule

Force physique appliquée \ll force d'adhésion

Des forces électrostatiques

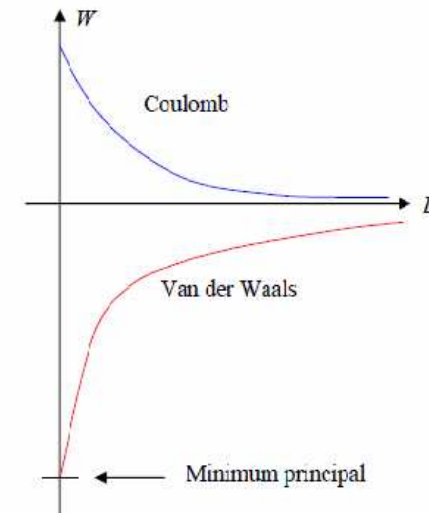
Interaction Coulombienne, Polarisation

Force d'adhésion =

+

Des forces de Van der Waals

Attractive, Courte distance



Solution de nettoyage d'une contamination particulaire et moléculaire

Basée sur la théorie DLVO (Derjaguin Landau Verwey Overbeek)

→ Cas d'interaction d'une particule sur une surface dans un liquide

Forces de Van der Waals plus faibles dans un liquide (↘ Constante de Hamaker)

Forces électrostatiques Modification de la constante diélectrique

→ **Lavage à l'eau** Efficace bien souvent

Autre solvant : solvant organique (Ethanol, Acétone,..)

Procédé complémentaire : Dans le but de lutter contre la force d'adhésion.

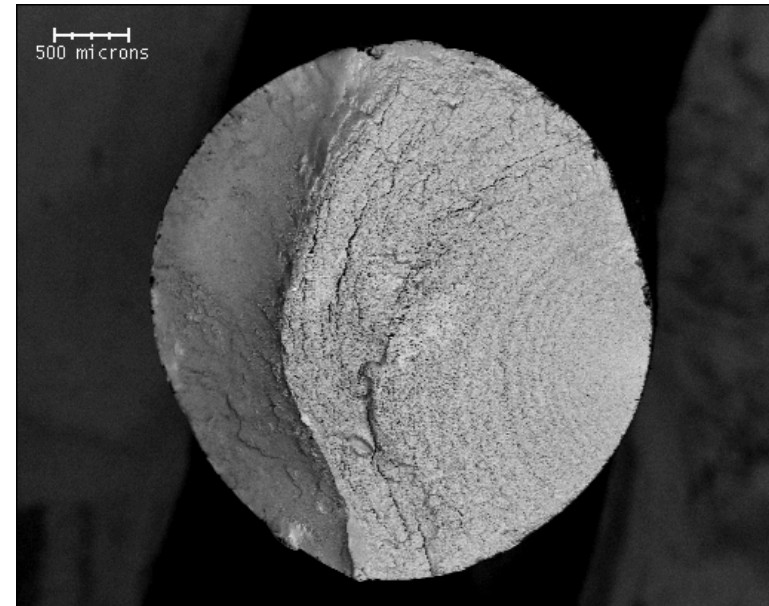
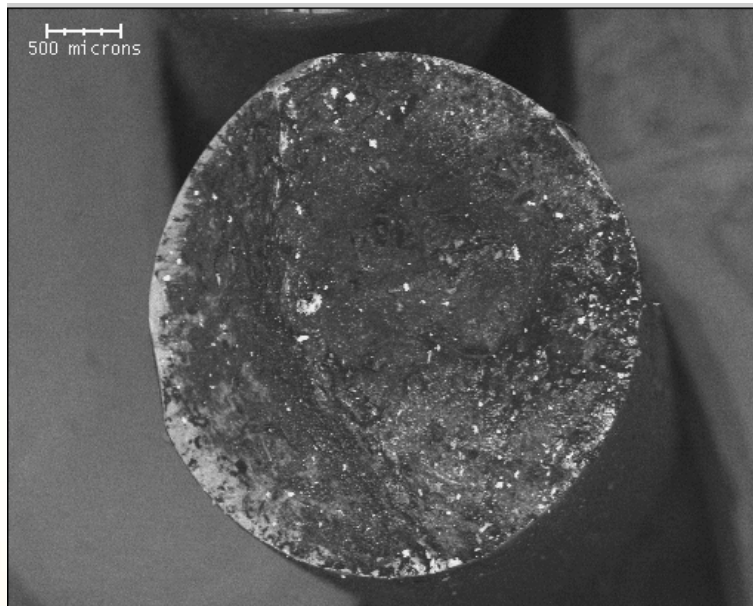
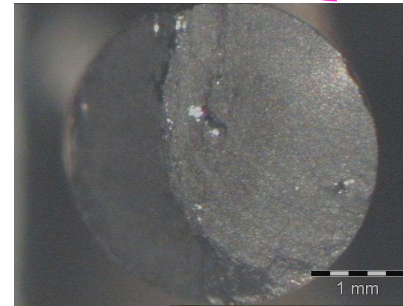
- Force de capillarité → Ajout d'un tensioactif
- Force cavitation → Bain à Ultrasons

Cas d'un nettoyage d'une contamination moléculaire.

Dégraissage d'un câble

Plusieurs bains

Eau + tensioactif + US
Acétone + US
Ethanol + US



F. Roussel

Contamination fréquente en microscopie électronique

Les **principaux** contaminants gênant l'observation sont les Hydrocarbures

Origines de la contamination :

- **L'échantillon** Au cours de son élaboration
 Au cours de sa préparation avant observation
 Résidus des produits de polissage
 Solvant de nettoyage (résidu présent dans Acétone, ...)
- **L'instrument** Niveau de vide de l'instrument.
 Système de pompage (rétrodiffusion d'huile)
- **L'observation** Courant de sonde, Grandissement , Temps

Effet de cette contamination

Sous l'impact des électrons,

"Craquage" des molécules organiques adsorbées à la surface de l'échantillon

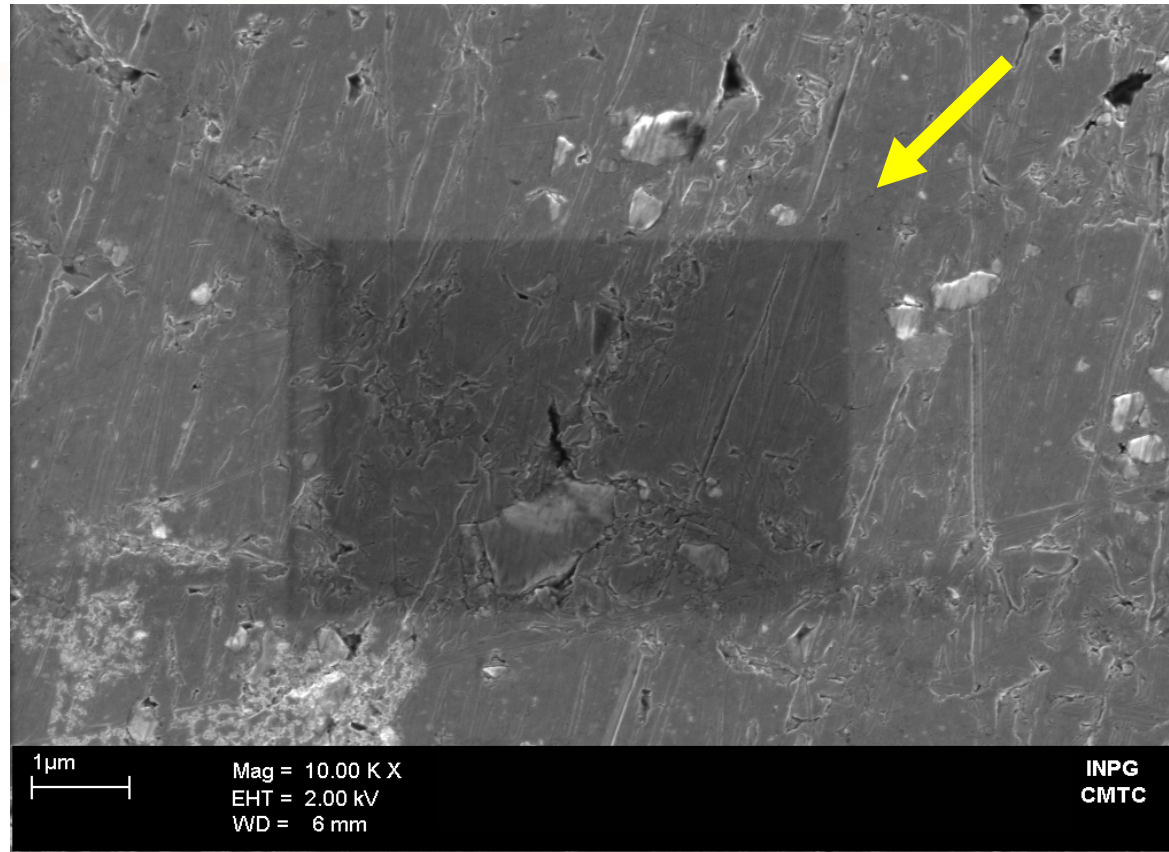
- Déjà présente sur la zone irradiée
- Provenant par diffusion dans la zone (Gradient local thermique et électronique)

Déposition d'un dépôt superficiel, riche en C, à la surface de l'échantillon

- **Pour l'imagerie en MEB** Modification du contraste local
 Atténuation des détails fins

 Principalement à basse tension avec un MEB FEG
- **Pour l'analyse en Microsonde** Modification de la teneur de carbone

Exemple : Impact d'une contamination en imagerie



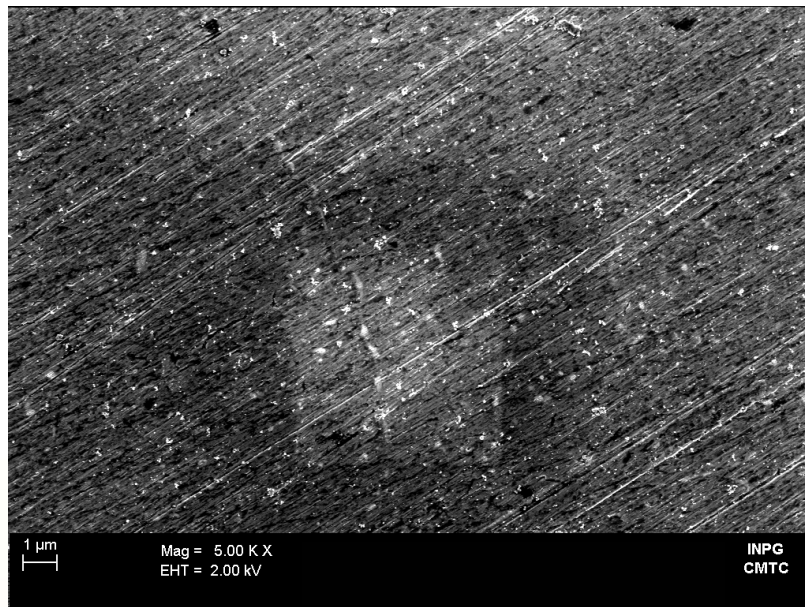
Contamination Moléculaire

Sur la zone de réglage

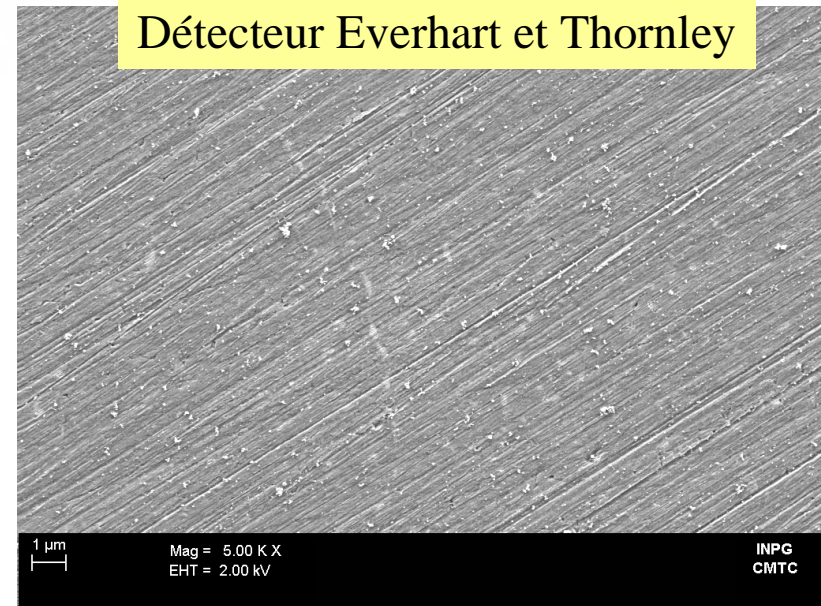
Influence de la détection

Tension d'accélération = 2kV

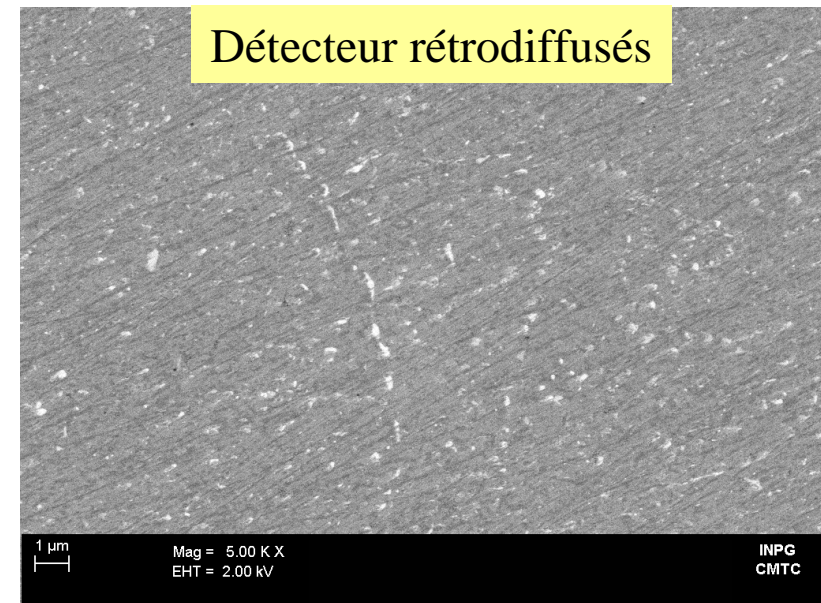
Détecteur SE dans la colonne



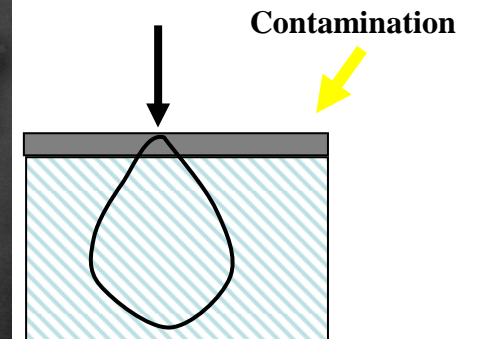
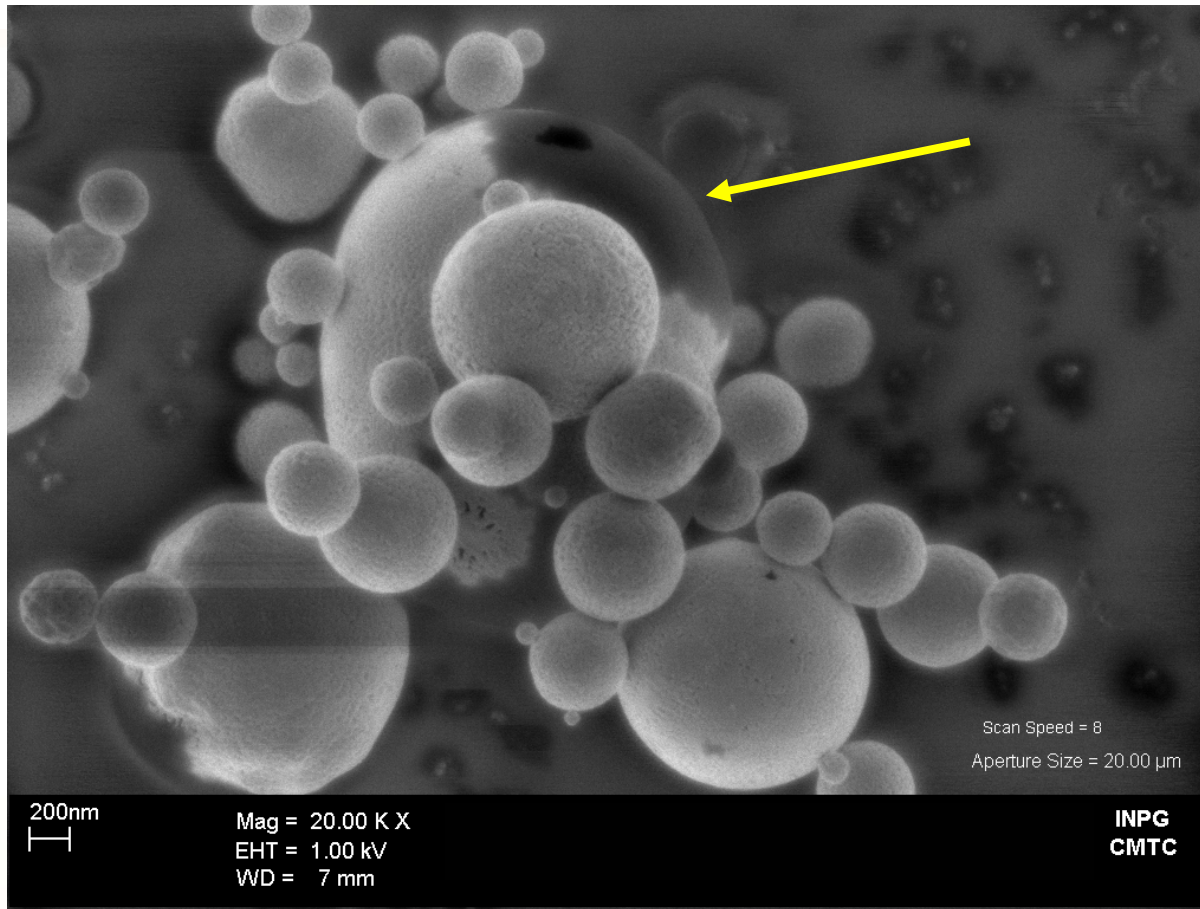
Détecteur Everhart et Thornley



Détecteur rétrodiffusés



Influence de la tension d'accélération



Les moyens de nettoyage (ou de décontaminer)

Ne pas contaminer.

Nettoyage par :

Solution (Eau, solvant organique) + Ultrason

Pistolet CO₂

Microfuite

Plasma

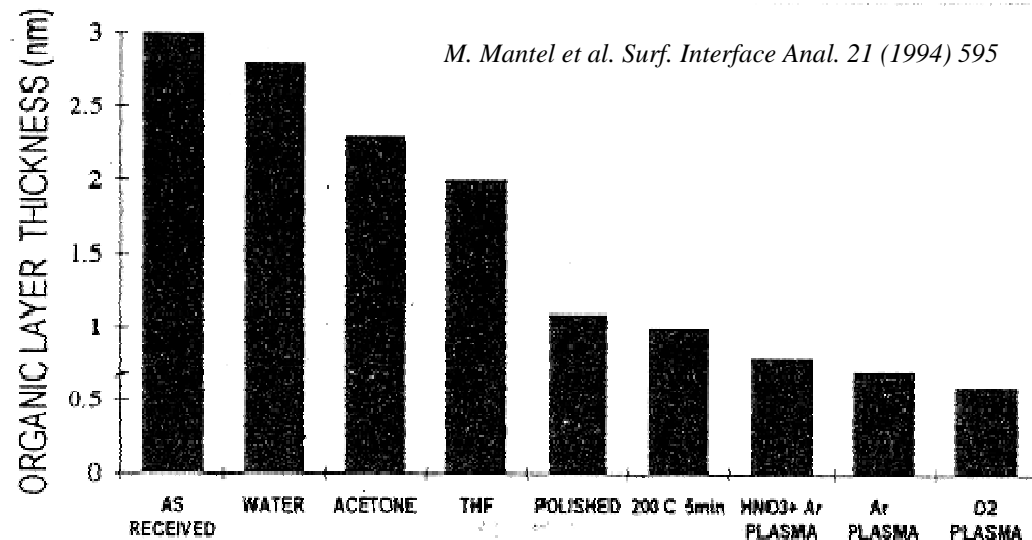
Influence des nettoyage d'une couche carbonée sur une surface d'un acier

Mesures XPS :

Épaisseur de la couche carbonée
sur un acier

$$d_c (nm) = 1,31 \cdot \ln \left(3,51 \frac{I_C}{I_O} + 1 \right)$$

G. Berthomé



Nettoyage utilisant un Pistolet à CO₂

Méthode de nettoyage :

- Cristaux de CO₂ (larges particules denses)
- Neige carbonique (fines particules obtenues par une pulvérisation)
- CO₂ liquide
- Fluide SuperCritique de CO₂ (SFCO₂)

Mode d'action :

- Force "aérodynamique" Vitesse du gaz CO₂ Pression sur la surface de la particule
Si $d_{\text{Particule}} > 1 \mu\text{m}$
- Transfert d'impulsion Collision des cristaux de CO₂
- Propriétés des Solvants Cf théorie DLVO

Très bonne propriété de solvant pour le fluide supercritique

Point triple du CO₂ = P = 78,8 atm, T = 31,1°C

Pistolet à CO₂

Produit par pulvérisation une neige carbonique

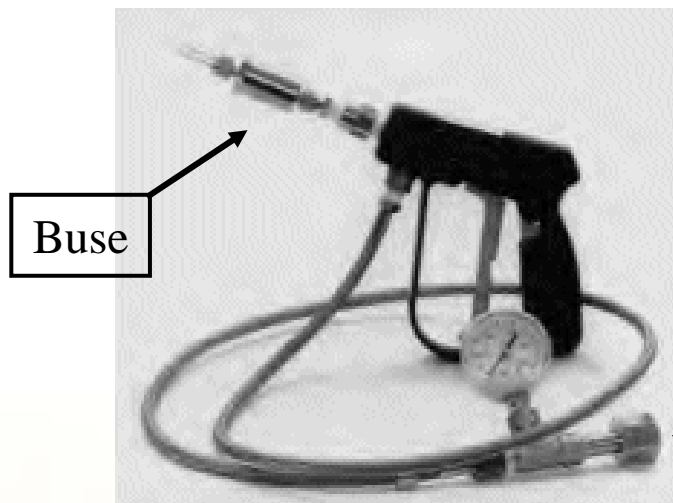
Mode d'action = **Mixte**

Transfert d'impulsion + **effet solvant**

Grande vitesse des cristaux
de neige à la sortie de la buse

Au point d'impact, les fins
cristaux peuvent se liquéfier.

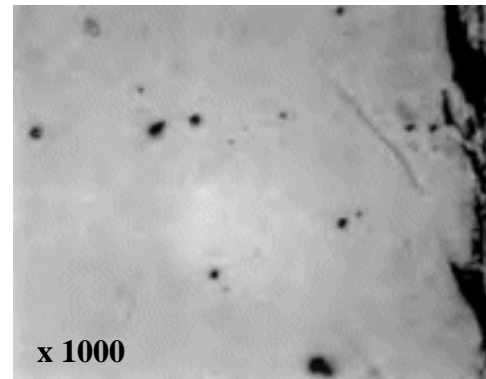
Exemple de Pistolet



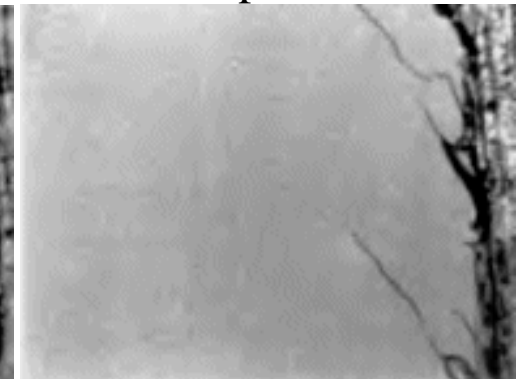
K1-10, Applied Surface Technologies.

Bouteille
de CO₂

Avant



Après

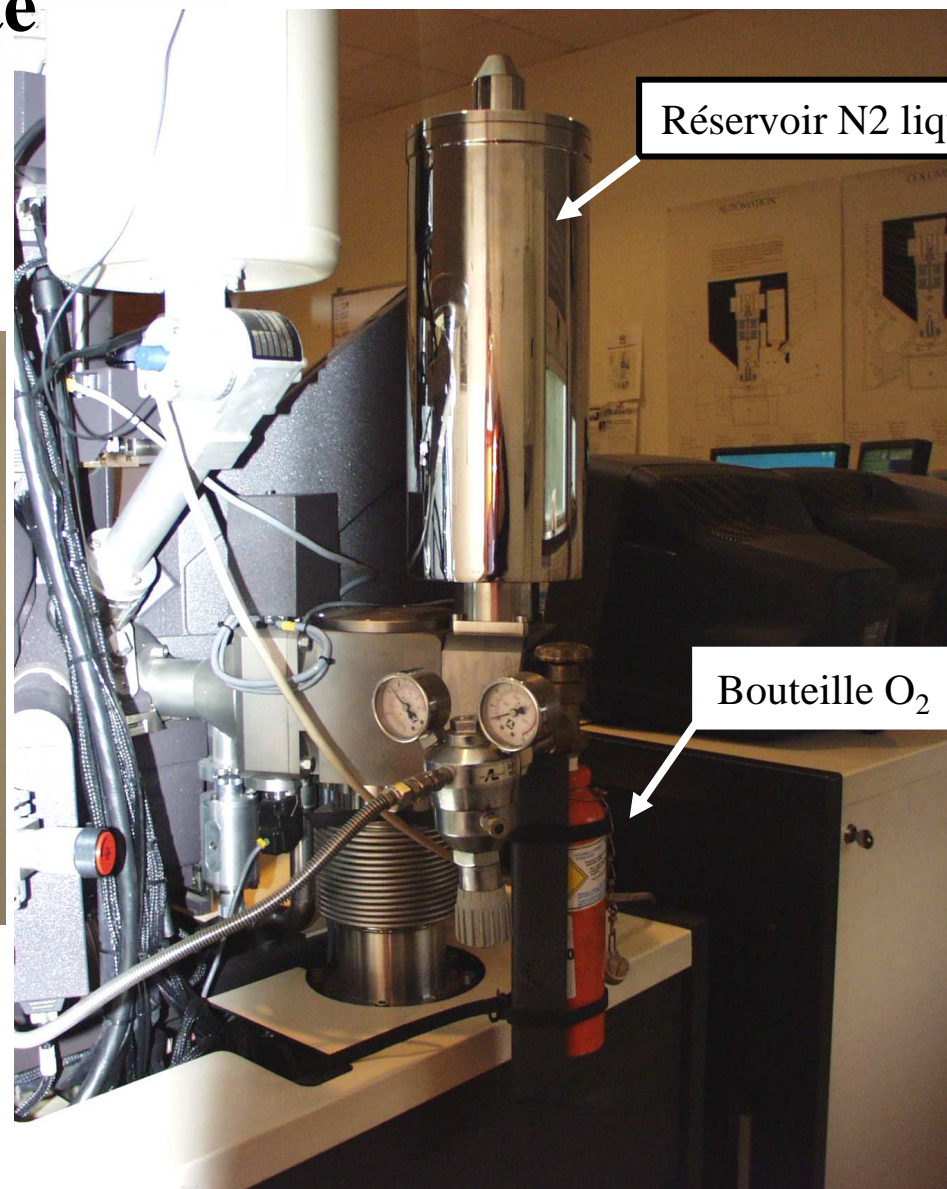
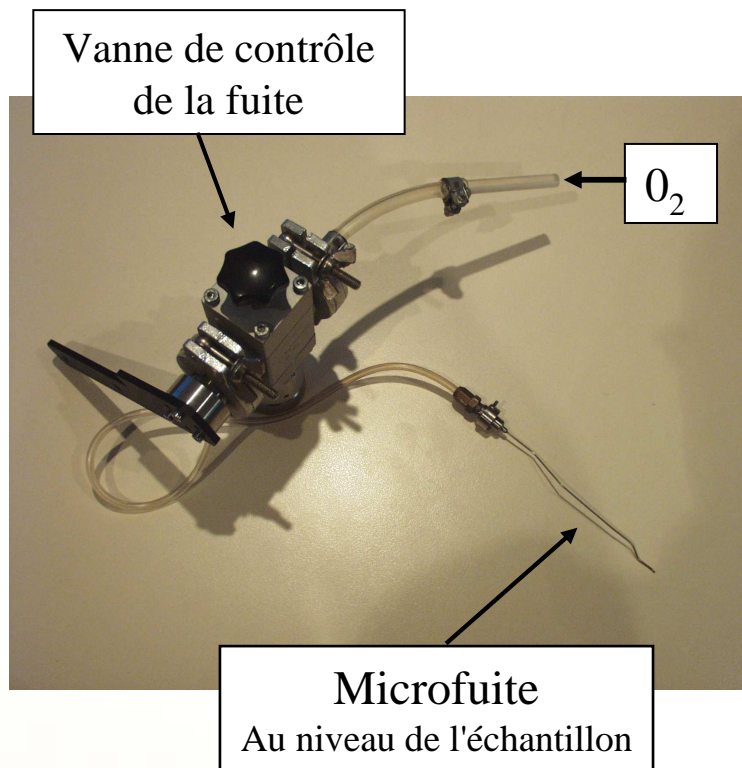


Wafer de Si rayé par une pointe diamant

Shermann and al., J. Vac. Sci. Technol. A 12(4) 1994

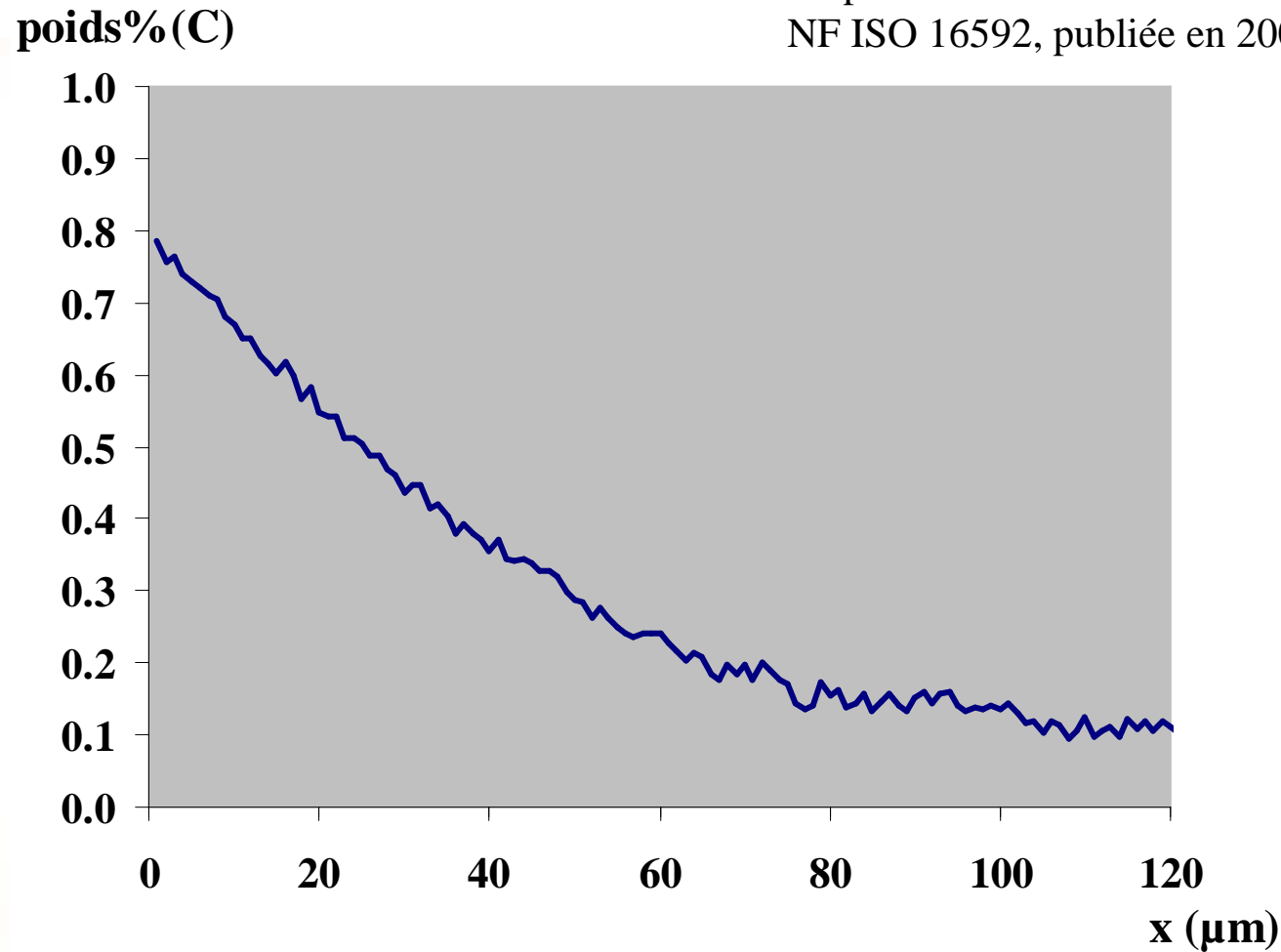
Efficace aussi pour les Hydrocarbures
et les films organiques non polaires

Piège froid + Microfuite



Exemple : Profil Carbone sur un Acier Cémenté

D'après la méthode de la droite d'étalonnage
NF ISO 16592, publiée en 2007



*F. Robaut,
A. Crisci*

Nettoyage par plasmas – les plasmas

Quatrième état de la matière



Historique

1923 – Langmuir et Tonks introduisent le terme de "**Plasma**" pour désigner dans les tubes à décharge des zones de **gaz ionisé électriquement neutres**

Par abus de langage , un gaz partiellement ionisé est appelé Plasma

Dans un plasma, on trouve :

- Des ions
- Des électrons libres
- Des entités neutres (atome, molécule, radicaux libres)

Classement des Plasmas

Un plasma peut être à **l'équilibre thermodynamique** (fonction de T uniquement)
ou dans un **état Hors équilibre** (T pour chaque entité)

Température

T_e : Température électronique
 T_i : Température ionique
 T_n : Température des neutres

E cinétique



$$\frac{1}{2} m v^2 = \frac{3}{2} K T \quad 1 \text{ eV} = 11600 \text{ K}$$

$$T_e < 10^5 \text{ K}$$

$$T_e > 10^5 \text{ K}$$

Plasma froid (Plasma Hors Equilibre)

Plasma chaud

$T > 10^8 \text{ K}$ Domaine Thermonucléaire

Densité

Nombre de particules pour chaque entité/m³

Neutralité des plasmas

$$n_{i+} = n_e + n_{i-}$$

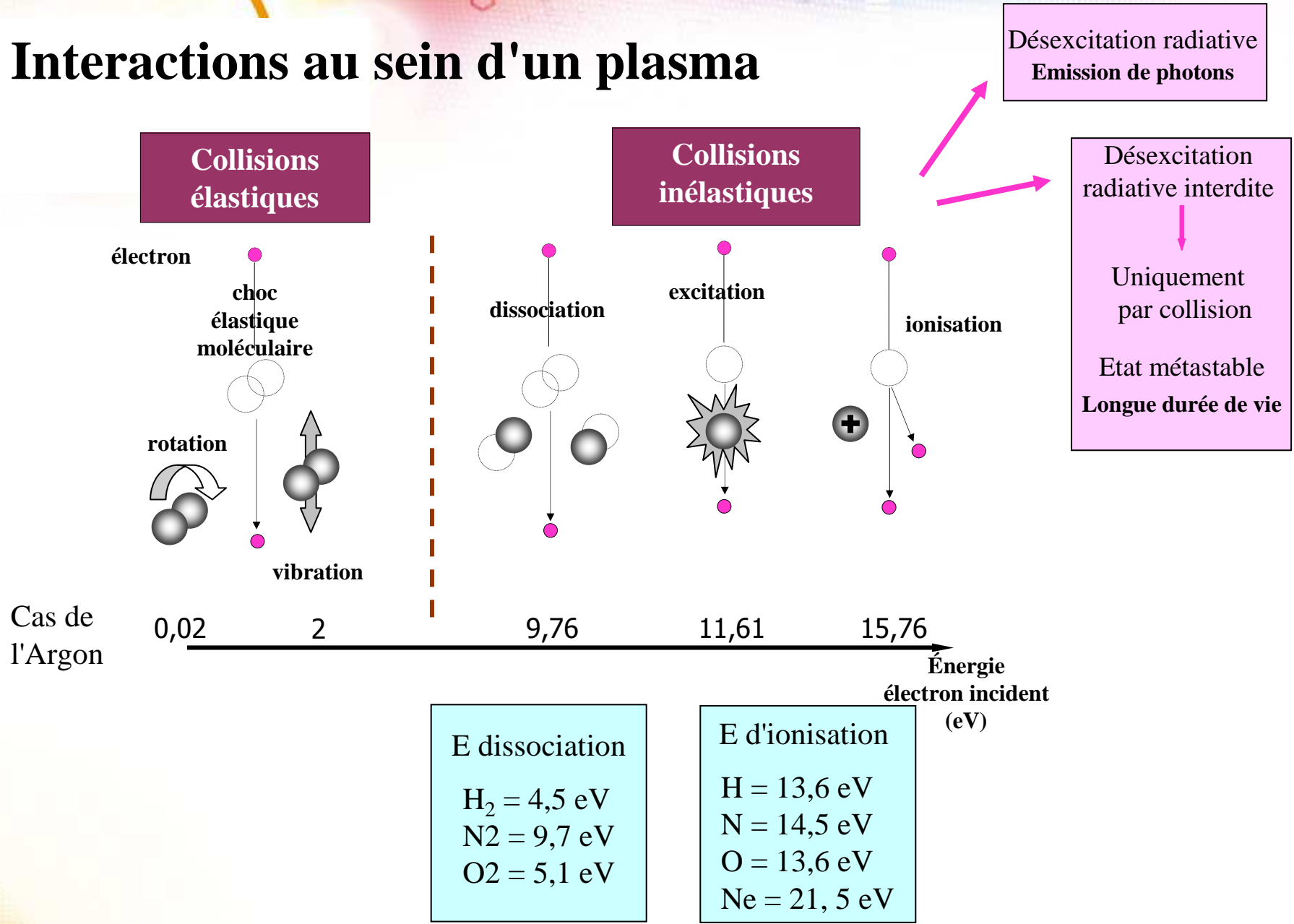
Degré d'ionisation du gaz

$$\alpha = \frac{n_e}{n_n + n_e}$$

$\alpha = 10^{-5}$ gaz faiblement ionisé

$\alpha = 10^{-1}$ gaz fortement ionisé

Interactions au sein d'un plasma



Quelques exemples de Plasma

Env 99% de l'Univers

Ionosphère

$n_e = 10^9 \text{ m}^{-3} / T_e = 2500 \text{ K}$

faiblement ionisé

Vent solaire

$n_e = 10^5 \text{ m}^{-3} / T_e = 10^5 \text{ K}$

fortement ionisé

Couronne solaire

$n_e = 10^{13} \text{ m}^{-3} / T_e = 10^6 \text{ K}$

fortement ionisé

Etoile

$n_e = 10^{18} \text{ m}^{-3} / T_e = 10^7 \text{ K}$

fortement ionisé

Nuage de Magellan



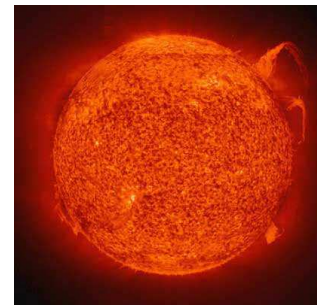
Aurore Boréale



Couronne solaire



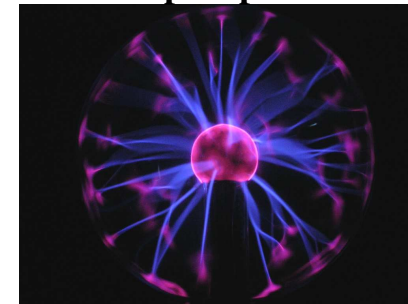
Soleil



Plasma Froid (" Plasma de laboratoire")

- Plasma de gaz rare (ions positifs, neutres, électrons)
- Plasma réactif (plus riche en espèces)
 - ions positifs et négatifs (SF_5^+ , H^- , O_2^+ , O^- , ...)
 - Fragments moléculaires (SF_5 , CF_3 , ...)

Lampe à plasma



Les Plasmas sont utilisés dans de nombreuses applications :

Principalement dans le traitement de surface

Dépôt de couche mince

Pulvérisation cathodique, PACVD, PAPVD,...

Implantation d'éléments

Gravure (exemple $\text{CHF}_3 + \text{SF}_6$)

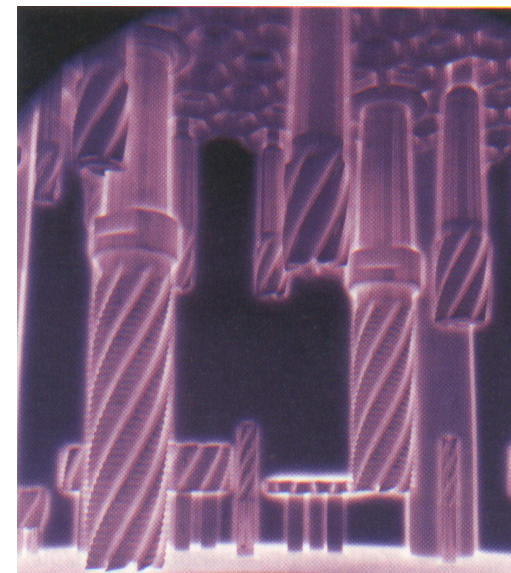
Mouillabilité de la surface pour dépôt sur plastique, verre

Stérilisation

Développement pour produire de l'énergie par Fusion (ITER)

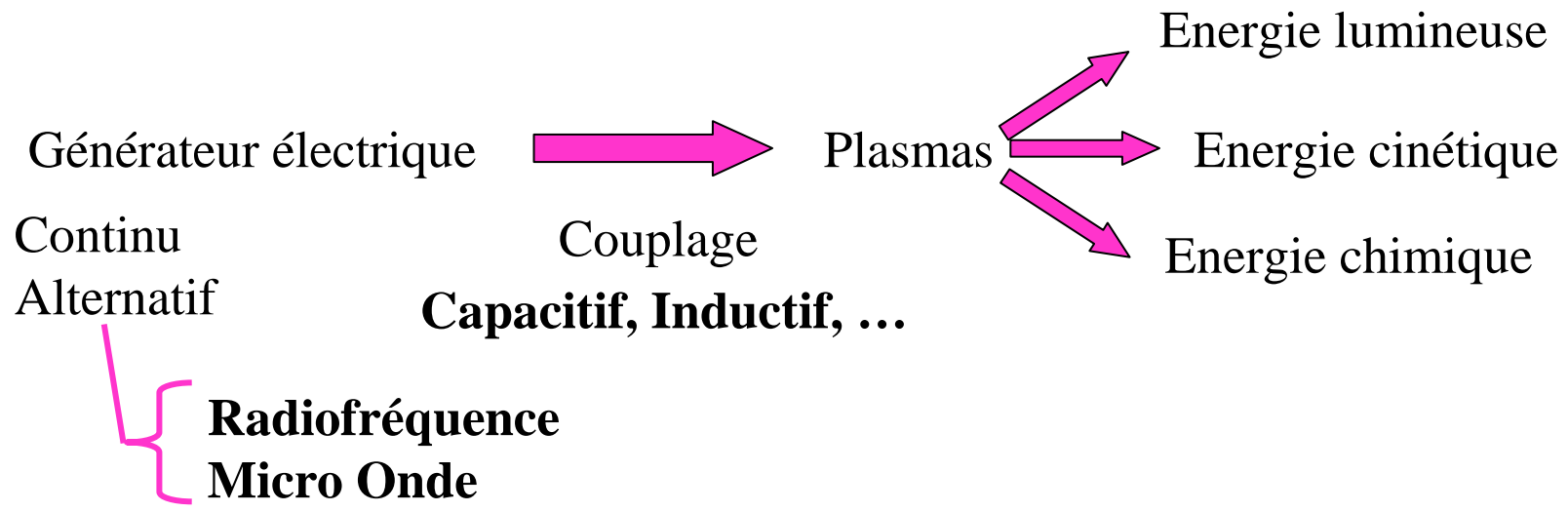
Nitruration

Plasma $\text{N}_2\text{-H}_2$, $\sim 1000^\circ\text{C}$



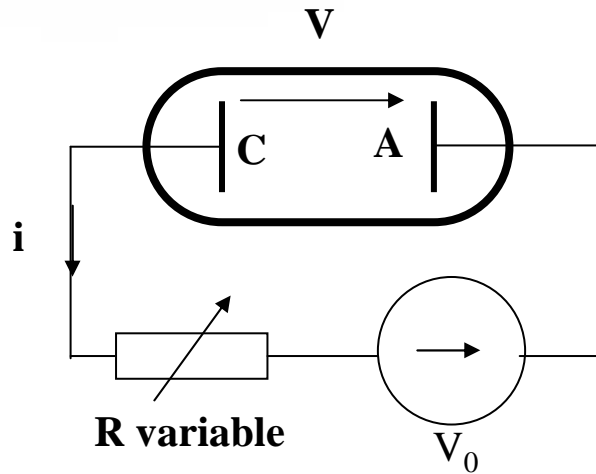
Doc. Innovatique

Plasma Froid – Comment le génère t'on



■ Décharge en courant continu à basse pression

Le terme de décharge correspond à un passage d'un courant dans un gaz.



$P_{\text{gaz}} = 1 \text{ mbar}$

Plusieurs régimes de fonctionnement :

- Décharge non autonome
S'entretient avec un apport extérieur
(Rayonnement UV, thermoémission, ...)
- Décharge Luminescente
- Arc

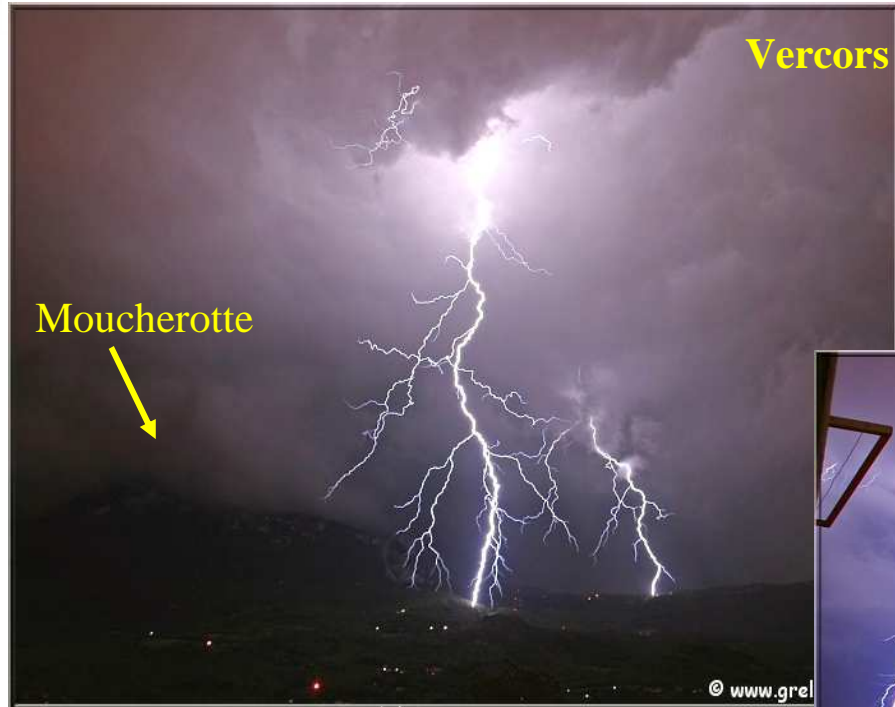
Application
Usuelle



■ Décharge en courant continu à Haute pression

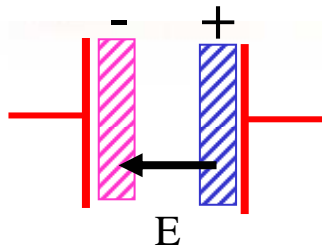
$P_{\text{gaz}} = 1 \text{ atm}$

C'est un plasma "naturel" !



■ Décharge en Haute Fréquence

Application d'un champ électrique HF à un gaz pour produire une décharge



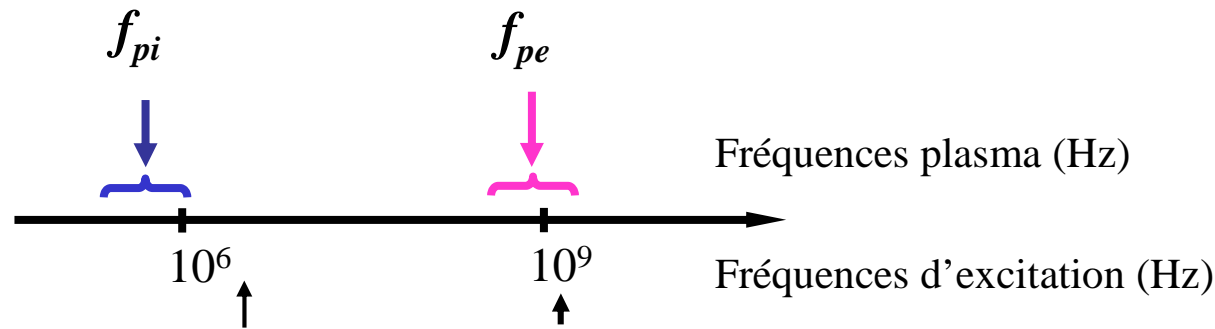
Sous l'action du champ électrique alternatif

Oscillations collectives des électrons et des ions

fréquence plasma électronique f_{pe} , ionique f_{pi}

$$f_{pi} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{q^2 \times n_i}{\epsilon_o \times m_i}}$$

$$f_{pe} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{q^2 \times n_e}{\epsilon_o \times m_e}}$$



13,56 MHz

2,45 GHz

Fréquences attribuées par ITU
International Telecommunication Union

Radio Fréquence

Micro ondes

A basse fréquence

$$f < f_{pi} \ll f_{pe}$$

Ions et électrons suivent les oscillations de E

Au Radio Fréquence (RF)

$$f_{pi} < f < f_{pe}$$

Electrons suivent la variation,

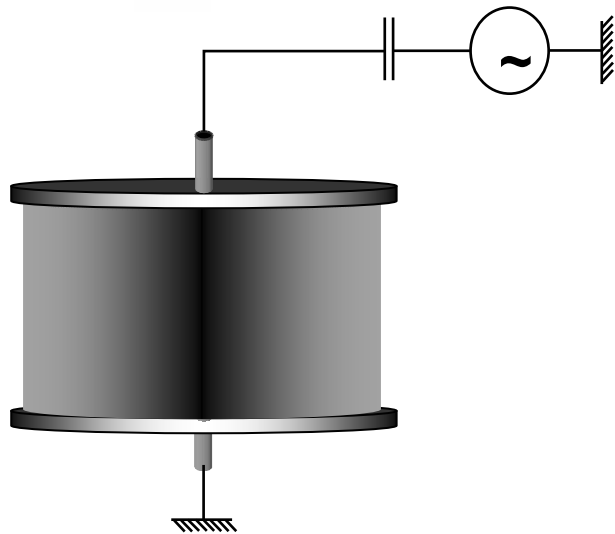
Au Fréquence MicroOnde (MO)

$$f_{pi} \ll f = f_{pe}$$

Ion sensible à la valeur moyenne

Décharge en Haute Fréquence par radio-fréquence

Couplage capacitif



Doc. S.Béchu



Densité $n_i = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$
 $10^{-3} \text{ mbar} < P_{\text{gaz}} < 10^{-1} \text{ mbar}$

Décharge homogène par rapport à la décharge en continu

Electrodes intérieures du réacteur

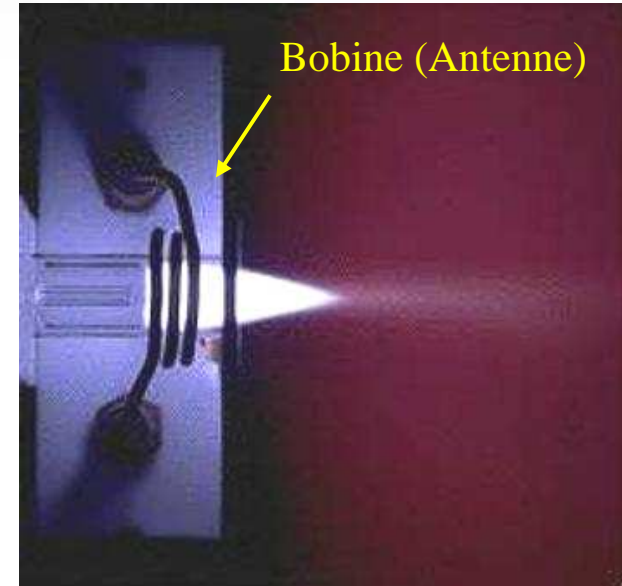
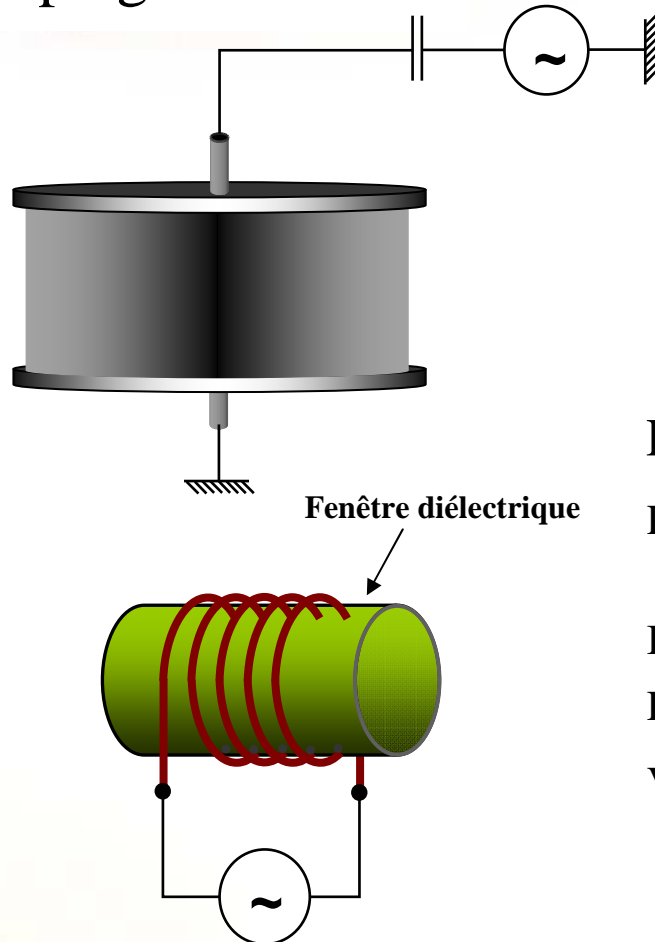
→ Si l'échantillon est au niveau de la cathode
Subit un bombardement d'ions

Effet d'une gaine

Magnétron = Ajout d'un champ magnétique au niveau de la cathode.

Décharge en Haute Fréquence par radio-fréquence

Couplage inductif



Densité $n_e = 10^{13} \text{ cm}^{-3}$ $10^{-3} \text{ mbar} < P_{\text{gaz}} < 10^{-1} \text{ mbar}$

Principe : "Transformateur" Primaire = la bobine (n spires)

Secondaire = plasma (1 spire)

Bobine interne ou externe.

Découplage Substrat - Electrode

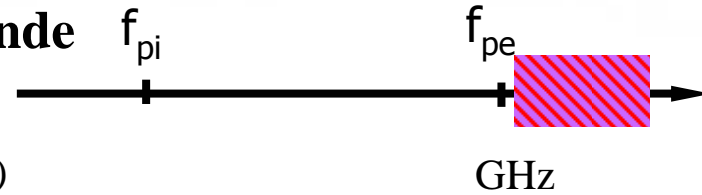
Variation spatiale du champ E induit

Différentes densités du plasma suivant la position du substrat par rapport à la bobine

Doc. S.Béchu

Technique : ICP : Inductively Coupled Plasma
TCP : Transformer Coupled plasmas

Décharge en Haute Fréquence par MicroOnde

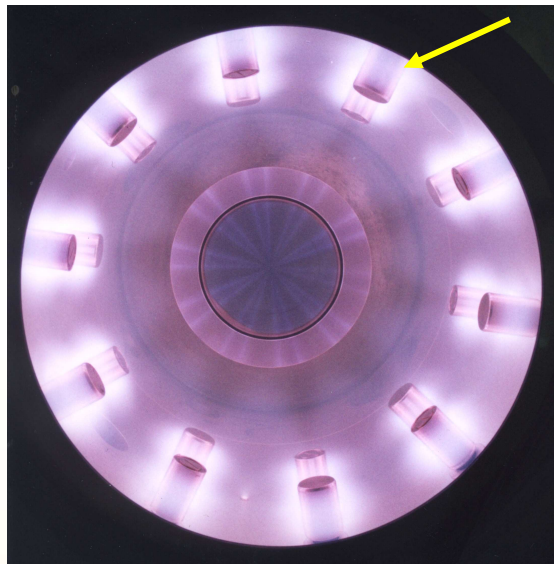


1^{ère} décharge = Cavité (1960)



Résonance cyclotronique électronique (RCE)
M.Moisan, J. Pelletier, Microwave Excited Plasmas, Elsevier 1992

Plasma multidipolaire



Densité plasma = 10^{12} cm^{-3}

Plasma d'argon, 20 × 120 W 8 mTorr

Doc. S.Béchu

La décontamination des surfaces par plasma

Son action sur la surface dépend du type d'interaction

- Effet physique Impact des ions à la surface de l'échantillon

→ Transfert d'impulsion

Arrachement d'atome (pulvérisation)
Rupture de liaison chimique

- Effet Chimique Réaction chimique entre les entités chargées des plasmas et la surface

A^+ , A^- , A^*

Exemple Plasma Oxygène → Production de CO_2 , H_2O

→ Rôle des mélanges de gaz

Ar/O_2 Classique pour décontamination en Microscopie

H_2/O_2 Autre solution

Mise en œuvre

Au sens large : comprenant MEB, Microsonde de Castaing, EBSD, MET

Deux stratégies :

Décontamination In-Situ

Source dans enceinte

Exemple : Evactron

Décontamination Ex-Situ

Utilisation d'un "Plasma Cleaner"

Attention à la puissance de certain générateur Plasma :

Du Plasma Cleaner ...au Plasma Asher !!

Qui décape les échantillons (Vernis, résine ...)

Décontamination In-Situ

Utilisation d'un appareil dédié

Générateur plasma monté sur un port du MEB.

Générateur RF 13, 56 MHz

Puissance optimale = 10 W

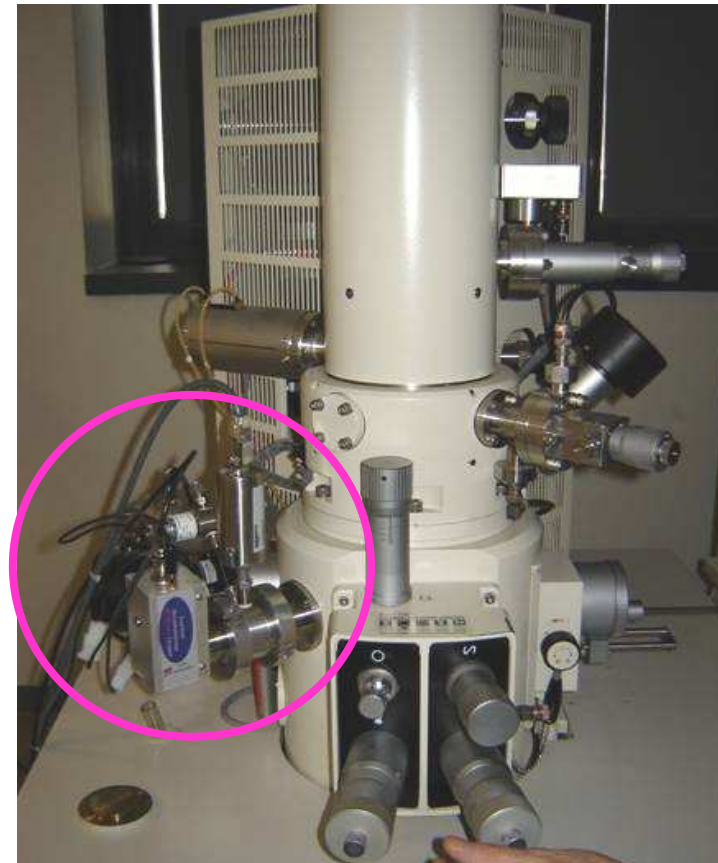
Pair = 0,8 mbar

Cycle de nettoyage au moment de la mise sous vide.

Atome neutre O à longue durée de vie qui réagit avec les hydrocarbures pour former H_2O , CO , CO_2 .

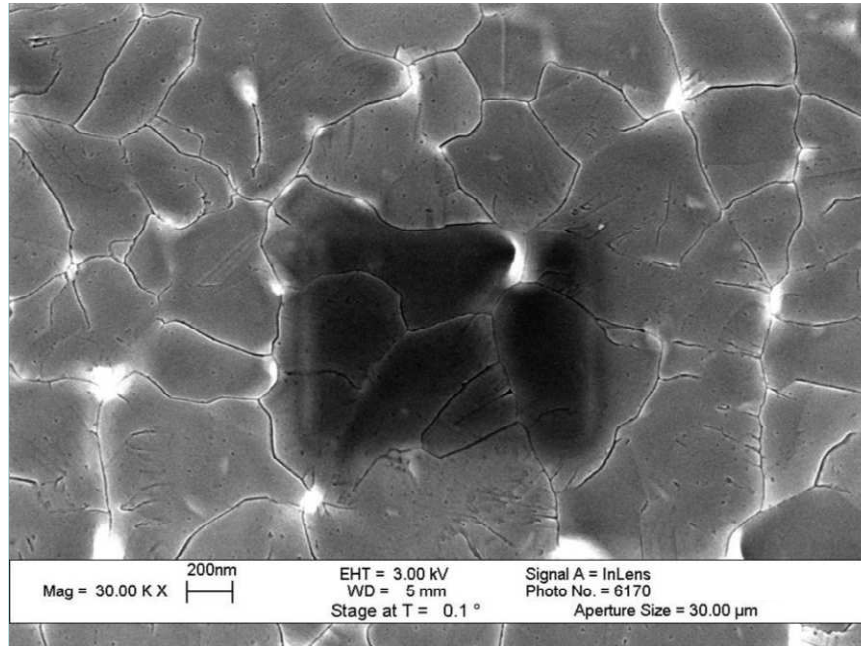


Evactron, Alprimage



Surface de Silicium cristallisée

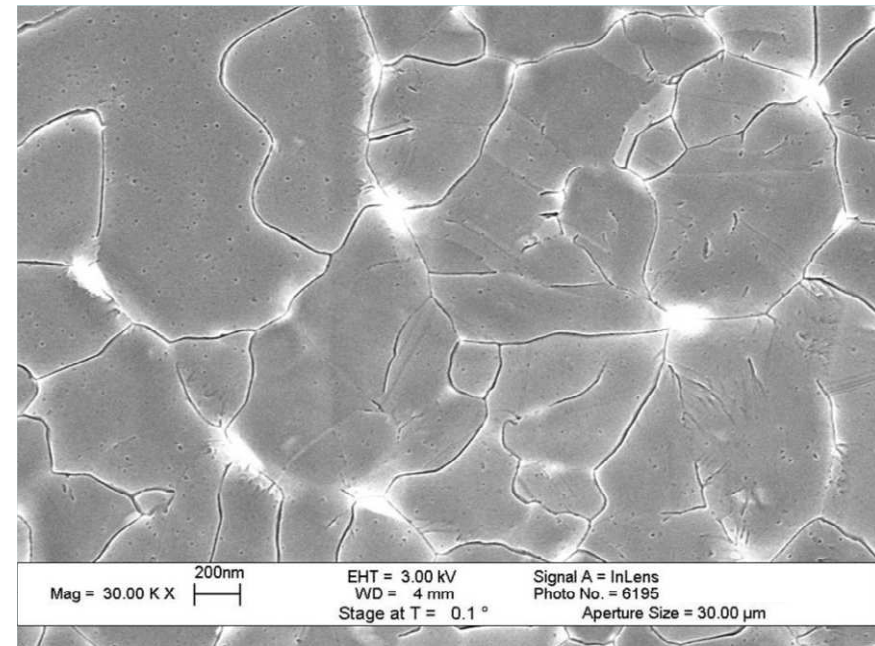
Avant nettoyage



15 v3 100k 1v4 30k

15 balayages vitesse moyenne à grandissement 100 kX en zone centrale

Après nettoyage (2min)



15v3 100k 1v4 30k net2 t0

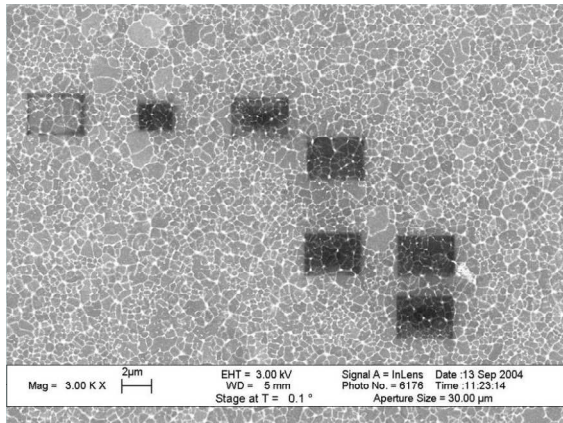
15 balayages vitesse moyenne à grandissement 100 kX en zone centrale

Doc : L. Beaunier,

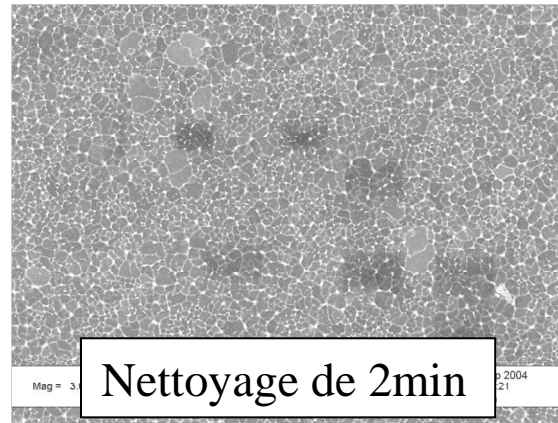
Efficacité du nettoyage

Surface de Silicium cristallisée

En mode balayage

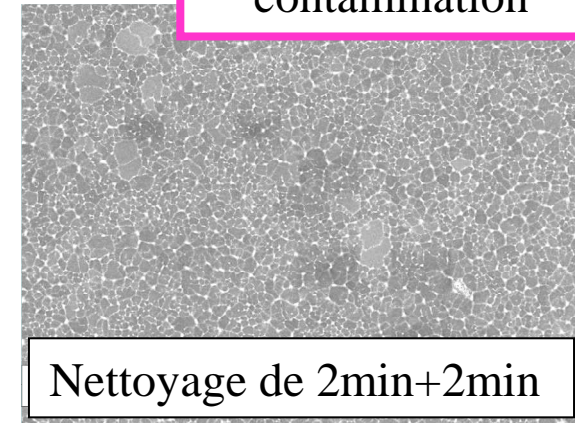


vue ensemble x3000



Nettoyage de 2min

vue ensemble après x 3000



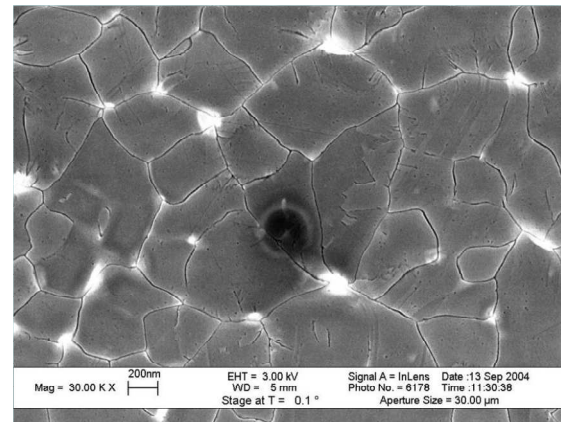
Nettoyage de 2min+2min

vue ensemble x 3000

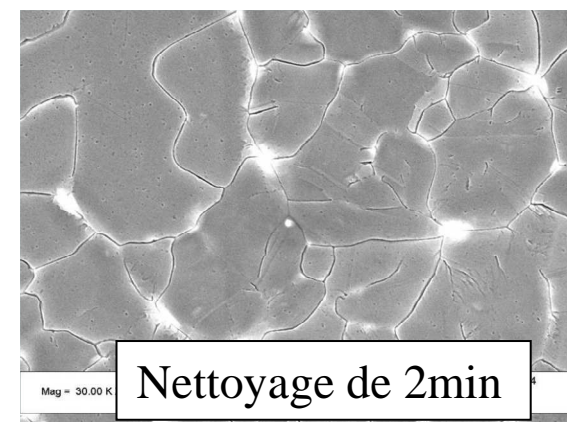
Atténuation des taches de contamination

En mode ponctuel

Doc : L. Beaunier,



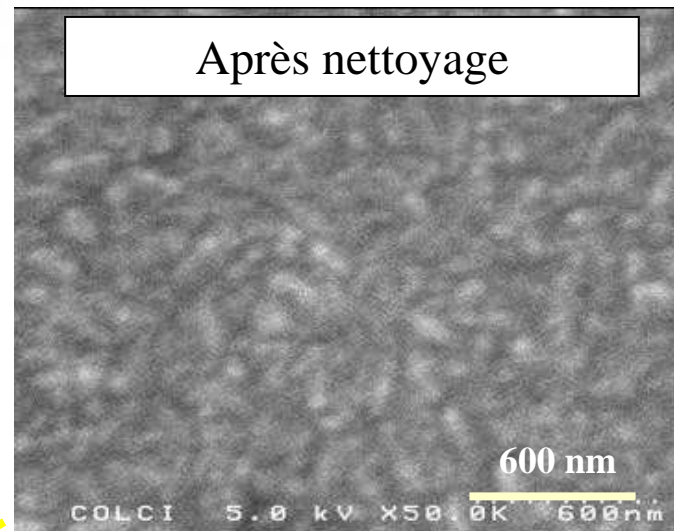
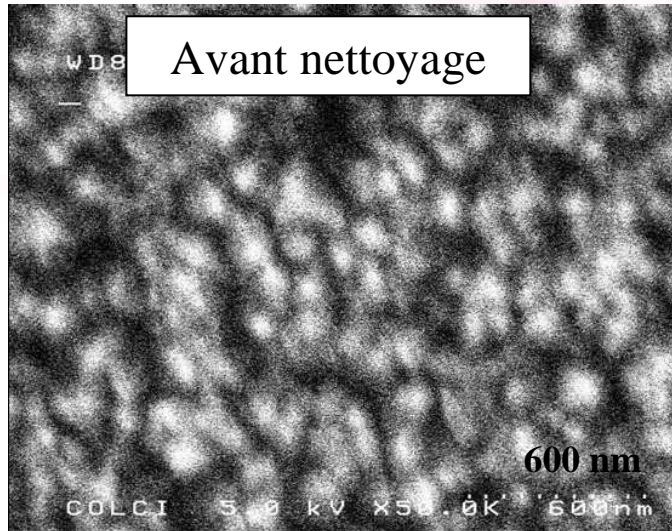
point 30s 30k



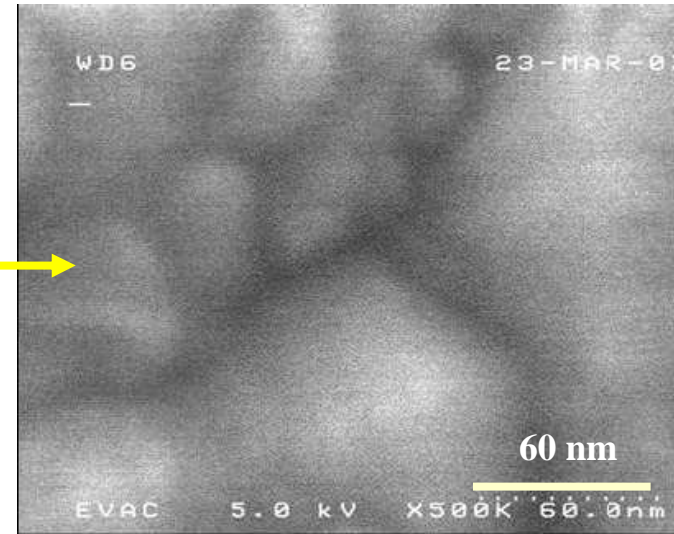
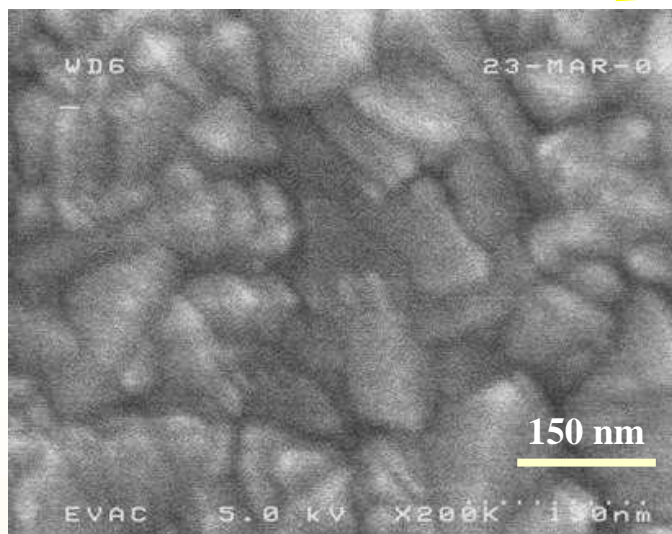
Nettoyage de 2min

point 30s net2 t0

Couche de SnO₂



3 Cycles de nettoyage de 10 min



Doc : P. Chaudouet INP-LMGP, P Rolland - Alprimage

Décontamination Ex-Situ "Plasma Cleaner"

Quelques produits commerciaux pour Laboratoire Génération du Plasma par Radio-Fréquence.

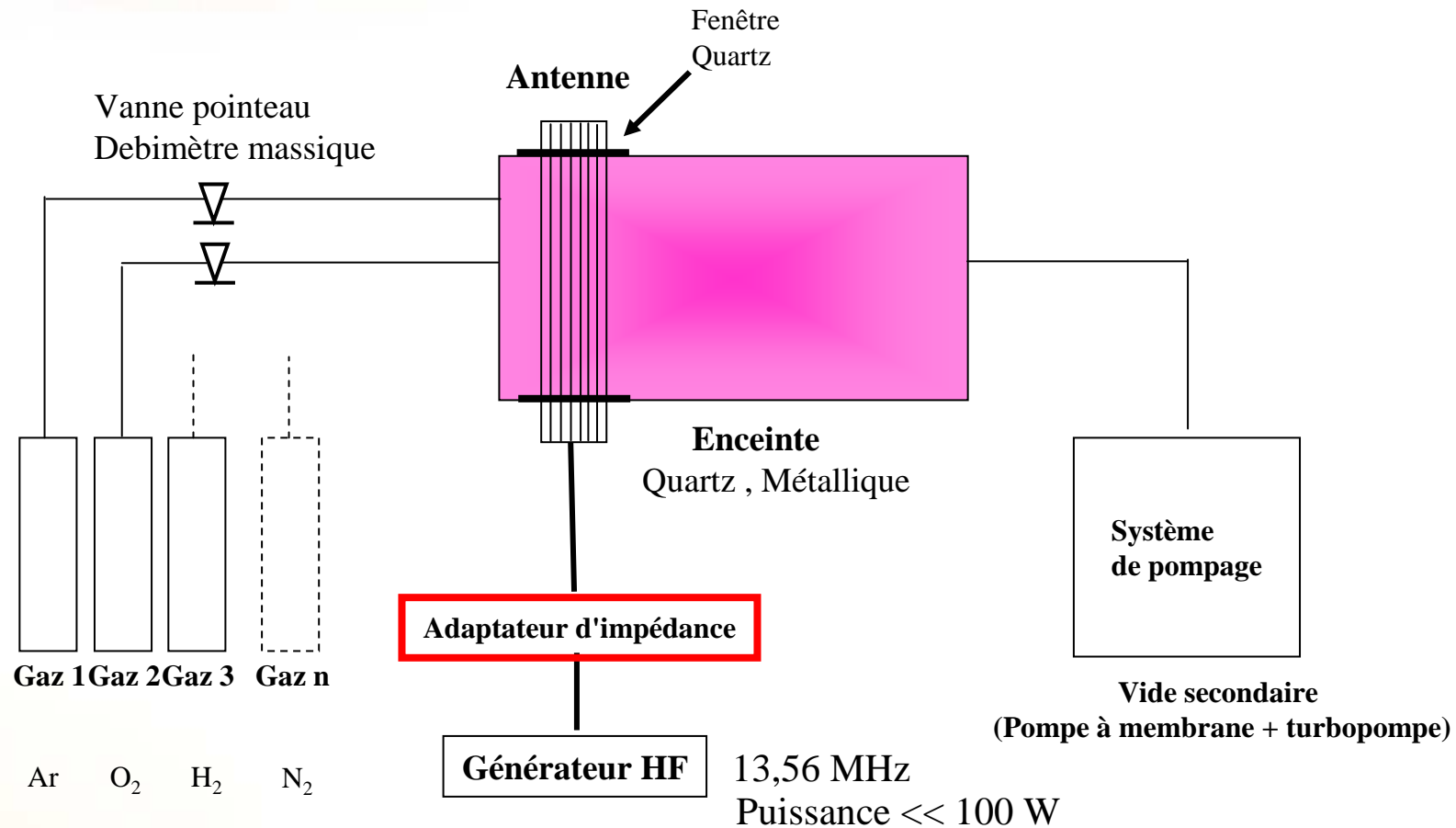


Accessoire MET

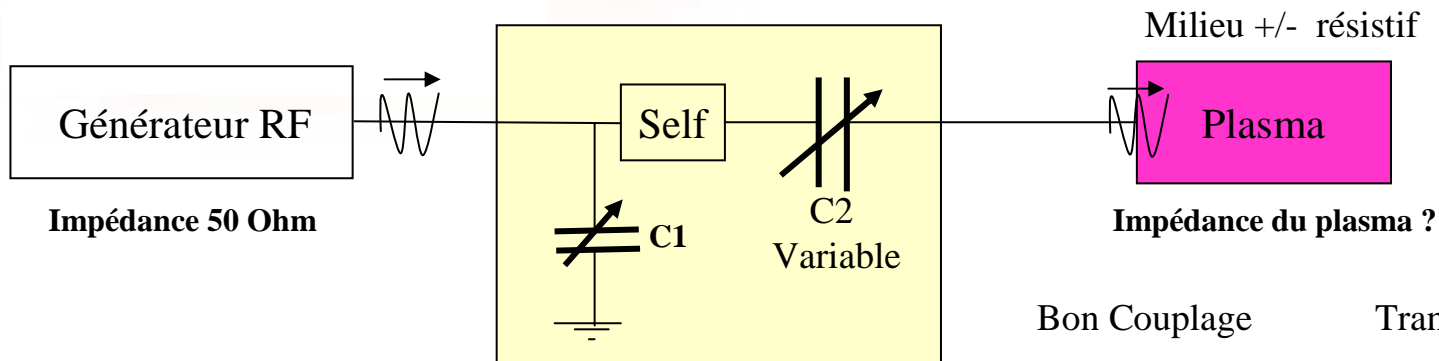


Principe de fonctionnement

Dans le cas de générateur plasma Radio-Fréquence avec un couplage inductif



Pourquoi un adaptateur d'impédance

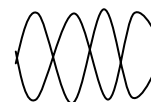


Circuit d'accord
Adapter l'impédance
Manuel ou automatique

Bon Couplage Transmission de la puissance

Mauvais couplage Puissance réfléchie

Systeme d'onde stationnaire



Mesure du TOS
Taux d'onde stationnaire

S'il y a un mauvais accord

Puissance réfléchie



**Risque de destruction
des composants du générateur**

Mise en œuvre

Introduire l'échantillon

Faire le vide Vide "secondaire" Enceinte 10^{-2} mbar (plasma avec interactions)

Choix dans la recette :

Choix des gaz O_2 pur, Ar pur, mélange Ar/ O_2 , H_2/O_2 , ...

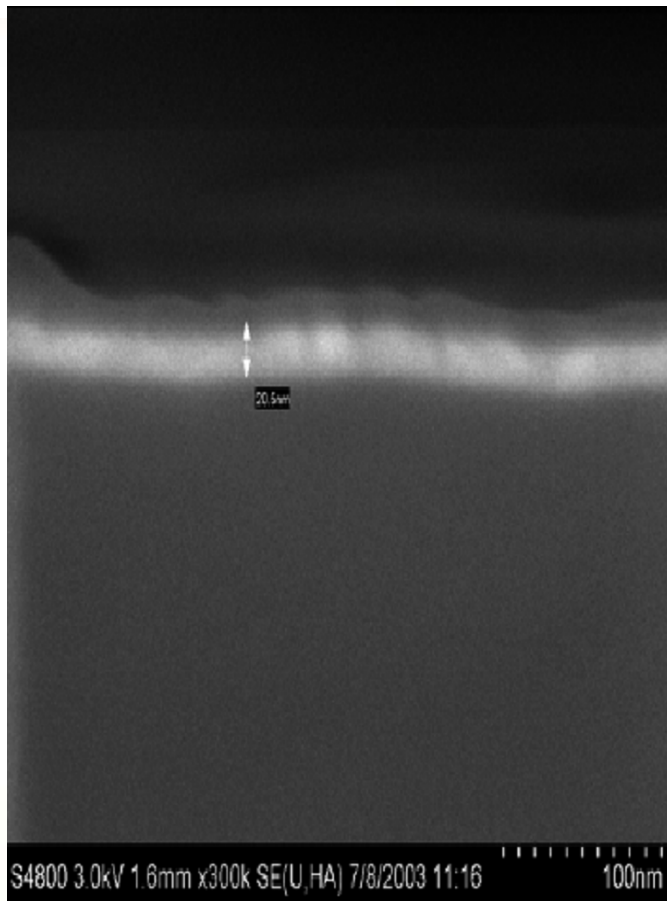
Débit de gaz

Puissance Effet physique ou effet chimique

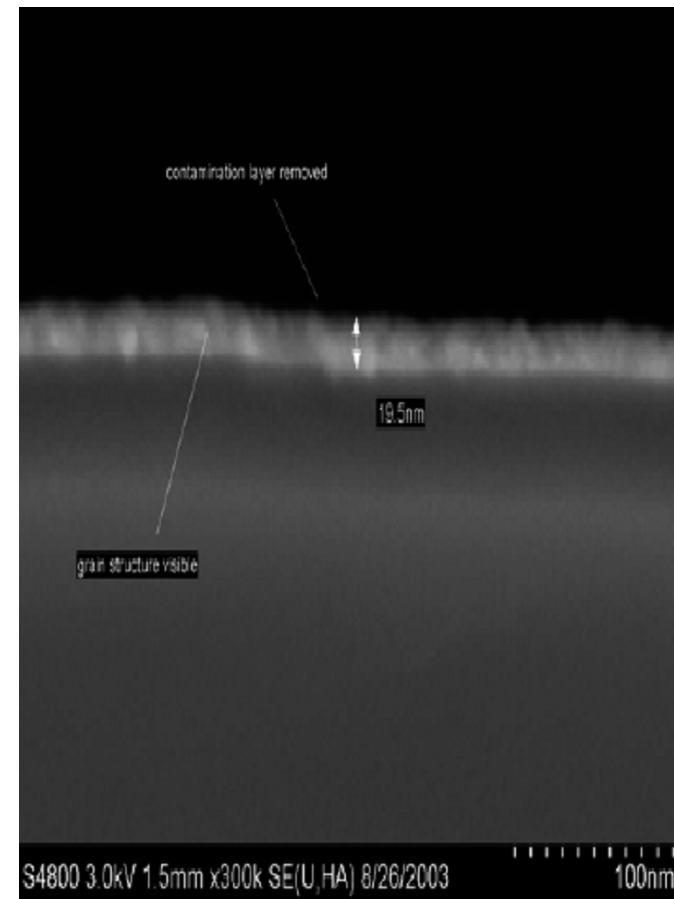
Temps de traitement

Couche d'HfO₂ déposé sur Si

Avant Nettoyage



Après Nettoyage



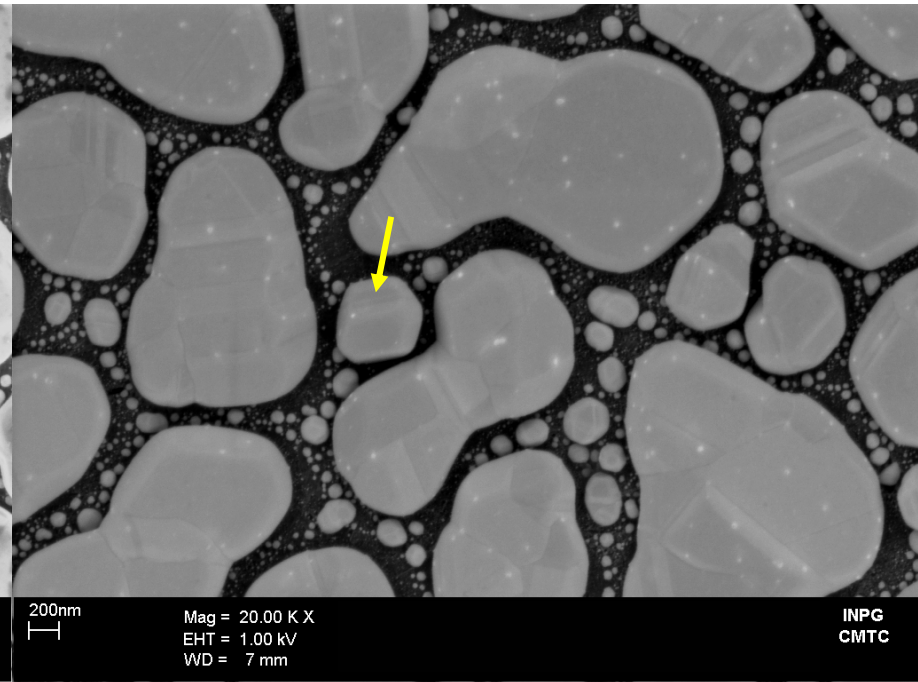
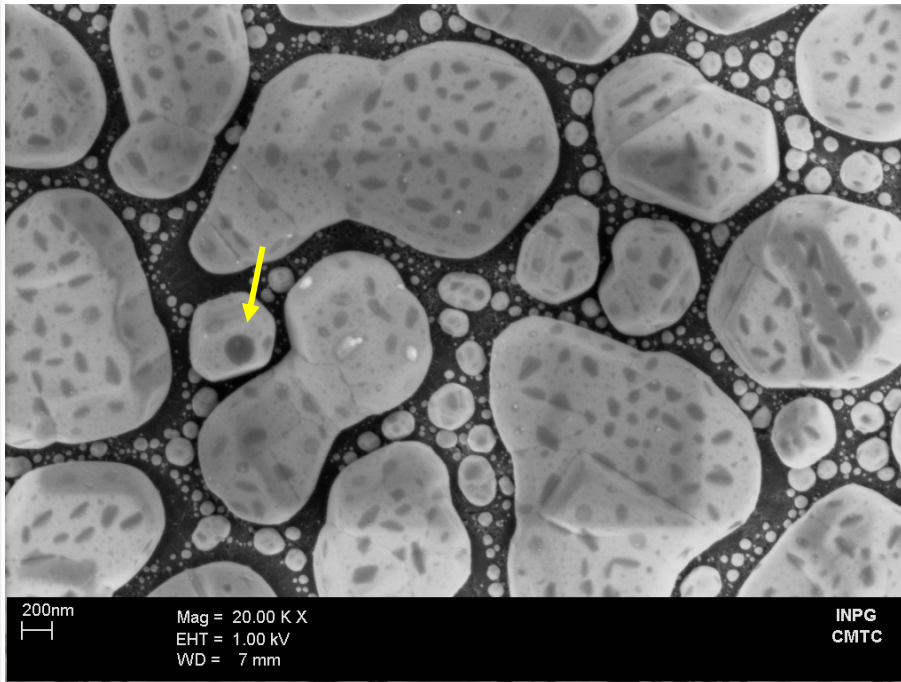
P. Chaudouet

Grains d'Or sur Carbone

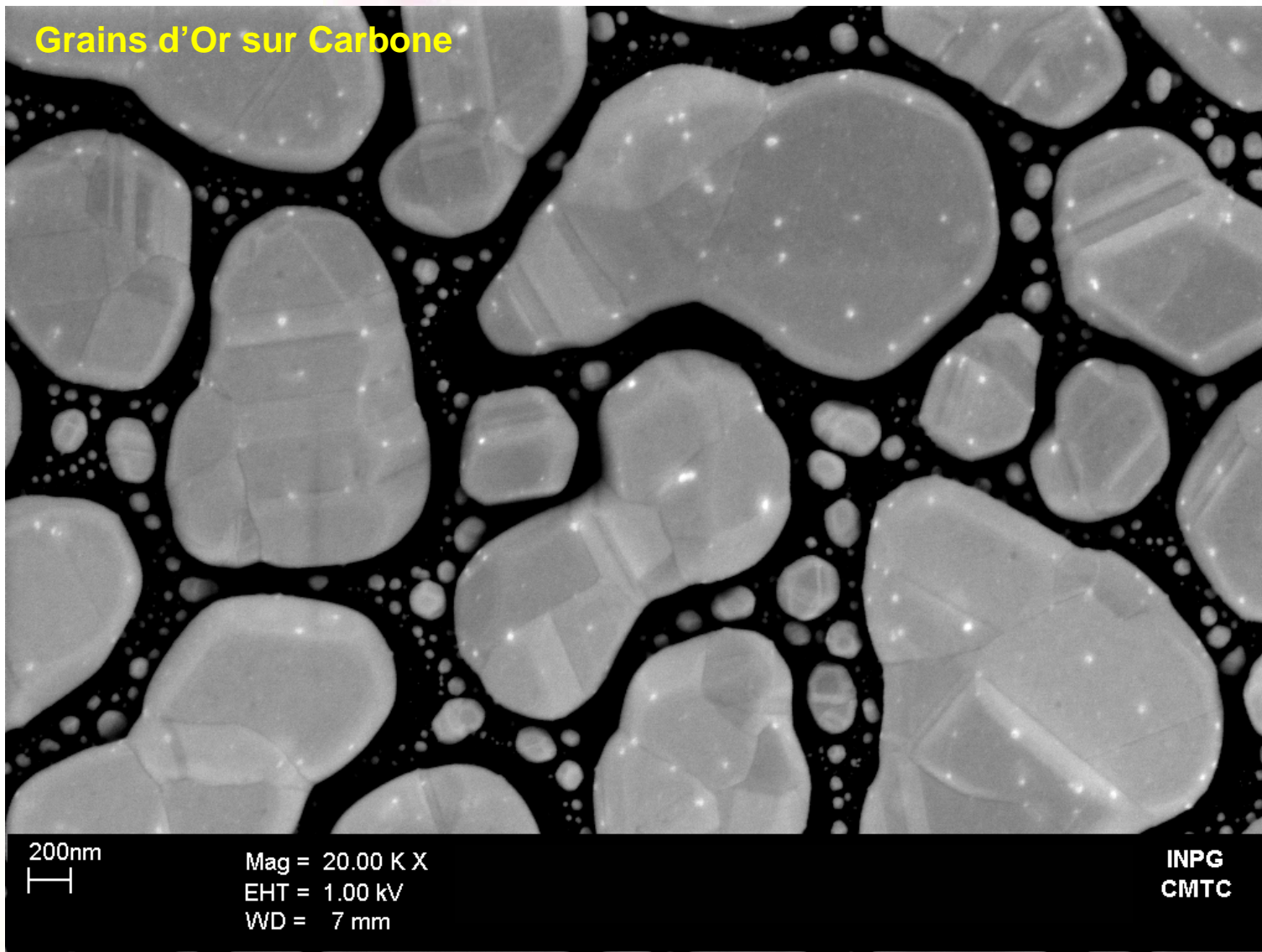
Avant nettoyage

Après 4 min de nettoyage

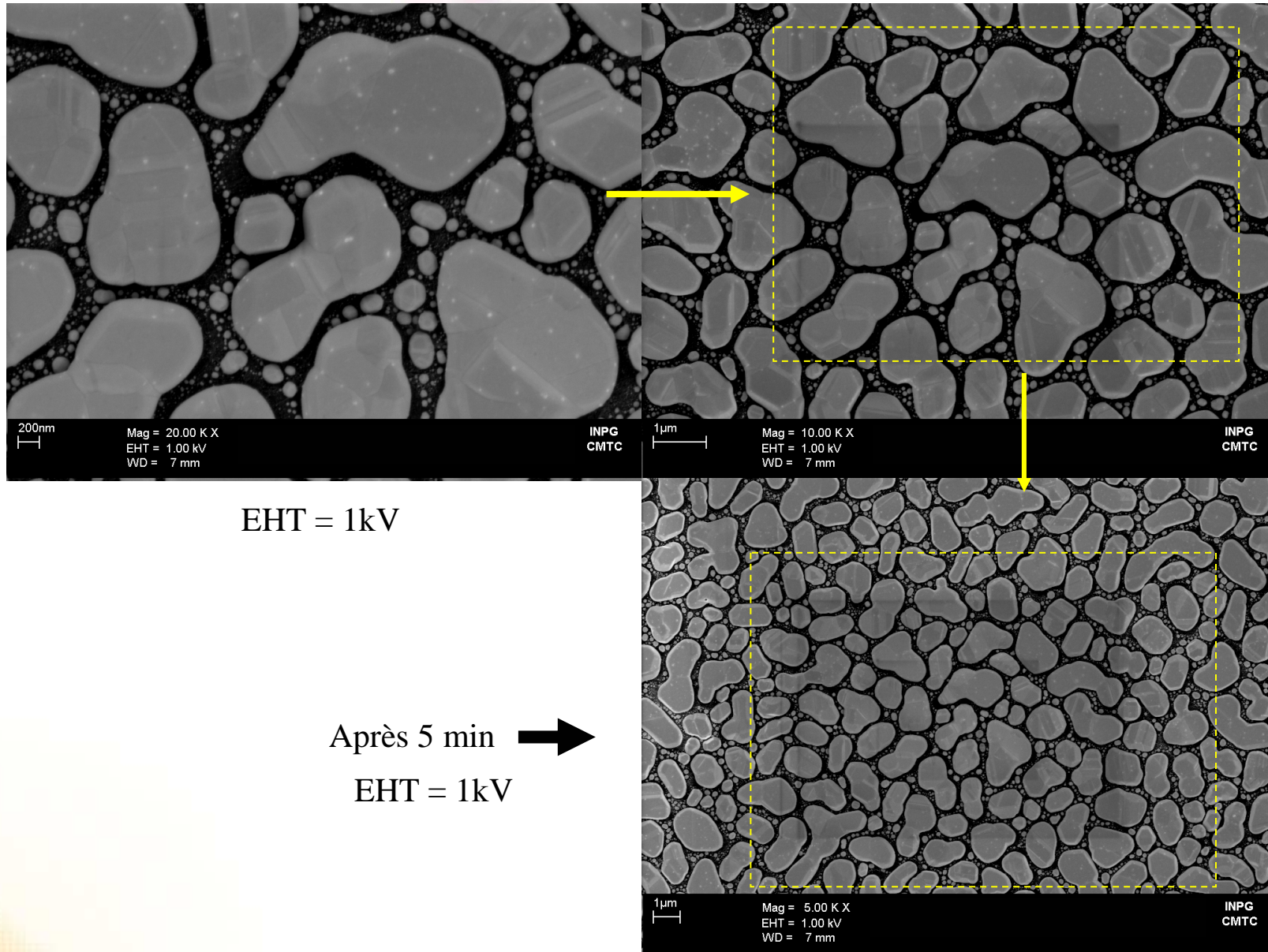
Mélange 75% Ar/ 25 % O₂



Grains d'Or sur Carbone



Légère re-contamination



Echantillon en Cu

Avant nettoyage

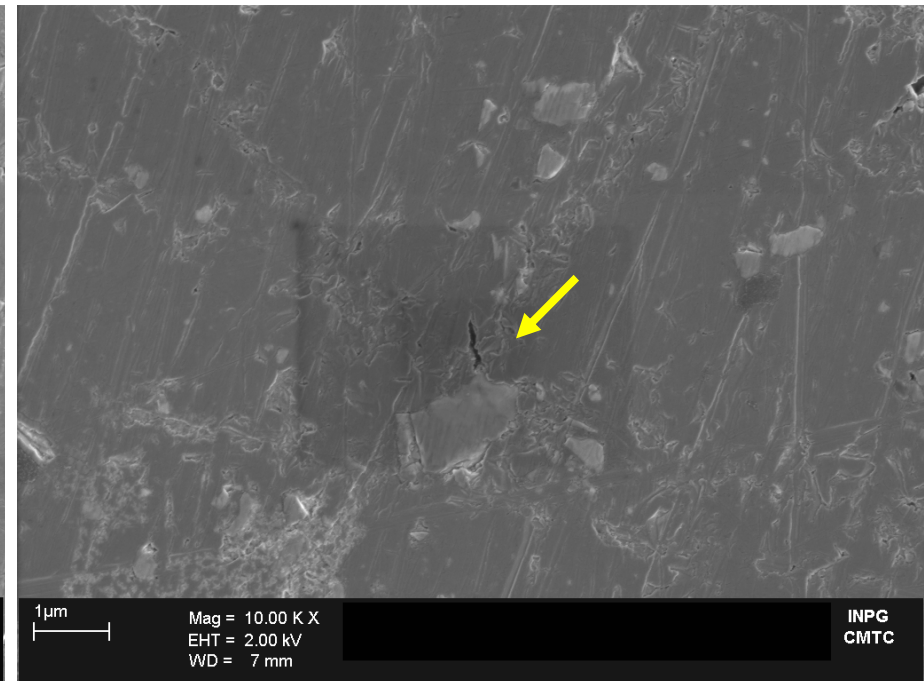
EHT = 2 kV



Contamination
due à la zone de réglage

Après 4 min de nettoyage

Mélange 75% Ar/ 25 % O₂



Re-Contamination
dans la zone de réglage



Nettoyage non suffisant ou non adapté

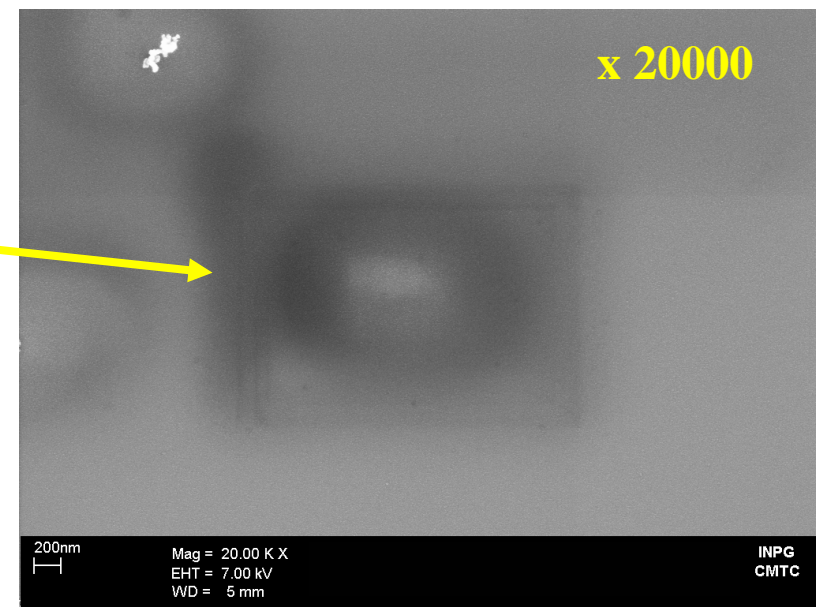
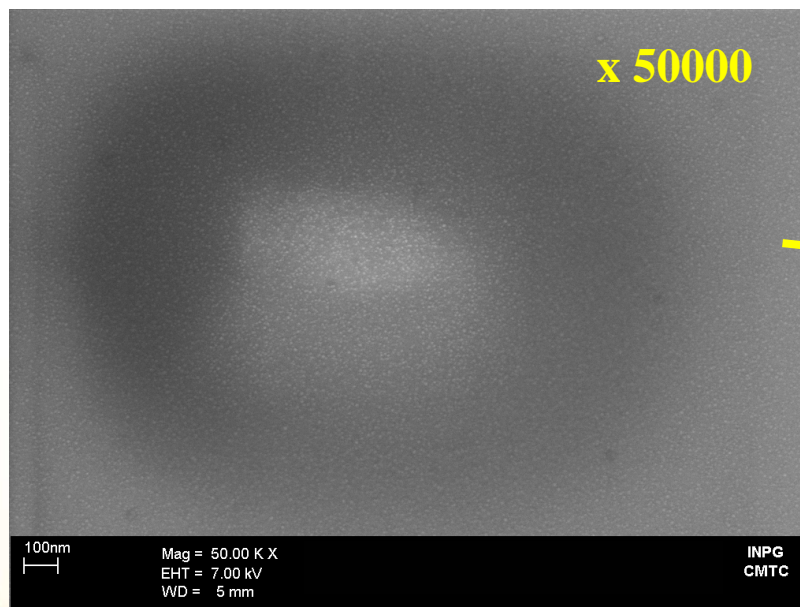
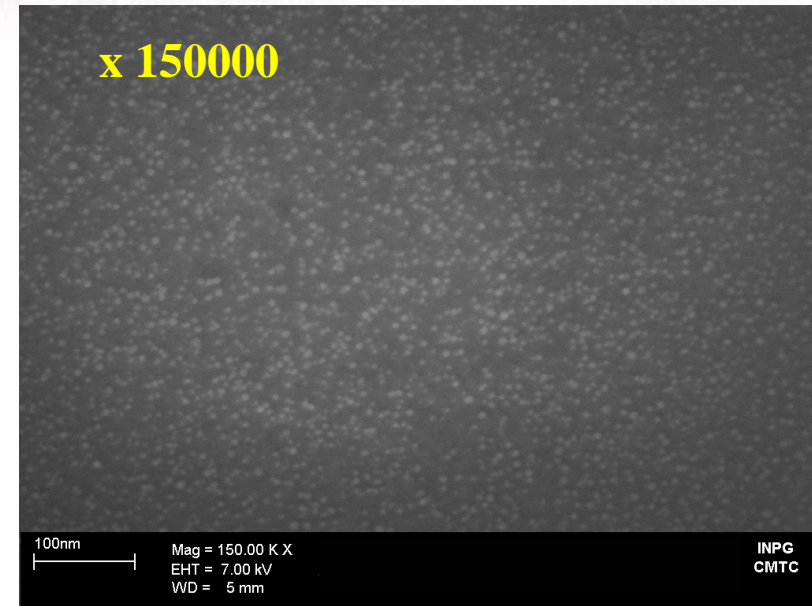
Plots de Si nanométriques

Si Dots

Avant nettoyage

La prise d'image est délicate due à une modification des caractéristiques de la surface

Contamination
Conductivité électrique

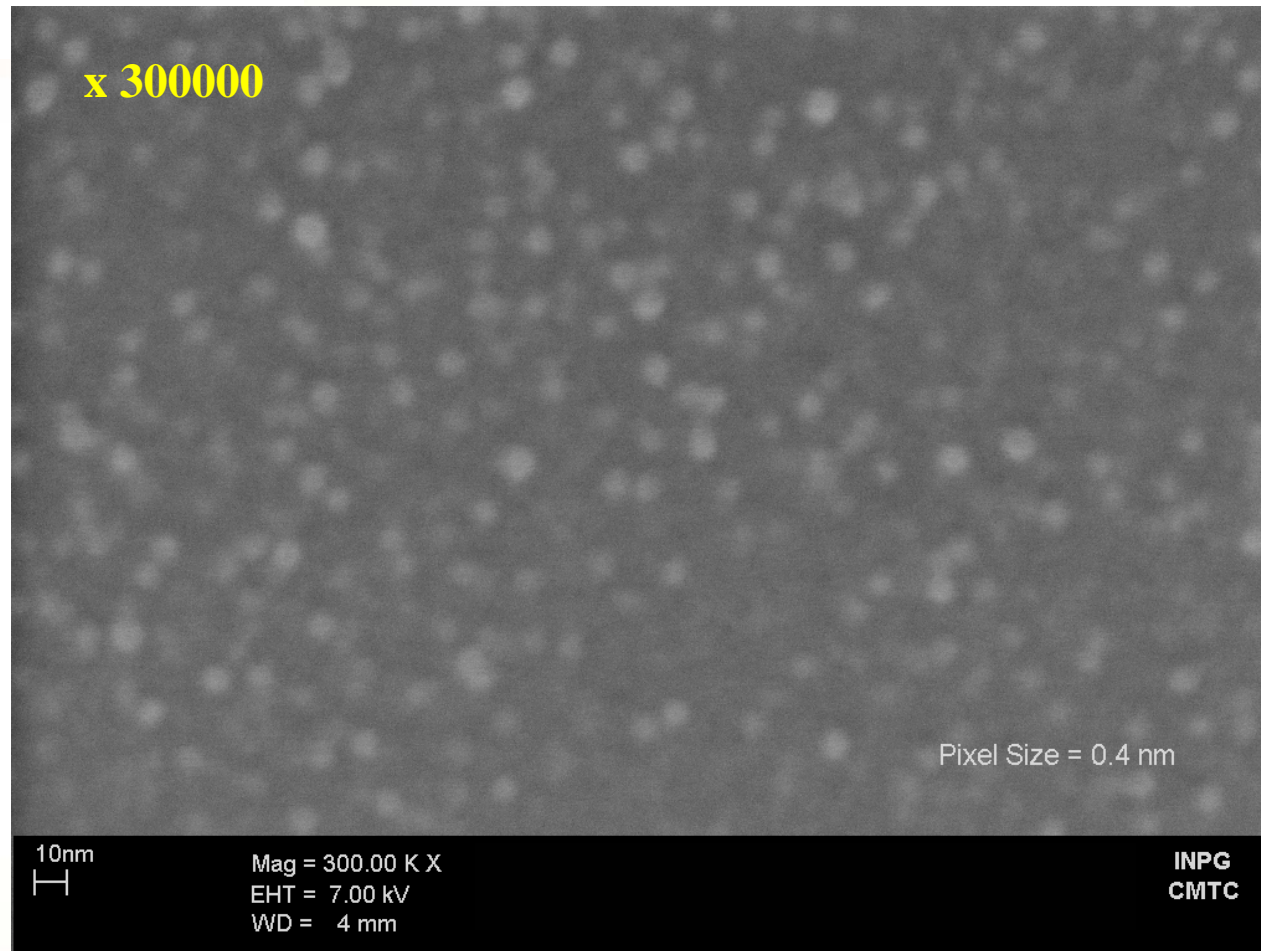


Si Dots

Après nettoyage

Mélange 75% Ar/ 25 % O₂

4 min



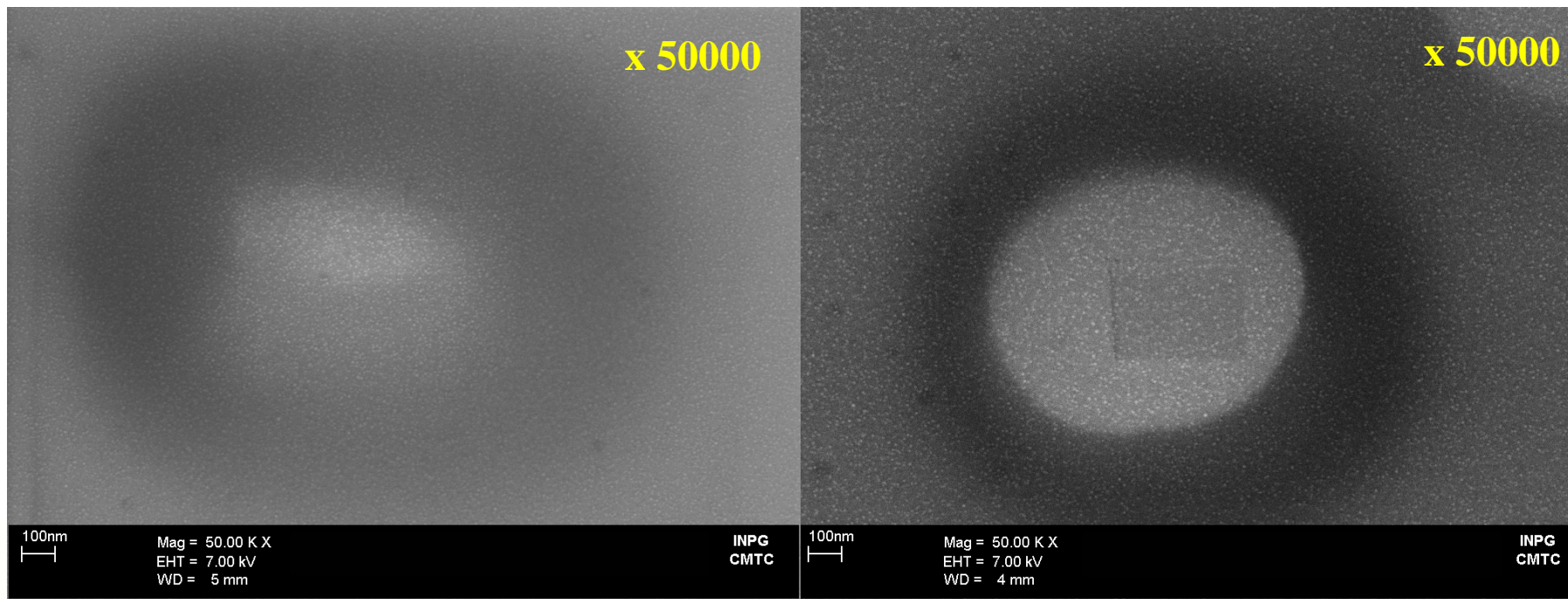
F. Roussel

Plus grande stabilité pour la prise d'image

Si Dots

Avant nettoyage

Après nettoyage



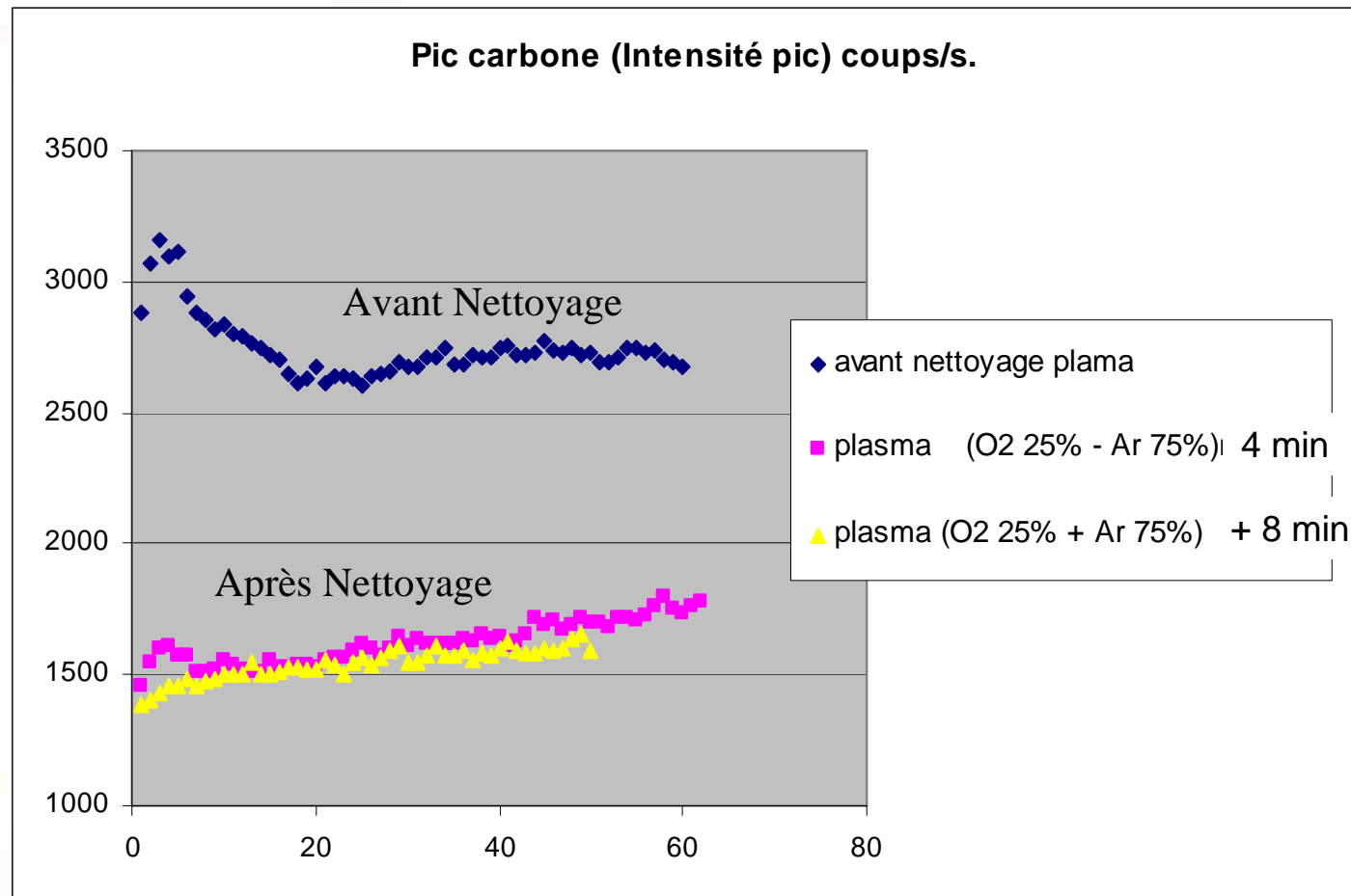
**Attention à la conduction locale
de l'échantillon !**

Dosage du Carbone d'un échantillon de Fer

Microsonde de Castaing

WDS – 15 kV, 400 nA, 10s./pt.

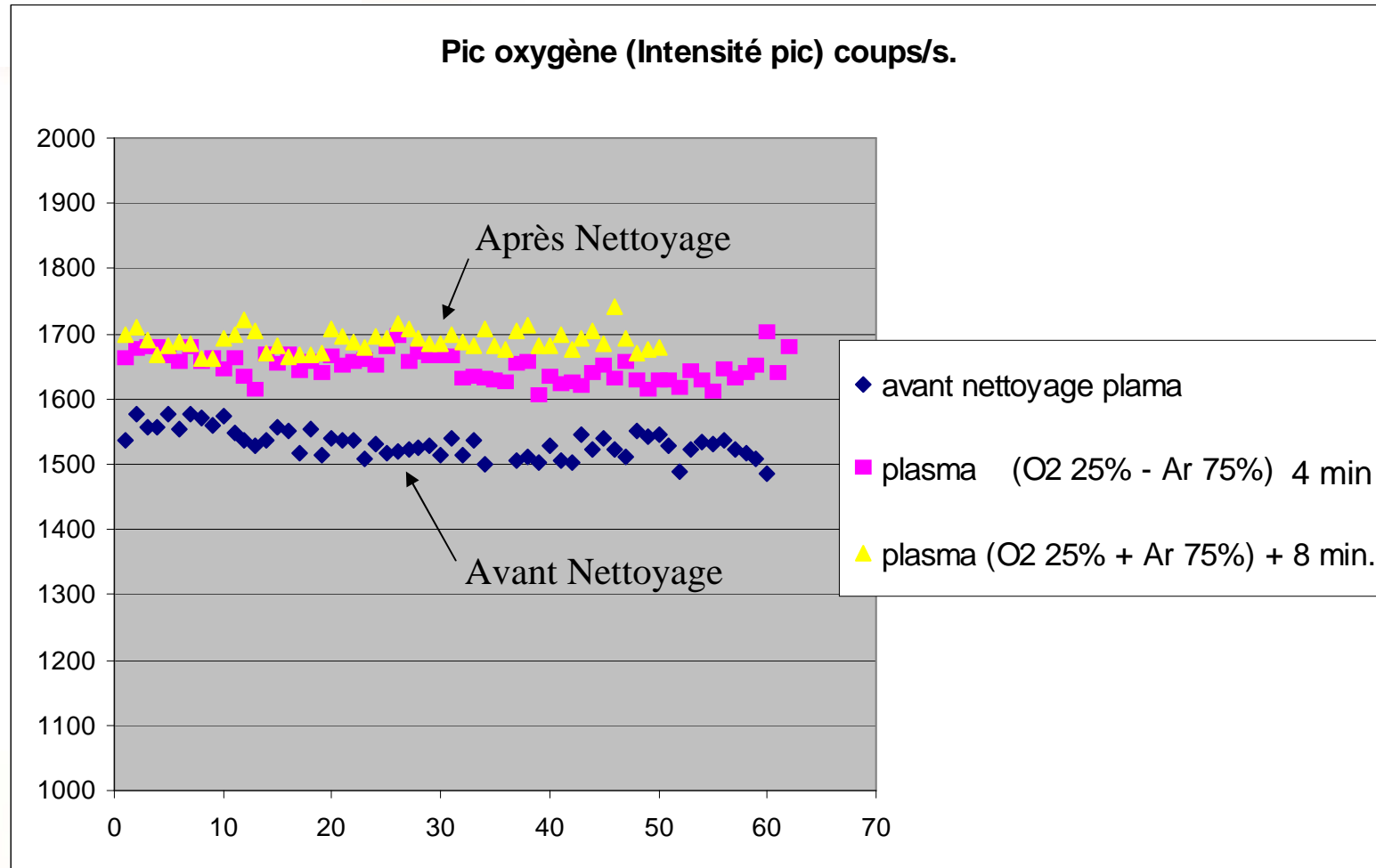
Ech. Fe pur



F. Robaut

Dosage de l'oxygène d'un échantillon de Fer

Microsonde de Castaing WDS – 15 kV, 400 nA, 10s./pt.
Ech. Fe pur



➔ **Risque d'oxydation**

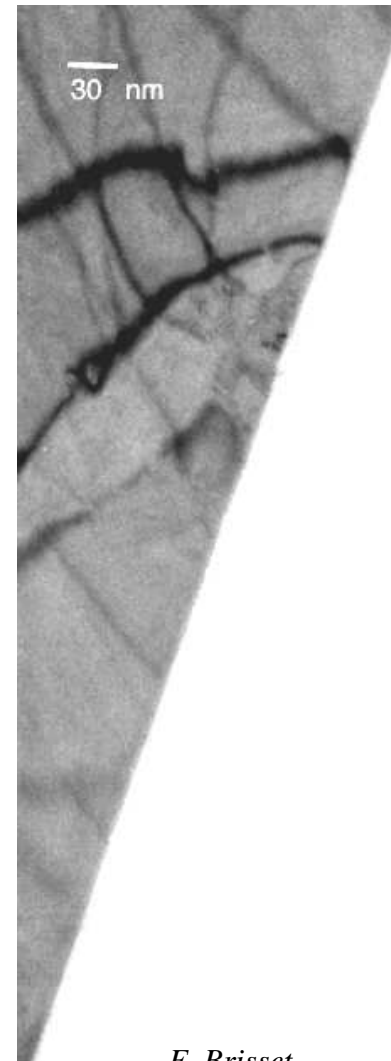
F. Robaut

Echantillon Ni_3Al

Avant nettoyage



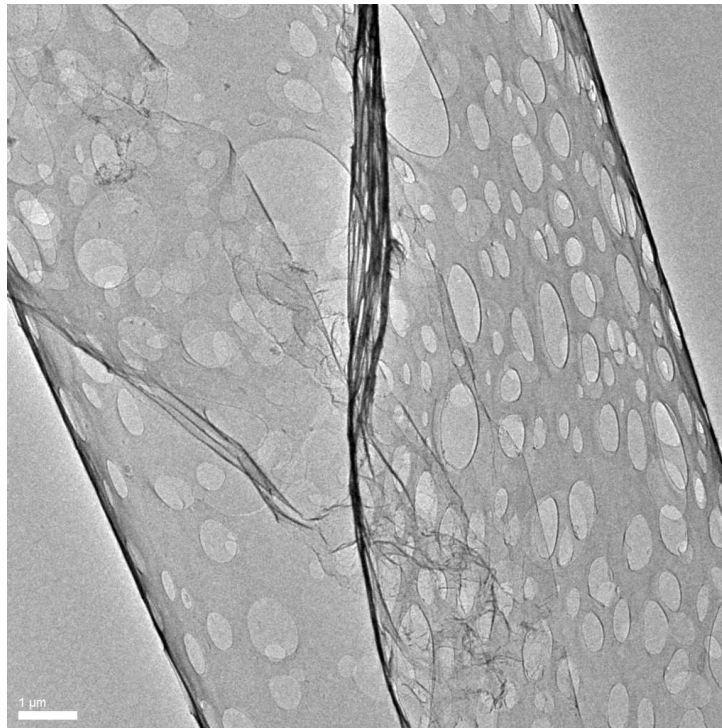
Après Nettoyage



F. Brisset

Membrane Carbone perforée pour MET

Après Nettoyage



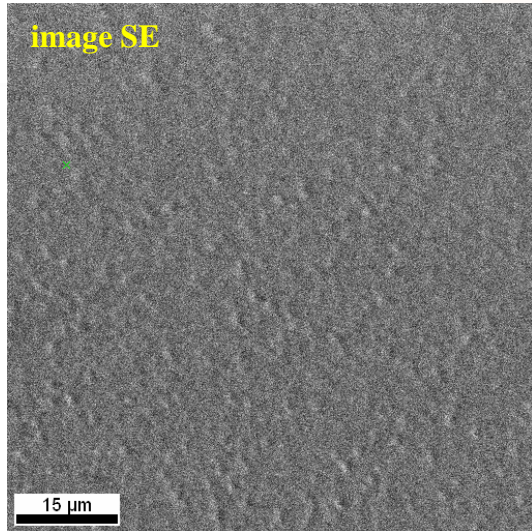
Plasma H₂-O₂
60 s

Pas de dommage
de la structure du film

Doc Gatan - Holey Carbon Film

Dépôt électrolytique de cuivre (grains microniques)

Avant Nettoyage

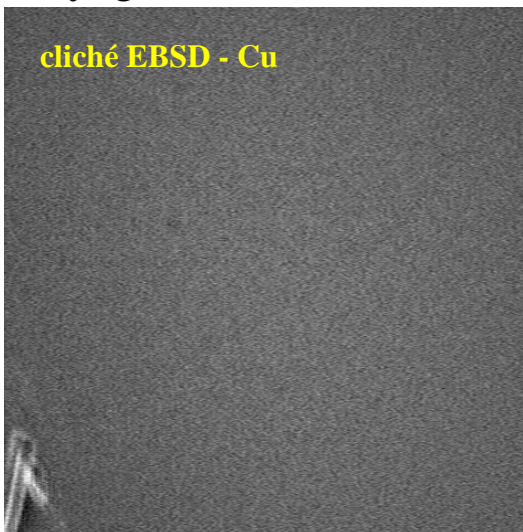
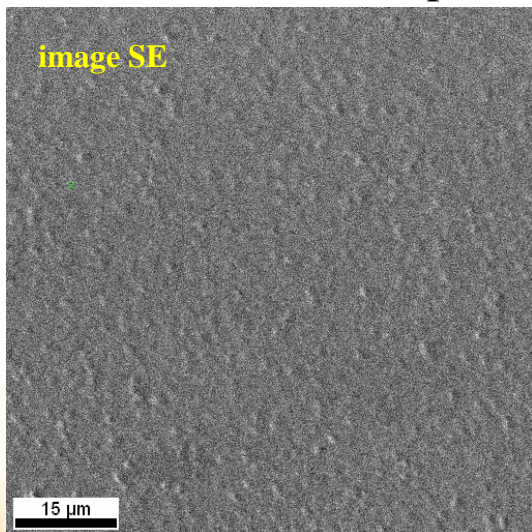


Nettoyage : Plasma O_2
3 min

Perte des lignes de Kikuchi

Probable Oxydation de la surface (?)

Après Nettoyage



Cas d'un échantillon de Ni massif

Nettoyage mêmes conditions

Conservation des lignes de Kikuchi

F. Robaut

Remerciements :

P. Chaudouët

S. Béchu

GN-MEBA

en particulier L. Beaunier, F. Brisset, J. Ruste