

**Titre:** Caractérisation et enlèvement de la contamination métallique à l'endos des pastilles de silicium  
**Title:** l'endos des pastilles de silicium

**Auteur:** Félix Beaudoin  
**Author:**

**Date:** 1997

**Type:** Mémoire ou thèse / Dissertation or Thesis

**Référence:** Beaudoin, F. (1997). Caractérisation et enlèvement de la contamination métallique à l'endos des pastilles de silicium [Master's thesis, École Polytechnique de Montréal]. PolyPublie. <https://publications.polymtl.ca/6696/>  
**Citation:**

 **Document en libre accès dans PolyPublie**  
Open Access document in PolyPublie

**URL de PolyPublie:** <https://publications.polymtl.ca/6696/>  
**PolyPublie URL:**

**Directeurs de recherche:** Michel Meunier  
**Advisors:**

**Programme:** Unspecified  
**Program:**

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**

**CARACTÉRISATION ET ENLÈVEMENT DE LA CONTAMINATION  
MÉTALLIQUE À L'ENDOS DES PASTILLES DE SILICIUM**

**FÉLIX BEAUDOIN**

**DÉPARTEMENT DE GÉNIE PHYSIQUE  
ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**MÉMOIRE PRÉSENTÉ EN VUE DE L'OBTENTION  
DU DIPLÔME DE MAÎTRISE ès SCIENCES APPLIQUÉES  
(GÉNIE PHYSIQUE)**

**AOÛT 1997**



National Library  
of Canada

Acquisitions and  
Bibliographic Services

395 Wellington Street  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

Bibliothèque nationale  
du Canada

Acquisitions et  
services bibliographiques

395, rue Wellington  
Ottawa ON K1A 0N4  
Canada

*Your file Votre référence*

*Our file Notre référence*

The author has granted a non-exclusive licence allowing the National Library of Canada to reproduce, loan, distribute or sell copies of this thesis in microform, paper or electronic formats.

The author retains ownership of the copyright in this thesis. Neither the thesis nor substantial extracts from it may be printed or otherwise reproduced without the author's permission.

L'auteur a accordé une licence non exclusive permettant à la Bibliothèque nationale du Canada de reproduire, prêter, distribuer ou vendre des copies de cette thèse sous la forme de microfiche/film, de reproduction sur papier ou sur format électronique.

L'auteur conserve la propriété du droit d'auteur qui protège cette thèse. Ni la thèse ni des extraits substantiels de celle-ci ne doivent être imprimés ou autrement reproduits sans son autorisation.

0-612-33108-3

**UNIVERSITÉ DE MONTRÉAL**  
**ÉCOLE POLYTECHNIQUE DE MONTRÉAL**

**Ce mémoire intitulé:**

**CARACTÉRISATION ET ENLÈVEMENT DE LA CONTAMINATION  
MÉTALLIQUE À L'ENDOS DES PASTILLES DE SILICIUM**

Présenté par: Beaudoin, Félix

en vue de l'obtention du diplôme de: Maîtrise ès Sciences Appliquées

est présentée au jury d'examen constitué de:

M. MASUT, Rémo, Ph.D., président

M. MEUNIER, Michel, Ph.D., membre et directeur de recherche

Mme. SIMARD NORMANDIN, Martine, Ph.D., membre et codirecteur de recherche

M. SACHER, Edward, Ph.D., membre

## RÉSUMÉ

L'industrie micro-électronique s'intéresse depuis peu à la contamination métallique sur l'endos des pastilles, qui peut diffuser dans le volume du silicium lors des étapes à haut budget thermique du « front-end » du procédé de fabrication. Cette contamination serait surtout introduite par le support des appareils utilisés en cours de production, qui sont souvent en acier inoxydable. Présentement, les quelques 300 étapes de nettoyage requises par une technologie de 0,5  $\mu\text{m}$  se font principalement à l'aide de nettoyages en milieu liquide basées sur des solutions de peroxyde d'hydrogène. Mais la nécessité de diminuer les coûts associés aux produits chimiques et à leur élimination, de réduire les dimensions des dispositifs et d'utiliser prochainement des modules intégrés de fabrication sous vide, imposent la recherche de nouvelles solutions de nettoyage.

Dans ce projet de recherche nous avons d'abord caractérisé la contamination métallique, et plus particulièrement celle par le fer, introduite lors de la manipulation des pastilles sur douze appareils utilisés principalement au début du procédé de fabrication de la compagnie Nortel à Ottawa. Dans certains cas un vaporisateur qui permet le dépôt d'un nombre précis de particules a aussi été utilisé. La diffusion de la contamination dans le volume du substrat se fait à l'aide d'un appareil de recuit (RTA).

Différents procédés de nettoyage pour les particules et la contamination métallique ont été caractérisés. Des nettoyages en milieu liquide conventionnels sont d'abord utilisés: FSI ``B``, RCA ``A`` et ``C`` et SC1. On y utilise de plus une nouvelle méthode de nettoyage à sec à l'aide d'un laser excimère, installé à l'École Polytechnique de Montréal. Le nettoyage par laser excimère est utilisé avec et sans film liquide, pour nettoyer l'endroit, et pour la première fois, l'endos des pastilles.

Les caractérisations sont principalement réalisées à l'aide de la technique de mesure du potentiel photovoltaïque de surface (station SDI de Nortel) qui évalue la longueur de diffusion des porteurs minoritaires et la concentration de fer dans le volume du silicium. On utilise aussi deux compteurs de particules: Surfscan 4500 (Nortel) et SAS 3600 de PMS (Polytechnique).

Les principales conclusions de ce projet de recherche sont les suivantes:

- Le transfert de contamination métallique est indépendant des deux morphologies de surface des pastilles (polie à l'endroit et rugeuse à l'endos), et cette contamination correspond dans un bon nombre de cas à la présence de particules en surface. Ces dernières contiennent souvent du fer.
- Les nettoyages chimiques conventionnels sont efficaces pour enlever les particules et la contamination métallique des deux faces des pastilles de silicium, mais sont moins efficaces dans le cas où la pastille est recouverte d'une couche mince de polysilicium.

- Les couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium constituent des barrières à la diffusion des impuretés métalliques.
- La technique de nettoyage par laser excimère humide est efficace pour enlever les particules métalliques des deux faces des pastilles de silicium.

## ABSTRACT

The microelectronics industry became recently interested and concerned about in the metallic contamination introduced on the backside of silicon wafers, which can diffuse into the bulk during heat treatments used in the front-end. This metallic contamination is believed to be transferred by handling equipment during fabrication. Conventional wet cleaning cannot be used for all the nearly 300 cleaning steps required by a 0.5  $\mu\text{m}$  technology, and they appear not to be compatible with future industrial requirements such as: *(i)* costs related to chemicals and their disposal, *(ii)* devices reduction and *(iii)* the future use of cluster tools.

The present study first characterizes the contamination introduced on the wafer backside by twelve monitoring and processing equipments mainly used in the beginning of the production process at Nortel, in Ottawa. It also uses an atomizer to deposit a precise number of particles on the wafer surface. The diffusion of metallic contamination into the bulk is done with a rapid thermal diffusion (RTA) step.

This research also characterizes conventional wet cleans (FSI ``B'', RCA ``A'' and ``C'' and SC1) and a new dry cleaning method that uses an excimer laser available at École Polytechnique to clean the front and, for the first time, the backside of wafers.



To characterize the transfer and the cleaning of metallic contamination we use the surface photovoltage technique (SDI station at NORTEL) that measures the surface photovoltage caused by illumination to obtain the minority carriers diffusion length and the iron concentration. This research also uses two particle counters: Surfscan 4500 (Nortel) and SAS 3600 from PMS (Polytechnique).

The research concludes mainly that:

- The transfer of metallic contamination during handling does not depend on the wafer surface morphology, but in most cases usually matches the particle transfer. These particles generally contain iron.
- Conventional wet cleaning methods are effective in removing particles and metallic contamination from both sides of the bare silicon wafer, but are less effective on a polysilicon coated wafer.
- Silicon oxide and silicon nitride layers constitute a diffusion barrier to metallic impurities.
- The steam laser cleaning technique using an excimer laser is effective in removing metallic particles from both sides of the bare silicon wafer.

## REMERCIEMENTS

Ces quelques lignes ont pour objet de remercier les individus qui m'ont permis d'atteindre le niveau d'excellence que constitue le présent mémoire.

Tout d'abord une reconnaissance très particulière afin de témoigner de ma grande admiration pour le professeur Michel Meunier, mon directeur, qui fut tout à la fois mon mentor, un conseiller judicieux de même qu'un directeur hors pair.

Il m'impose de plus, de souligner la part inestimable en terme de conseils et de direction qui m'a été apportée par le professeur Martine Simard Normandin, codirectrice de mon projet.

Je dois aussi faire l'éloge du Docteur Dolf Landheer pour le support logistique, de même que pour sa grande générosité sans laquelle je n'aurais pu compléter mes expériences de la façon voulue.

Mes chaleureux remerciements au professeur Rémo Masut, président du jury et au professeur Edward Sacher, membre du jury, qui ont bien voulu prendre connaissance de mon travail et par le fait même contribué à sa valeur scientifique.

Tout naturellement, je ne peux omettre tous les individus oeuvrant au sein de l'École Polytechnique de Montréal qui m'ont apporté une aide précieuse, soit pour leurs conseils éclairés, leurs expertises, ou tout simplement leurs encouragements. Pour n'en citer que quelques-uns, M. Xiaoguang Wu et M. Ming Kun Shi pour leurs travaux en laboratoire, M. Jean-Paul Lévesque pour son excellent support technique, ainsi que l'ensemble des étudiants et du personnel du département de génie physique.

Je voudrais également souligner la coopération sans faille de certains membres de la compagnie Nortel, soit M. Pawel Jagodzinski, M. Luc Giguère, M. Roch Girouard, M. Dave Volkmer, ainsi que l'aide technique de Mme. Martha Tomlinson du Conseil de Recherche National du Canada.

Il m'a été tellement plus facile de réaliser ce projet avec l'aide de quelqu'un qui fut à la fois une source d'inspiration, un conseiller, un compagnon dans l'adversité et aussi un ami très cher, mon père Michel Beaudoin.

Je me dois aussi de mentionner une autre personne que j'estime énormément et qui a su bien souvent me rappeler mes limites et me prodiguer des soins nécessaires et indispensables, tout en m'encourageant, ma mère Olivette Bouvier Beaudoin.

Pour terminer, je ne pourrais omettre ma copine, Geneviève Lemarier, pour sa constante présence et pour l'affection qu'elle m'a témoignée, et bien sur, ceux qui m'ont supporté tout ce temps, mes amis.

J'espère bien que si j'ai omis qui que ce soit, l'on ne m'en tiendra pas rigueur et conséquemment je remercie toute personne que j'aurais pu oublier du fait de mon ingrate mémoire.

## TABLE DES MATIÈRES

<b>RÉSUMÉ .....</b>	<b>iv</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>vii</b>
<b>REMERCIEMENTS.....</b>	<b>ix</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES.....</b>	<b>xii</b>
<b>LISTE DES TABLEAUX.....</b>	<b>xvi</b>
<b>LISTE DES FIGURES .....</b>	<b>xx</b>
<b>LISTE DES ANNEXES.....</b>	<b>xxix</b>
<b>CHAPITRE 1: INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
1.1 PROBLÉMATIQUE DE LA CONTAMINATION EN MICRO-ÉLECTRONIQUE .....	1
1.2 LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE À L'ENDOS DES PASTILLES.....	4
<i>1.2.1 Objectifs de la recherche.....</i>	<i>4</i>

<i>1.2.2 Résultats de la recherche</i> .....	6
--	---

## **CHAPITRE 2: LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE EN MICRO-**

<b>ÉLECTRONIQUE</b> .....	<b>8</b>
---------------------------	----------

2.1. SOURCES DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE.....	8
---	---

2.2. CONTAMINATION MÉTALLIQUE DANS LE SILICIUM .....	11
--	----

2.2.1. <i>Propriété des métaux de transition 3d</i> .....	12
---	----

2.2.2. <i>Propriété du fer interstitiel dans le silicium</i> .....	16
--	----

2.2.3 <i>Propriété du chrome interstitiel dans le silicium</i> .....	18
--	----

2.3. OBSERVATION DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE .....	19
---	----

2.3.1. <i>Mesure des longueurs de diffusion</i> .....	22
---	----

2.3.2. <i>Mesure de la concentration de fer</i> .....	33
---	----

2.3.3. <i>Autres techniques</i> .....	37
---------------------------------------	----

2.3.4. <i>Technique de la diffraction de la lumière pour compter le nombre de particules</i> .....	39
--	----

<b>CHAPITRE 3: LE NETTOYAGE EN MICRO-ÉLECTRONIQUE</b> .....	<b>42</b>
---	-----------

3.1. NETTOYAGE CONVENTIONNEL EN MILIEU LIQUIDE .....	44
--	----

3.1.1. <i>Nettoyage RCA "A" et "C"</i> .....	44
--	----

3.1.2. <i>Nettoyage FSI ``B``</i> .....	48
3.1.3 <i>Méthodes alternatives de nettoyage en milieu liquide</i> .....	50
3.2. NETTOYAGE À SEC.....	52
3.2.1 <i>Nettoyage à sec de la contamination métallique</i> .....	54
3.2.2 <i>Autres méthodes de nettoyage à sec</i> .....	58
3.3 NETTOYAGE PAR LASER.....	60
3.3.1 <i>Nettoyage par laser excimère</i> .....	63
3.3.2 <i>Nettoyage par laser YAG</i> .....	69
3.3.3 <i>Nettoyage par laser CO<sub>2</sub></i> .....	70

<b>CHAPITRE 4: CARACTÉRISATION DU TRANSFERT DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE LORS DE LA MANIPULATION DES PASTILLES.....</b>	<b>72</b>
4.1. MÉTHODOLOGIE .....	74
4.1.1 <i>Appareils caractérisés</i> .....	74
4.1.2 <i>Transfert de la contamination métallique</i> .....	75
4.1.3 <i>Transfert des particules</i> .....	80
4.2. RÉSULTATS .....	81
4.2.1 <i>Contamination inhérente à la caractérisation elle-même</i> .....	81
4.2.2 <i>Effet de la morphologie de surface sur le transfert de contamination</i>	

<i>métallique</i> .....	83
<i>4.2.3. Contamination métallique introduite à l'endos</i> .....	85
<i>4.2.4. Mesure de la concentration de fer introduite par les particules à l'endos</i> .....	89

## **CHAPITRE 5: VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DES NETTOYAGES**

### **CONVENTIONNELS ..... 94**

#### **5.1. MÉTHODOLOGIE ..... 95**

##### *5.1.1. Nettoyage de l'endos du silicium* ..... 95

##### *5.1.2. Nettoyage de différentes surfaces recouvertes de couches minces* ..... 96

#### **5.2. RÉSULTATS ..... 99**

##### *5.2.1. Contamination inhérente à la caractérisation et signaux parasites* ..... 99

##### *5.2.2. Nettoyage de l'endos du silicium* ..... 103

##### *5.2.3. Surface recouverte de polysilicium* ..... 109

##### *5.2.4. Surfaces recouvertes d'oxyde et de nitrure de silicium* ..... 111

## **CHAPITRE 6: NETTOYAGE PAR LASER EXCIMÈRE ..... 116**

### **6.1 MÉTHODOLOGIE ..... 117**

#### *6.1.1 Étapes de l'expérience* ..... 117

#### *6.1.2. Montage du système de nettoyage par laser excimère* ..... 122



6.1.3. Critère de nettoyage .....	126
6.2 RÉSULTATS .....	129
6.2.1 Nettoyage laser à sec.....	129
6.2.2 Nettoyage laser humide .....	131
 <b>CHAPITRE 7: CONCLUSION .....</b>	<b>143</b>
7.1 RAPPEL DES RÉSULTATS.....	143
7.1.1 Caractérisation du transfert de la contamination métallique lors de la manipulation des pastilles. ....	143
7.1.2 Vérification de l'efficacité des nettoyages conventionnels pour l'enlèvement de la contamination transférée par manipulation, sur différentes surfaces .....	145
7.1.3 Nettoyage par laser excimère de la surface polie et de la surface rugueuse des pastilles de silicium.....	146
7.2 TRAVAUX FUTURS.....	148
 <b>RÉFÉRENCES.....</b>	<b>150</b>
 <b>ANNEXE.....</b>	<b>166</b>

## LISTE DES TABLEAUX

TABLEAU 1.1: TYPES DE CONTAMINANTS RETROUVÉS EN MICRO-ÉLECTRONIQUE ET CERTAINS EFFETS SUR LES DISPOSITIFS DE TYPE MOS ET BIPOLAIRE SUR SILICIUM. ....	2
TABLEAU 1.2: NIVEAUX DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE CRITIQUE DANS LE VOLUME DU SILICIUM.....	4
TABLEAU 2.1: SOURCES DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE DANS L'INDUSTRIE MICRO-ÉLECTRONIQUE. ....	10
TABLEAU 2.2: TECHNIQUES D'OBSERVATION DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE .....	22
TABLEAU 2.3: LONGUEURS D'ONDES ET PROFONDEURS DE PÉNÉTRATION DANS LE SILICIUM CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTS FILTRES OPTIQUES.....	29
TABLEAU 2.4: RATIOS DES TEMPS DE VIE DES PORTEURS MINORITAIRES OBTENUS SOUS FORTE ET FAIBLE INJECTION POUR DIFFÉRENTS CENTRES DE RECOMBINAISON DANS LE SILICIUM .....	33
TABLEAU 2.5: SECTIONS EFFICACES DE DIFFRACTION MESURÉES À L'AIDE DU SURFSCAN 4500 POUR DES PARTICULES SPHÉRIQUES DE POLYSTYRÈNE (PSL) DE DIMENSIONS DONNÉES. ....	41
TABLEAU 3.1: RESTRICTIONS DES PROCÉDÉS DE NETTOYAGE EN MICRO-ÉLECTRONIQUE. ....	43

TABLEAU 3.2: SÉQUENCES DES ÉTAPES ET SOLUTIONS CHIMIQUES UTILISÉES DANS LES NETTOYAGES CONVENTIONNELS EN MILIEU LIQUIDE.....	49
TABLEAU 3.3: DESCRIPTION DES SOLUTIONS CHIMIQUES UTILISÉES ET PROBLÈMES RENCONTRÉS POUR LES NETTOYAGES CONVENTIONNELS EN MILIEU LIQUIDE.....	49
TABLEAU 3.4: MODES ET MÉTHODES DE NETTOYAGE À SEC DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE.....	55
TABLEAU 3.5: CARACTÉRISTIQUES DES DIFFÉRENTES MÉTHODES DE NETTOYAGE EN MILIEU LIQUIDE ET DES NETTOYAGES À SEC.....	62
TABLEAU 4.1: APPAREILS CARACTÉRISÉS POUR LE TRANSFERT DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE.....	74
TABLEAU 4.2: ÉTAPES POUR LA CARACTÉRISATION DU TRANSFERT DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE LORS DE LA MANIPULATION.....	75
TABLEAU 5.1: ÉTAPES EFFECTUÉS POUR LA VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ DES DIFFÉRENTS NETTOYAGES CHIMIQUES.....	96
TABLEAU 5.2: CARACTÉRISTIQUES DES COUCHES MINCES.....	97
TABLEAU 5.3: ÉTAPES EFFECTUÉES POUR LA CARACTÉRISATION DE L'EFFICACITÉ DU NETTOYAGE RCA ``A`` ET ``C`` SUR DIFFÉRENTS TYPES DE SURFACES RECOUVERTES DE COUCHES MINCES.....	98
TABLEAU 5.4: LONGUEURS DE DIFFUSION MINIMUM POUR LES PASTILLES RECOUVERTES DE $\text{SiO}_2$ ET DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ . LES PASTILLES CONTAMINÉES ONT ÉTÉ IMPRIMÉES SUR LE SUPPORT DE L'APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW	

(401 RAIN).....	113
TABLEAU 6.1: ÉTAPES EFFECTUÉES POUR LA CARACTÉRISATION DE L'EFFICACITÉ DU NETTOYAGE PAR LASER EXCIMÈRE. ....	120
TABLEAU 6.2: CONCENTRATIONS DE FER MESURÉES AU CENTRE SUR LES PASTILLES DE LA FIGURE 6.7. ....	137
TABLEAU 6.3: CONCENTRATIONS DE FER MESURÉES AU CENTRE SUR LES PASTILLES DE LA FIGURE 6.8. ....	141

## LISTE DES FIGURES

FIGURE 2.1: NIVEAUX DE CONCENTRATION POUR LES PRINCIPAUX MÉTAUX LOURDS INTRODUITS LORS DE CERTAINES ÉTAPES DE FABRICATION DANS UN LABORATOIRE JAPONAIS.....	10
FIGURE 2.2: DÉPENDANCE DU COEFFICIENT DE DIFFUSION ( $D$ ) EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE POUR CERTAINS MÉTAUX LOURDS. LES CONSTANTES DE DIFFUSION ( $D_0$ ) ET LES ÉNERGIES D'ACTIVATION ( $Q$ ) SONT ÉGALEMENT DONNÉES. ....	14
FIGURE 2.3: NIVEAUX D'ÉNERGIE DU FER INTERSTITIEL ET DES COMPLEXES FER-BORE DANS LE SILICIUM DE TYPE P.....	17
FIGURE 2.4: NIVEAUX D'ÉNERGIE DU CHROME INTERSTITIEL ET DES COMPLEXES CHROME-BORE DANS LE SILICIUM DE TYPE N.....	19
FIGURE 2.5: GÉNÉRATION DE PAIRES ÉLECTRON-TROU DANS LE SILICIUM DE TYPE P.....	24
FIGURE 2.6: RÉGRESSION LINÉAIRE OBTENUE LORS DE LA MESURE SPV .....	27
FIGURE 2.7: MONTAGE SCHÉMATIQUE DE LA GÉNÉRATION ET DE LA MESURE DU POTENTIEL PHOTOVOLTAÏQUE DE SURFACE DE LA STATION SDI.....	28
FIGURE 2.8: EXEMPLE D'UNE CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION OBTENUE À L'AIDE DE LA STATION SDI.....	31

FIGURE 2.9: CONCENTRATION DE FER EN FONCTION DE $L_{AVANT}$ POUR $L_{AVANT} / L_{APRÈS} \sim 3$ (LIGNE POINTILLÉE) ET POUR DIFFÉRENTES VALEURS DE $\Delta L = L_{AVANT} - L_{APRÈS}$ (LIGNES CONTINUES).....	37
FIGURE 4.1: TEMPS NÉCESSAIRE POUR DIFFUSER LE FER DANS LE VOLUME DU SILICIUM (675 $\mu\text{m}$ D'ÉPAISSEUR) POUR DIFFÉRENTES TEMPÉRATURES.....	78
FIGURE 4.2: CARTE DE LA CONCENTRATION DE FER DE LA PASTILLE APRÈS RTA SEULEMENT.....	82
FIGURE 4.3: LONGUEURS DE DIFFUSION MOYENNES POUR UN TRANSFERT DE CONTAMINATION MÉTALLIQUE SUR LES SURFACES POLIES ET RUGUEUSES DES PASTILLES.....	84
FIGURE 4.4: CARTE DE PARTICULES POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR UN MICROSCOPE OPTIQUE ZEISS.....	86
FIGURE 4.5: A. CARTE DE PARTICULES POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL.....	87
FIGURE 4.6: A. CARTE DE PARTICULES POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE DE LA PHOTORÉSINE BRANSON. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL.....	88
FIGURE 4.7: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW. B. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL.....	90

FIGURE 4.8: A. CARTE DES PARTICULES POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR UN MICROSCOPE OPTIQUE ZEISS. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER POUR UNE PASTILLE IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL. ....	93
---	----

FIGURE 5.1: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION OBTENUES POUR LES PASTILLES DE RÉFÉRENCE; A. APRÈS LA DÉPÔT ET LA GRAVURE D'UNE COUCHE MINCE DE POLYSILICIUM; B. APRÈS LA CROISSANCE ET LA GRAVURE D'UNE COUCHE MINCE D'OXYDE; C. APRÈS LA DÉPÔT ET LA GRAVURE D'UNE COUCHE MINCE DE NITRURE. ....	101
--	-----

FIGURE 5.2: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION DE L'ENDOS D'UNE PASTILLE DE SILICIUM IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA TEGAL; B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION APRÈS UN NETTOYAGE FSI "B" D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE APRÈS UN NETTOYAGE FSI "B" SEULEMENT. ....	104
---	-----

FIGURE 5.3: A. CARTE DE PARTICULES POUR UNE PASTILLE DE SILICIUM IMPRIMÉE SUR LE SUPPORT DU 402 TEGAL; B. CARTE DE PARTICULES POUR LA MÊME PASTILLE QU'EN A. APRÈS UN NETTOYAGE FSI "B" .....	106
---	-----

FIGURE 5.4: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION DE L'ENDOS D'UNE PASTILLE DE SILICIUM IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA TEGAL; B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION APRÈS UN NETTOYAGE SC1 D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE	
--	--

FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE APRÈS UN NETTOYAGE SC1 SEULEMENT. ....	108
FIGURE 5.5: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UNE PASTILLE DE SILICIUM IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW; B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UN PASTILLE RECOUVERTE D'UNE COUCHE MINCE DE POLYSILICIUM IMPRIMÉE SUR LE MÊME APPAREIL; C. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION APRÈS UN NETTOYAGE RCA ``A`` ET ``C`` D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN B. ....	
	110
FIGURE 5.6: CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UN PASTILLE RECOUVERTE D'UNE COUCHE MINCE D'OXYDE IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW. ....	
	112
FIGURE 5.7: CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION D'UN PASTILLE RECOUVERTE D'UNE COUCHE MINCE DE NITRURE DE SILICIUM IMPRIMÉE SUR UN APPAREIL DE GRAVURE PLASMA RAINBOW. ....	
	113
FIGURE 6.1: MONTAGE DU SYSTÈME DE NETTOYAGE PAR LASER EXCIMÈRE .....	122
FIGURE 6.2: AIRE DU FAISCEAU LASER EN FONCTION DE LA POSITION DE L'AXE OPTIQUE. ....	
	126
FIGURE 6.3: NOMBRE CRITIQUE DE PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ NÉCESSAIRE SUR UNE PASTILLE DE 100 MM DE DIAMÈTRE POUR INTRODUIRE DIFFÉRENTES CONCENTRATIONS DE FER DANS LE VOLUME DU SILICIUM, EN FONCTION DE LEURS DIAMÈTRES. ....	
	128



FIGURE 6.4: HISTOGRAMME DU NOMBRE DE PARTICULES SUR LA SURFACE POLIE DU SILICIUM, EN FONCTION DE LEURS TAILLES AVANT ET APRÈS TROIS NETTOYAGE LASER À SEC AVEC UNE FLUENCE DE $350 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ ET 5 IMPULSIONS. ....	130
--	-----

FIGURE 6.5: HISTOGRAMME DU NOMBRE DE PARTICULES SUR LA SURFACE POLIE DU SILICIUM, EN FONCTION DE LEURS TAILLES AVANT ET APRÈS TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE AVEC UNE FLUENCE DE $200 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ , 4 IMPULSIONS ET UN TEMPS D'OUVERTURE DES VANNES DE 0,3 s. ....	132
---	-----

FIGURE 6.6: A. CARTE DES PARTICULES SUR LA SURFACE POLIE DU SILICIUM, AVANT NETTOYAGE. B. CARTE DES PARTICULES SUR LA SURFACE POLIE, APRÈS TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE AVEC UNE FLUENCE DE $200 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ , 4 IMPULSIONS ET UN TEMPS D'OUVERTURE DES VANNES DE 0,3 s. ....	135
--	-----

FIGURE 6.7: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE CONTAMINÉE SUR LA SURFACE POLIE PAR DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE CONTAMINÉE APRÈS TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE AVEC UNE FLUENCE DE $200 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ , 4 IMPULSIONS ET UN TEMPS D'OUVERTURE DES VANNES DE 0,3 s. C. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION APRÈS LES MÊMES NETTOYAGES QU'EN B. POUR UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE NON CONTAMINÉE. ....	136
--	-----

FIGURE 6.8: A. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE CONTAMINÉE SUR L'ENDOS PAR DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . B. CARTE DES	
--	--

LONGUEURS DE DIFFUSION POUR UNE PASTILLE CONTAMINÉE APRÈS TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE AVEC UNE FLUENCE DE 200 MJ/CM <sup>2</sup> , 4 IMPULSIONS ET UN TEMPS D'OUVERTURE DES VANNES DE 0,3 s. C. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION APRÈS LES MÊMES NETTOYAGES QU'EN B. POUR UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE NON CONTAMINÉE. ....	140
FIGURE A.1: 402 AME A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. ....	166
FIGURE A.2: 401 RAIN A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	168
FIGURE A.3: 402 RAIN A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	169
FIGURE A.4: 401 STRIP A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	171
FIGURE A.5: 402 STRIP A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	172
FIGURE A.6: 401 TEGAL A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	174
FIGURE A.7: 402 TEGAL A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	175
FIGURE A.8: 401 ULVAC A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	177

FIGURE A.9: 402 WED A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	178
FIGURE A.10: 403 WED A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	180
FIGURE A.11: FRONT-END ZEISS A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. C. CARTE DES CONCENTRATIONS DE FER. ....	181
FIGURE A.12: 406 ZEISS A. CARTE DES PARTICULES. B. CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION. ....	182
FIGURE B.1: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE POLIE SUR 401 RAIN; B. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE. ....	184
FIGURE B.2: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE RUGUEUSE SUR 401 RAIN; B. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE. ....	186
FIGURE B.3: CARTE DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL; B. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE. ....	188
FIGURE B.4: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL; B. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. FSI ``B`` D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE. ....	190

- FIGURE B.5: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL; B. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE..... 192
- FIGURE B.6: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL; B. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE..... 194
- FIGURE B.7: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL; B. SC1 D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. SC1 D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE..... 196
- FIGURE B.8: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL; B. SC1 D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. SC1 D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE..... 198
- FIGURE B.9: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE DE SILICIUM SUR 401 RAIN; B. SURFACE DE POLYSILICIUM SUR LE MÊME APPAREIL; C. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN B.; D. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE RECOUVERTE DE POLYSILICIUM. .... 200
- FIGURE B.10: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE DE SILICIUM SUR 401 RAIN; B. SURFACE DE  $\text{SiO}_2$  SUR LE MÊME APPAREIL; C. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN B.; D. RCA "A" ET "C" D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE RECOUVERTE DE  $\text{SiO}_2$ . .... 202
- FIGURE B.11: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE DE SILICIUM SUR

401 RAIN; B. SURFACE DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ SUR LE MÊME APPAREIL; C. RCA "A" ET "C"	
D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN B.; D. RCA "A" ET "C"	
D'UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE RECOUVERTE DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ .....	204

FIGURE C.1: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE POLIE CONTAMINÉE PAR DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; B. TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE ( $200 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ ) D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. MÊME NETTOYAGE QU'EN B. POUR UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE NON CONTAMINÉE.....	206
---	-----

FIGURE C.2: CARTES DES LONGUEURS DE DIFFUSION A. SURFACE RUGUEUSE CONTAMINÉE PAR DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; B. TROIS NETTOYAGES LASER HUMIDE ( $200 \text{ MJ}/\text{cm}^2$ ) D'UNE PASTILLE TRAITÉE DE FAÇON IDENTIQUE QU'EN A.; C. MÊME NETTOYAGE QU'EN B. POUR UNE PASTILLE DE RÉFÉRENCE NON CONTAMINÉE.....	208
--	-----

## LISTE DES ANNEXES

### **A TRANSFERT DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE ..... 166**

A.1 402 AME.....	166
A.2 401 RAIN.....	167
A.3 402 RAIN.....	168
A.4 401 STRIP.....	170
A.5 402 STRIP.....	171
A.6 401 TEGAL.....	173
A.7 402 TEGAL.....	174
A.8 401 ULVAC.....	176
A.9 402 WED.....	177
A.10 403 WED.....	179
A.11 FRONT-END ZEISS.....	180
A.12 406 ZEISS.....	182

### **B NETTOYAGE CONVENTIONNEL DE LA CONTAMINATION**

### **MÉTALLIQUE ..... 183**

B.1 FSI ``B`` DE LA SURFACE POLIE SUR 401 RAIN.....	183
---	-----

B.2 FSI ``B`` DE LA SURFACE RUGUEUSE SUR 401 RAIN .....	185
B.3 FSI ``B`` DE LA SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL.....	187
B.4 FSI ``B`` DE LA SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL.....	189
B.5 RCA ``A`` ET ``C`` DE LA SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL .....	191
B.6 RCA ``A`` ET ``C`` DE LA SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL.....	193
B.7 SC1 DE LA SURFACE POLIE SUR 402 TEGAL .....	195
B.8 SC1 DE LA SURFACE RUGUEUSE SUR 402 TEGAL .....	197
B.9 RCA ``A`` ET ``C`` D'UNE SURFACE DE POLYSILICIUM SUR 401 RAIN.....	199
B.10 RCA ``A`` ET ``C`` D'UNE SURFACE DE $\text{SiO}_2$ SUR 401 RAIN .....	201
B.11 RCA ``A`` ET ``C`` D'UNE SURFACE DE $\text{Si}_3\text{N}_4$ SUR 401 RAIN .....	203

## **C NETTOYAGE PAR LASER EXCIMÈRE DE LA CONTAMINATION**

### **MÉTALLIQUE .....**

C.1 NETTOYAGE LASER DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ DE LA SURFACE POLIE.....	205
C.2 NETTOYAGE LASER DES PARTICULES $\text{Fe}_2\text{O}_3$ DE LA SURFACE RUGUEUSE .....	207

## **CHAPITRE 1**

### **INTRODUCTION**

#### ***1.1 Problématique de la contamination en micro-électronique***

Toute forme de contamination peut causer des problèmes importants dans l'industrie micro-électronique. Afin d'obtenir une production efficace quant aux coûts, le contrôle de la contamination est devenu une partie importante du procédé de fabrication des dispositifs à semi-conducteur. L'obtention d'une production exempte de contamination est aujourd'hui l'objectif premier de l'industrie micro-électronique. Étant donné que la contamination peut être introduite à toutes les étapes du procédé de fabrication, une connaissance approfondie des différents types de contaminants et de leurs impacts sur les dispositifs, est essentielle pour établir une stratégie efficace de contrôle de la contamination.

Les différents types de contaminants retrouvés dans l'industrie micro-électronique peuvent être divisés en quatre parties selon W. Kern [1]. Dans le tableau 1.1, nous retrouvons en plus certains de leurs effets néfastes sur les dispositifs micro-électroniques.



**Tableau 1.1:** Types de contaminants retrouvés en micro-électronique et certains effets sur les dispositifs de type MOS et bipolaire sur silicium.

<i>Types</i>	<i>Description</i>	<i>Effets sur les dispositifs</i>
Ionique	Anions et cations provenant des inorganiques: $\text{Na}^+$ , $\text{Cl}^-$ , $\text{SO}_4^{-2}$ , etc.	-Diffuse sur la surface, dans le volume, et aux interfaces. -Cause des défauts électriques. -Diminue la tension de claquage de l'oxyde de grille.
Atomique	Films et particules métalliques: Au, Ag, Cu, Si, Fe, Ni	-Diffuse rapidement dans le silicium. -Cause une conduction de surface. -Diminue le temps de vie des porteurs minoritaires. -Les particules court-circuitent les lignes conductrices.
Moléculaire	Films: organiques, oxydes Particules: -organiques (polymères, ...); -autres: $\text{Al}_2\text{O}_3$ , diamant	-Bloque et masque les opérations -Diminue l'adhérence -Introduit des défauts structurels dans les films
Gazeux	Gaz ou vapeur adsorbés	-Effet à long terme -Contribue à la corrosion

La contamination par particules de type moléculaire et atomique a fait l'objet de beaucoup d'attention en micro-électronique étant donné que ces contaminants interfèrent avec la majorité des procédés. Par exemple lors d'une opération de photolithographie, une particule peut masquer la gravure d'un motif sur le substrat, ou peut tout simplement empêcher la gravure chimique de s'effectuer [2]. De plus, les particules peuvent entraîner des défauts critiques lorsqu'elles sont incorporées dans l'oxyde de grille [3]. La majorité des entreprises de l'industrie, comme Nortel à Ottawa, s'est dotée de programmes pour contrôler la contamination par particules. Ces programmes consistent principalement à

détecter, à identifier, et finalement à nettoyer les particules présentes sur la surface polie des pastilles de silicium [4].

La contamination métallique par contre, a longtemps été ignorée par les entreprises. Les défauts engendrés par ce type contamination ont généralement été classés dans la catégorie « invisible ». La contamination métallique peut effectivement affecter les performances des dispositifs micro-électroniques et diminuer le taux de rendement de la production lorsqu'elle est introduite dans le volume du silicium.

Les effets des métaux lourds sur les dispositifs micro-électroniques dépendent de la forme que ces impuretés prennent dans la matrice cristalline du silicium. Les impuretés métalliques peuvent s'agglomérer et former des précipités de type métal-siliciure dans le volume ou à la surface des pastilles. La précipitation des métaux lourds dans la région active des dispositifs affecte le taux de rendement de la production étant donné que ces précipités diminuent le potentiel de claquage des oxydes de grilles [5, 6].

Les impuretés métalliques peuvent également occuper des sites interstitiels dans la matrice du silicium. Ces sites réduisent les longueurs de diffusion et le temps de vie des porteurs minoritaires étant donné qu'ils agissent comme des centres de recombinaison. Par conséquent, les impuretés métalliques interstitielles réduisent la vitesse des transistors de type MOS et augmentent les courants de fuite aux jonctions p-n [5].

Les concentrations critiques de contaminants métalliques dans le volume du silicium sont données en fonction du niveau technologique dans le tableau 1.2. Afin d'éviter une réduction des performances des dispositifs micro-électroniques et une diminution du taux de rendement de la production, la concentration de métaux lourds dans le volume doit être gardée inférieure aux valeurs indiquées dans le tableau 1.2 pour chaque étape du procédé de fabrication [6]. Ces valeurs ont été déterminées expérimentalement en évaluant l'effet de la contamination métallique sur le potentiel de claquage de l'oxyde de grille d'un transistor de type MOS [6, 9].

**Tableau 1.2:** Niveaux de contamination métallique critique dans le volume du silicium.

<i>Niveau technologique</i>	<i>Concentration critique (<math>\text{cm}^{-3}</math>)</i>
1,0 $\mu\text{m}$	$1 \times 10^{13}$
0,8 $\mu\text{m}$	$1 \times 10^{12}$
0,5 $\mu\text{m}$	$1 \times 10^{11}$
0,35 $\mu\text{m}$	$\sim 2 \times 10^{10}$

## **1.2 La contamination métallique à l'endos des pastilles**

### **1.2.1 Objectifs de la recherche**

De nouveaux programmes de contrôle de la contamination métallique ont été établies dans l'industrie micro-électronique afin d'atteindre les concentrations critiques données

dans le tableau 1.2. Le transfert de la contamination à l'endos des pastilles au cours de la manipulation, fut récemment identifié comme une source importante d'impuretés métalliques [7]. La présente recherche a pour objectif de caractériser le transfert et l'enlèvement de la contamination métallique provenant de la manipulation des pastilles. Cette étude s'inscrit dans le cadre d'un programme conjoint de contrôle de la contamination à Nortel et à l'École Polytechnique de Montréal.

Dans ce mémoire, nous faisons d'abord une revue des connaissances pertinentes sur la contamination métallique en micro-électronique (chapitre 2), et sur les différents types de nettoyage (chapitre 3). Nous présentons ensuite une caractérisation de la contamination métallique originant de la manipulation des pastilles (chapitre 4) avec une attention particulière sur la relation entre la contamination par particules et la contamination métallique.

Les expériences de nettoyage effectuées au cours de cette recherche permettront de vérifier l'efficacité des nettoyages conventionnels sur différents types de surface (chapitre 5). Finalement, nous caractériserons l'enlèvement de la contamination métallique à l'aide du nettoyage par laser excimère, et ceci pour la première fois sur l'endos des pastilles de silicium (chapitre 6).

### 1.2.2 Résultats de la recherche

Nous avons utilisé dans cette étude la technique de mesure du potentiel photovoltaïque de surface (SPV) pour caractériser le transfert et l'enlèvement de la contamination métallique. Cette technique permet de détecter de faibles concentrations d'impuretés métalliques dans le volume du silicium ( $\sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$ ) [8].

Afin de caractériser le transfert de contamination métallique, les surfaces polies et rugueuses des pastilles ont été déposées sur les manipulateurs de différents appareils utilisés lors de la fabrication des dispositifs à semi-conducteurs. Il s'est avéré que les deux faces des pastilles n'ont pas d'effets différents sur le transfert de contamination métallique. Nous avons aussi déterminé que le transfert des particules à l'endos des pastilles lors de la manipulation, introduit une quantité significative de contamination métallique. Dans la majorité des cas, la correspondance entre les particules et la contamination métallique est excellente. Une analyse plus spécifique du fer indique que ce métal compte pour beaucoup dans la contamination métallique.

Nous avons ensuite étudié l'enlèvement de cette contamination à l'aide des nettoyages chimiques conventionnels. Ces nettoyages se sont avérés efficaces pour enlever les particules et la contamination métallique de la surface de silicium mais non dans le cas d'une surface recouverte d'une couche mince de polysilicium.

Étant donné que les nettoyages chimiques conventionnels sont coûteux, incompatibles avec les modules intégrés à venir, et ne peuvent non plus être utilisés à toutes les étapes des procédés de fabrication actuels, l'étude de nouvelles techniques de nettoyage est nécessaire. Nous avons donc caractérisé la technique de nettoyage par laser excimère. Cette technique s'est effectivement avérée efficace pour enlever les particules métalliques de la surface polie comme de l'endos des pastilles.

## CHAPITRE 2

### LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE EN MICRO-ÉLECTRONIQUE

#### **2.1. Sources de contamination métallique**

Tous les aspects de la fabrication des dispositifs en micro-électronique peuvent être des sources de contamination. L'utilisation de salles propres par l'industrie contribue de façon significative à réduire les sources de contamination provenant de l'extérieur. Ces salles propres par contre, ne peuvent éliminer complètement la contamination intrinsèque au procédé de fabrication.

Pour mieux identifier les sources de contamination métallique dans l'industrie, on peut séparer les métaux en deux catégories, soit les métaux alcalins et les métaux lourds. Les métaux alcalins se retrouvent dans les deux premières colonnes du tableau périodique, tel que le sodium et le potassium. Ces métaux légers sont généralement identifiés comme étant des contaminants ioniques (tableau 1.1). Ils sont principalement introduits dans les salles propres par l'entremise des humains et des produits chimiques.

La deuxième catégorie de métaux est constituée des éléments de la sous-couche 3d du tableau périodique, tels que le fer, le chrome, le cuivre et le nickel. Ils sont identifiés dans le tableau 1.1. comme étant des contaminants atomiques. Les métaux lourds sont considérés pour être les contaminants les plus répandus dans l'industrie micro-électronique [5]. Parmi ces métaux, le fer est généralement le contaminant le plus abondant dû, entre autre, à la large présence de l'acier inoxydable dans les équipements de fabrication [5].

Les sources de métaux lourds sont nombreuses dans l'industrie micro-électronique. La contamination métallique peut être présente initialement dans la pastille de silicium ou, plus généralement, être introduite lors du procédé de fabrication des dispositifs. Les différentes sources sont données dans le tableau 2.1. (adapté de W. B. Henley [9]). La plupart de ces sources ont fait l'objet d'études approfondies dernièrement. Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, les concentrations de fer, de chrome, de nickel et de cuivre doivent être aujourd'hui contrôlées de façon à obtenir une concentration en dessous de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour une technologie de  $0,5\mu\text{m}$  [5, 6, 9, 10]. Un exemple de certains niveaux de contamination introduite dans le volume du silicium lors de différents procédés de fabrication pour un laboratoire Japonais est donné à la figure 2.1 [5].

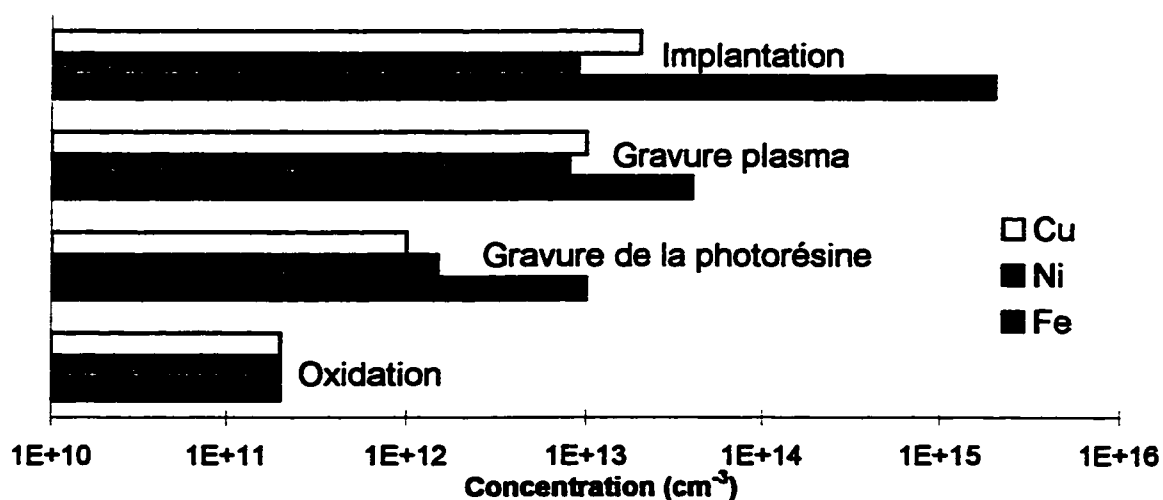
Certains procédés de fabrication à Nortel ont aussi fait l'objet d'une étude approfondie sur la contamination métallique [11]. Les résultats sont différents de ceux présentés à la figure 2.1; l'implantation ionique, par exemple, s'est avérée un procédé relativement



propre. Par contre, la manipulation des pastilles a été identifiée comme étant une source de contamination métallique importante.

**Tableau 2.1:** Sources de contamination métallique dans l'industrie micro-électronique.

<i>Sources</i>	<i>Provenances</i>	<i>Références</i>
Pastille de départ	-Pureté du polysilicium de départ -Croissance Czochralski	10, 12, 13
Produits chimiques/ eau déionisée	-Impuretés contenues dans les produits chimiques -Interactions des produits chimiques	14, 15, 16, 17, 18
Distribution des gaz	-Systèmes de distribution -Corrosion	19
Procédé de fabrication	-Implantation ionique -Procédé plasma -Gravure de la photorésine -Oxydation thermique	5, 11, 12, 20, 21, 22, 23, 24
Manipulation générale	-Supports -Manipulateurs robotisés	7, 11, 17, 25, 26, 27



**Figure 2.1:** Niveaux de concentration pour les principaux métaux lourds introduits lors de certaines étapes de fabrication dans un laboratoire Japonais.

Comme nous allons le voir dans le chapitre 4, les supports et les manipulateurs transfèrent une quantité importante de contamination métallique à l'endos des pastilles de silicium, généralement sous forme de particules [27]. La contamination présente sur les supports peut provenir du support en soi [7, 17, 25-27], ou peut être déposée sur le support par un transfert de particules provenant de l'entourage [28, 29]. Finalement, la contamination peut tout simplement être transférée d'un support à l'autre par l'entremise de la pastille de silicium.

## **2.2. Contamination métallique dans le silicium**

La contamination métallique transférée sur la surface du silicium par les supports doit être enlevée avant toute étape à budget thermique important, telle que l'oxydation, afin d'éviter l'introduction de métaux lourds dans le silicium. En effet, la contamination métallique diffuse rapidement dans le volume de la pastille lors d'étapes à hautes températures. Les effets des métaux lourds sur les dispositifs à semi-conducteurs dépendent fortement des propriétés de ces métaux dans le silicium. Nous allons donc présenter dans la section 2.2.1. les propriétés des principaux métaux de transition 3d.

La contamination métallique dans le volume du silicium peut-être détectée à l'aide de la technique du potentiel photovoltaïque de surface (Surface Photovoltage ou SPV) décrite à la section 2.3. Cette technique mesure essentiellement la longueur de diffusion et,

conséquemment, le temps de vie des porteurs minoritaires. Étant donné que le fer et le chrome interstitiels participent fortement à la réduction des longueurs de diffusion, leurs comportements dans le silicium seront décrits en détail dans les sections 2.2.2 et 2.2.3.

### **2.2.1. Propriété des métaux de transition 3d**

Les principaux contaminants métalliques lourds dans l'industrie micro-électronique sont le fer, le chrome, le cuivre et le nickel [5]. Ces impuretés métalliques sont présentes soit sous forme de précipités, ou sous forme dissoutes dans la matrice cristalline du silicium, dépendant de leurs coefficients de diffusion et de leurs solubilités.

#### **Coefficient de diffusion**

Les métaux de transition de la sous-couche 3d sont caractérisés par une constante de diffusion élevée dans le silicium, à des températures d'opération. Le coefficient de diffusion d'une impureté peut s'exprimer par la relation suivante:

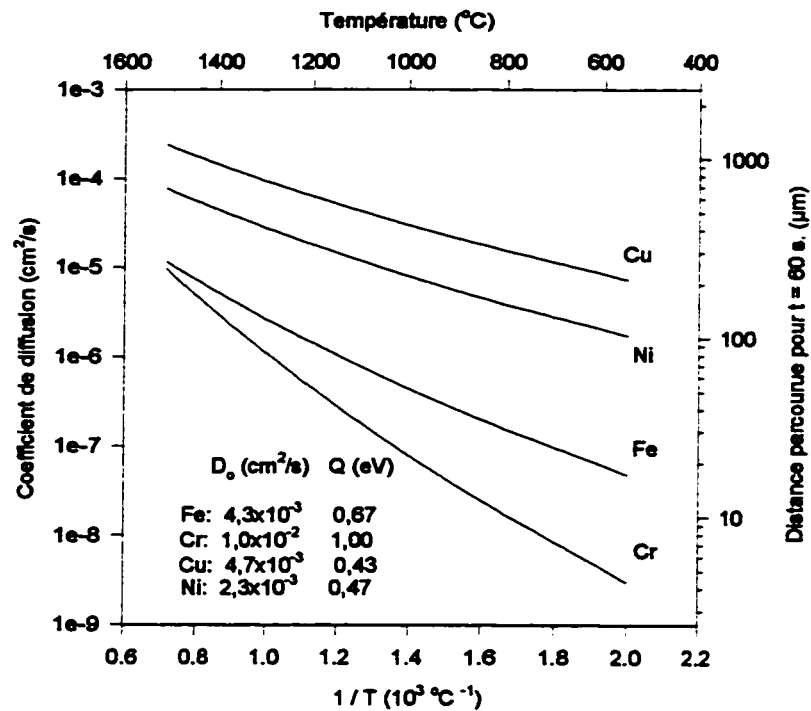
$$D = D_0 \exp(-Q/kT)$$

où  $Q$  est l'énergie d'activation reliée à la hauteur de barrière et  $D_0$  la constante de diffusion.

Activé thermiquement, le déplacement d'une impureté s'effectue par saut au dessus de la barrière de potentiel entre deux sites. Étant donné que l'on retrouve peu de défauts dans le volume du silicium, la diffusion des impuretés s'effectue selon un mécanisme de diffusion interstitiel [30]. L'énergie d'activation,  $Q$ , pour une diffusion interstitielle des impuretés métalliques est de l'ordre de 0,4 à 1,0 eV. Les coefficients de diffusion pour le fer, le chrome, le cuivre et le nickel sont donnés en fonction de la température dans la figure 2.2 [30]. La distance parcourue de ces impuretés dans le silicium est calculée pour une intervalle d'une minute en utilisant  $d = \sqrt{Dt}$ . Cette distance est également donnée dans la figure 2.2. Le coefficient de diffusion des métaux de transition 3d près de la température de fusion est donc de l'ordre de  $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ . Conséquemment, une faible quantité de contamination métallique ponctuelle dans le volume peut diffuser rapidement dans la pastille entière. Enfin, à la température de la pièce, les coefficients de diffusion des métaux 3d ne sont pas nuls, résultant en une migration locale des impuretés métalliques. Par exemple, le fer possède un coefficient de diffusion de l'ordre de  $10^{-15} \text{ cm}^2/\text{s}$  à la température de la pièce [30]. Ces impuretés peuvent donc former des complexes avec d'autres types d'impuretés présentes dans le silicium.

### **Solubilité**

Les métaux de transition 3d sont caractérisés par une solubilité élevée à haute température, qui diminue de façon exponentielle avec un abaissement de la température.



**Figure 2.2:** Dépendance du coefficient de diffusion ( $D$ ) en fonction de la température pour certains métaux lourds. Les constantes de diffusion ( $D_0$ ) et les énergies d'activation ( $Q$ ) sont également données.

Pour des températures de fabrication, la solubilité est de l'ordre d'une partie par million, et à la température de la pièce la solubilité est de l'ordre de partie par quadrillion seulement. Par exemple la concentration maximale du cuivre à  $1100^\circ\text{C}$  est de  $9 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , tandis qu'à  $500^\circ\text{C}$ , la concentration maximale est de  $1 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$  [5]. Les concentrations maximales pour le nickel sont semblables à celles du cuivre, tandis que celles pour le fer et le chrome sont environ deux à trois ordres de grandeur plus faibles [5]. Le refroidissement rapide du silicium entraîne généralement une supersaturation, et par conséquent une précipitation des impuretés métalliques. Le degré de précipitation dépend de la solubilité et du

coefficient de diffusion de l'impureté métallique, en plus du temps disponible pour la formation des complexes métal-siliciure avant que la température minimale de réaction soit atteinte.

Les contaminants métalliques de la sous-couche 3d se divisent principalement en deux parties. D'une part, certaines impuretés métalliques, caractérisées par une constante de diffusion et une solubilité très élevées comme celles du cuivre et du nickel, s'agglomèrent fortement lors d'un abaissement rapide de la température et forment des précipités de type métal-siliciure [5]. La précipitation de ces impuretés métalliques s'effectue soit dans le volume du silicium, soit près de la surface. Les précipités situés dans les régions actives du silicium diminuent considérablement le taux de rendement des circuits intégrés en affectant les propriétés des couches minces diélectriques et des jonctions p-n.

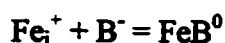
D'autres impuretés métalliques telles que le fer et le chrome, ayant des constantes de diffusion et des solubilités plus faibles que celles décrites précédemment, précipitent faiblement dans le silicium lors d'un abaissement rapide de la température. Ces impuretés sont présentes sous forme dissoutes et occupent des sites interstitiels dans le volume du silicium [5]. Les impuretés dissoutes agissent comme centres de recombinaison et réduisent le temps de vie des porteurs minoritaires en plus d'augmenter le courant de fuite dans les jonctions p-n.

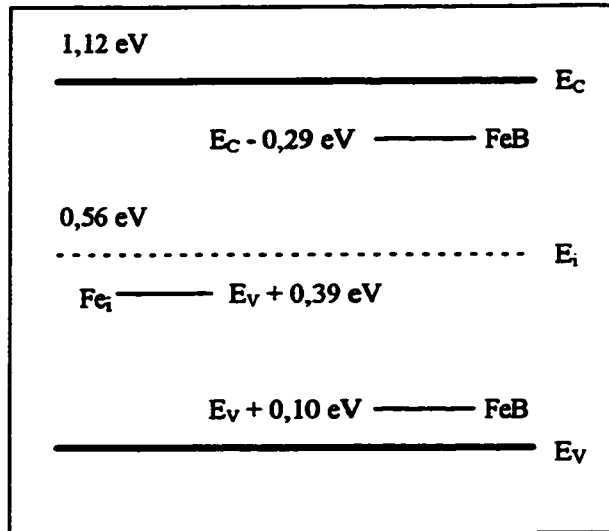
### 2.2.2. Propriété du fer interstitiel dans le silicium

Le fer précipite faiblement dans le silicium lors d'une baisse rapide de la température. Le taux de précipitation dépendra des conditions du procédé durant la fabrication. Lors d'un cycle de refroidissement, on retrouve en général de 0,1 % à 1 % de fer sous forme de précipité  $\text{FeSi}_2$  [9]. Le fer occupe donc principalement des sites interstitiels dans le silicium. Dans un silicium de type n, le fer se retrouve sous la forme  $\text{Fe}_i^0$  (interstitiel et de charge neutre), tandis que pour un silicium de type p on retrouve le fer principalement sous la forme  $\text{Fe}_i^+$  (interstitiel et de charge positive). Dans les Si-n et Si-p, le fer crée un niveau de type donneur à une énergie de 0,39 eV au dessus de la bande de valence [30-32]. Les niveaux d'énergie associés aux états du fer dans le silicium de type p sont donnés dans la figure 2.3.

Le fer peut réagir de façon électrostatique à la température de la pièce pour former un complexe avec une impureté ou un dopant de type accepteur. Pour une pastille de type p, le fer peut donc se paier avec des dopants tels que le bore, le lithium, l'aluminium, le gallium, ou l'indium [31, 32].

Pour des pastilles de silicium dopé au bore à la température de la pièce, le fer se lie au bore selon:





**Figure 2.3:** Niveaux d'énergie du fer interstitiel et des complexes fer-bore dans le silicium de type p.

Lorsque la concentration de bore est plus élevée que la concentration de fer, le fer est complètement païré au bore. Le complexe  $\text{FeB}^0$  forme un niveau de type donneur à une énergie  $E_V + 0,10$  eV et un niveau de type accepteur à  $E_C - 0,29$  eV (figure 2.3) [33-35].

Le complexe FeB est faiblement lié (énergie de liaison d'environ 0,52 eV [36]) et il peut être dissocié à haute température. Une étape thermique à 200 °C de deux minutes est suffisante pour dissocier plus de 90 % des paires FeB [36, 37]. Un refroidissement rapide à la température de la pièce minimise la reformation des paires, étant donné que la formation des complexes fer-bore est limitée par la diffusion du fer dans le silicium. Pour une température ambiante, la constante de temps du processus de formation des paires est

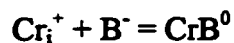


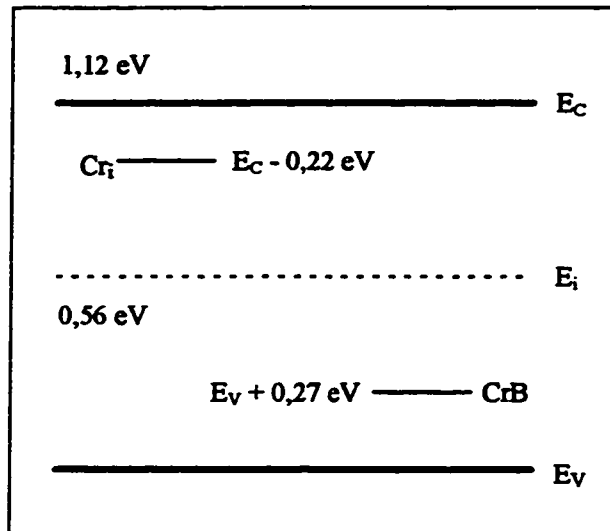
d'environ 24 heures, dépendant de la concentration de bore dans le silicium, de la température et de la procédure de dissociation [36].

Il est aussi possible de dissocier les paires fer-bore optiquement à la température de la pièce [12, 38]. Cette méthode est spécifique à la dissociation des complexes FeB car elle n'influence aucunement les autres paires possibles du fer avec des impuretés de type accepteur.

### 2.2.3 Propriété du chrome interstitiel dans le silicium

Les propriétés du chrome dans le silicium sont semblables à celles du fer. Le chrome précipite aussi faiblement que le fer dans le silicium, lors d'une baisse de température rapide, sous la forme de  $\text{CrSi}_x$  (métal-siliciure). Le chrome occupe principalement des sites interstitiels de type  $\text{Cr}_i^0$  et  $\text{Cr}_i^+$  dans le silicium de type p à une énergie de  $E_c - 0,22$  eV (figure 2.4) [30, 39]. Tout comme le fer, le chrome peut réagir de façon électrostatique pour former des complexes avec des impuretés ou des dopants de type accepteur. Pour des pastilles de silicium dopé au bore, le chrome s'associe au bore à la température de la pièce pour former un donneur à une énergie de  $E_v + 0,27$  eV [30, 39]:





**Figure 2.4:** Niveaux d'énergie du chrome interstitiel et des complexes chrome-bore dans le silicium de type n.

La dissociation thermique du chrome des paires  $\text{CrB}$  est effectuée à  $210^\circ\text{C}$  pour une durée de 10 minutes suivie d'un refroidissement rapide [39]. Les paires  $\text{CrB}$  peuvent être également dissociées optiquement à des températures au dessus de  $60^\circ\text{C}$  [12].

### 2.3. Observation de la contamination métallique

L'observation de la contamination métallique peut s'effectuer sur la surface ou dans le volume du silicium. Étant donné que les concentrations à contrôler dans l'industrie micro-électronique sont très faibles ( $10^9$  à  $10^{13} \text{ cm}^{-3}$ ), peu de techniques peuvent être utilisées pour observer la contamination métallique introduite lors du procédé de fabrication.

Dans le volume du silicium, la contamination métallique peut se retrouver soit sous forme de précipité de type métal-siliciure ou sous forme dissoute. Certaines techniques comme le SIMS (Secondary Ion Mass Spectroscopy) mesurent directement la concentration des métaux qui sont précipités dans le silicium. La sensibilité de ces techniques n'est généralement pas suffisante; elle est par exemple de l'ordre de  $10^{14} \text{ cm}^{-3}$  pour le SIMS. Ces techniques ne peuvent donc pas être utilisées pour observer la contamination métallique introduite dans l'industrie micro-électronique.

Les principales techniques qui peuvent mesurer de faibles concentrations de contamination métallique sont résumées dans le tableau 2.2. Une information quantitative sur la contamination métallique dans le volume peut être obtenue en mesurant les longueurs de diffusion; les impuretés métalliques dissoutes dans le volume réduisent la longueur de diffusion et le temps de vie des porteurs minoritaires. Les longueurs de diffusion peuvent être obtenues en mesurant le potentiel photovoltaïque de surface (SPV) ou en mesurant le photocourant (ELYMAT). Ces techniques seront décrites à la section 2.3.1 Une mesure de la concentration de fer dans le volume du silicium peut également être obtenue à l'aide de la technique SPV (section 2.3.2).

Sur la surface du silicium, la contamination métallique est généralement introduite sous forme de films ou de particules (tableau 1.1). Certaines techniques d'observation de la contamination en surface permettent d'identifier la composition chimique des impuretés

métalliques, et de mesurer leurs concentrations. Les techniques TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence) et AAS (Atomic Absorption Spectroscopy) seront décrites à la section 2.3.3 étant donné que ce sont les techniques de surfaces les plus utilisées de façon générale.

D'autres techniques d'observation de la contamination sont limitées à la mesure du nombre des particules seulement. L'une de ces techniques utilise la diffraction de la lumière pour mesurer le nombre et le diamètre des particules sur la surface polie du silicium. Les appareils utilisant cette technique sont identifiés comme étant des compteurs de particules. Les techniques d'observation des particules ne sont cependant pas prévues pour observer la contamination métallique et elles ne peuvent pas être utilisées pour mesurer la concentration des impuretés métalliques en surface. Néanmoins, le fonctionnement des compteurs de particules sera décrit à la section 2.3.4 étant donné que nous utiliserons une telle technique lors de cette expérience pour établir un lien entre les particules transférées sur la surface et la contamination métallique introduite dans le volume lors du procédé de fabrication. Les compteurs de particules ne sont pas inclus dans le tableau 2.2. car aucune information quantitative ne peut être obtenue sur la contamination métallique à l'aide de ces appareils.

**Tableau 2.2:** Techniques d'observation de la contamination métallique

<i>Techniques</i>	<i>Surface/Volume</i>	<i>Sensibilité</i>	<i>Identification chimique</i>
SPV (Surface PhotoVoltage)	Volume	$10^8 \text{ cm}^{-3}$	Fer seulement
ELYMAT (Electrolytic Metal Tracer)	Volume	$10^8 \text{ cm}^{-3}$	Oui avec ILS*
AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)	Surface	$10^9 \text{ cm}^{-2}$	Oui
TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence)	Surface	$10^{10} \text{ cm}^{-2}$	Oui

\*ILS = Injection Level Spectroscopy

La sensibilité des techniques d'observation de la contamination métallique est donnée par la concentration limite détectable sur la surface ( $\text{cm}^{-2}$ ) ou dans le volume ( $\text{cm}^{-3}$ ) du silicium. La relation entre la concentration de surface et la concentration volumique est obtenue en divisant la concentration de surface par l'épaisseur de la pastille de silicium. Pour une pastille de 6 pouces (épaisseur de 675  $\mu\text{m}$ ), la concentration volumique en  $\text{cm}^{-3}$  est obtenue en multipliant par environ 15 fois la concentration de surface en  $\text{cm}^{-2}$ .

### 2.3.1. Mesure des longueurs de diffusion

#### Potentiel photovoltaïque de surface (SPV)

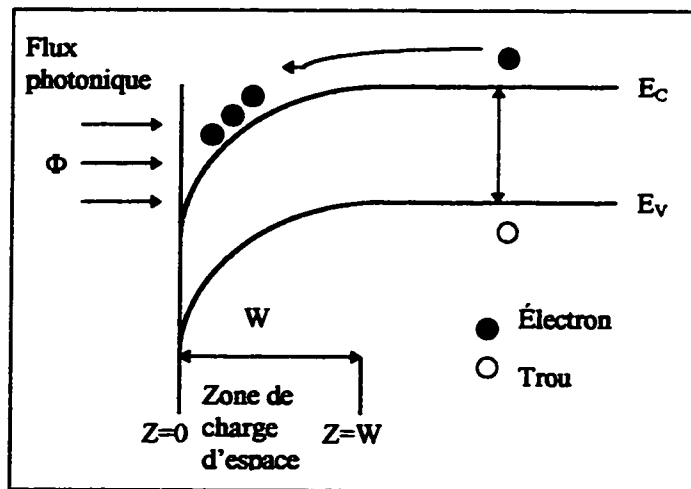
La technique SPV (Surface PhotoVoltage) permet une mesure directe et sans contact de la longueur de diffusion et du temps de vie des porteurs minoritaires [8, 40-44]. Une information quantitative sur la contamination métallique dans le volume du silicium peut

être obtenue par cette méthode étant donné que les impuretés métalliques affectent fortement la longueur de diffusion des porteurs minoritaires. La technique SPV est basée sur la mesure du changement du potentiel photovoltaïque de surface causé par l'illumination du silicium. Des paires électron-trou sont générées dans le volume par une source monochromatique de longueur d'onde supérieure à la bande interdite du silicium. La profondeur de pénétration de la lumière est  $\alpha^{-1}$ , où  $\alpha$  est le coefficient d'absorption, qui dépend de la longueur d'onde. Un potentiel photovoltaïque est créé par la diffusion des porteurs minoritaires à la surface. La longueur de diffusion des porteurs minoritaires est obtenue finalement à l'aide d'une relation linéaire entre le potentiel photovoltaïque et la profondeur de pénétration de la lumière.

La technique SPV a été introduite pour la première fois par Goodman en 1961 [40]. La méthode originale utilisait un potentiel photovoltaïque de surface constant pour calculer la longueur de diffusion. Une méthode plus efficace basée sur un flux de photons constant fut développée récemment par Lagowski [8]. Cette nouvelle méthode élimine les différentes sources d'erreurs introduites lors de la mesure du flux photonique pour différentes longueurs d'onde. La technique SPV à flux photonique constant permet une reproductibilité à l'intérieur de 3% de la mesure de la longueur de diffusion [8].

Un faible flux de photons est utilisé pour illuminer la pastille afin de ne pas modifier les procédés de recombinaison dans le volume et à la surface du silicium. De plus, un faible

flux génère peu de paires électron-trou ( $10^7 \text{ cm}^{-3}$ ) et ne crée qu'un faible changement de potentiel photovoltaïque à la surface, proportionnel au flux de photons. Dans des conditions de faible injection, les porteurs minoritaires sont les seuls à participer aux propriétés de transport. La figure 2.5 représente la génération de paires électrons-trou dans le silicium de type p.



**Figure 2.5:** Génération de paires électron-trou dans le silicium de type p.

Pour une pastille de type p, la concentration de porteurs minoritaires en excès est obtenue par la solution de l'équation de continuité en régime permanent dans le volume ( $z \geq W$ ).

$$D \frac{d^2 \Delta n(z)}{dz^2} - \frac{\Delta n(z)}{\tau} + \Phi(1-R)\eta\alpha e^{-\alpha z} = 0 \quad (2.1)$$

Le deuxième terme de l'équation 2.1 représente le taux de recombinaison des électrons dans le volume, et le troisième terme représente la génération optique des paires électron-trou. Les paramètres sont définis comme suit:  $\Phi$  est le flux photonique;  $z$  est la distance de génération des paires par rapport à la surface;  $\Delta n(z)$  est la densité d'électrons en excès à  $z$ ;  $\alpha$  et  $R$  sont respectivement les coefficients d'absorption et de réflexion de la surface;  $\eta$  est l'efficacité quantique pour la création de paires;  $D$  est la constante de diffusion des électrons et finalement  $\tau$  est le temps de vie des électrons.

L'équation 2.1 est solutionnée à l'aide de deux conditions frontières. Pour la première condition on suppose que la pastille de silicium est suffisamment épaisse pour que la surface non illuminée à  $z \rightarrow \infty$  ne soit pas perturbée par la lumière incidente. Nous obtenons donc que:

$$\Delta n(\infty) = 0 \quad (2.2)$$

La seconde condition est obtenue en supposant une jonction abrupte. Pour une telle jonction, le champ électrique dans la zone de charge d'espace diminue de façon linéaire de  $z = 0$  à  $z = W$  et est nul pour  $z > W$ . La continuité du flux d'électrons dans les deux régions à  $z = W$  nous donne la condition suivante:

$$\lim_{\delta \rightarrow 0} D \frac{d\Delta n(z)}{dz} \Big|_{z=W+\delta} = \lim_{\delta \rightarrow 0} S \Delta n(W - \delta) \quad (2.3)$$

où  $S$  est la vitesse de recombinaison de surface et  $\delta$  est positif.



La solution de l'équation 2.1 est obtenue en utilisant ces deux conditions frontières (équations 2.2 et 2.3):

$$\Delta n(z) = \frac{\Phi(1-R)\eta\alpha\tau}{\alpha^2 L^2 - 1} \left\{ \left[ \frac{S + \alpha D}{S + D/L} \right] e^{-\alpha W} e^{-(z-W)/L} - e^{-\alpha z} \right\}; \text{ pour } z \geq W \quad (2.4)$$

où  $L$  est la longueur de diffusion des porteurs minoritaires.

Pour  $z = W$ , et pour les cas limites où  $\alpha W \ll 1$  et  $W \ll L$  nous obtenons avec

$$\Phi_{\text{eff}} = \Phi(1-R)\eta$$

$$\Delta n(W) = \Phi_{\text{eff}} \frac{\alpha L}{(1 + \alpha L)} \frac{1}{(S + D/L)}; \text{ pour } L < d/2 \quad (2.5)$$

Cette équation n'est valide que pour des longueurs de diffusion plus faibles que la moitié de l'épaisseur  $d$  de la pastille de silicium.

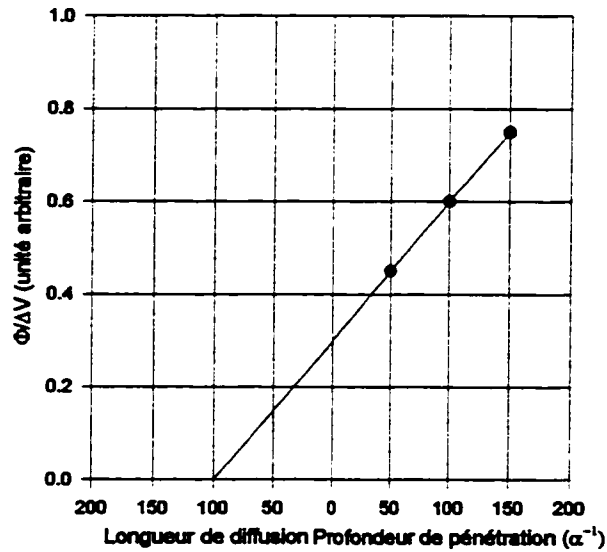
À faible injection le potentiel photovoltaïque de surface,  $\Delta V$ , est inférieur à 1 mV. Pour une telle situation, il y a une relation linéaire entre le potentiel photovoltaïque à la surface et la densité d'électrons en excès:  $\Delta V = \text{cte} \cdot \Delta n$ .

L'équation SPV standard ( $L < d/2$ ) est donc:

$$\frac{\Phi_{\text{eff}}}{\Delta V} = \text{cte} \cdot (S + D/L)(1 + 1/\alpha L) \quad (2.6)$$

La régression linéaire  $\Phi_{\text{eff}}/\Delta V$  vs  $\alpha^{-1}$  est donnée dans la figure 2.6. La valeur interceptant l'axe x est tout simplement la longueur de diffusion:

$$L = |z_{\text{int}}|, \text{ où } z_{\text{int}} \text{ correspond à } \Phi_{\text{eff}}/\Delta V = 0.$$



**Figure 2.6:** Régression linéaire obtenue lors de la mesure SPV

Lorsque les longueurs de diffusion sont de l'ordre, ou plus élevées que l'épaisseur de la pastille de silicium, l'équation du potentiel photovoltaïque doit être modifiée pour tenir compte de la recombinaison de surface à l'endos de la pastille,  $S_b$  [41].

L'équation SPV améliorée est donnée par:

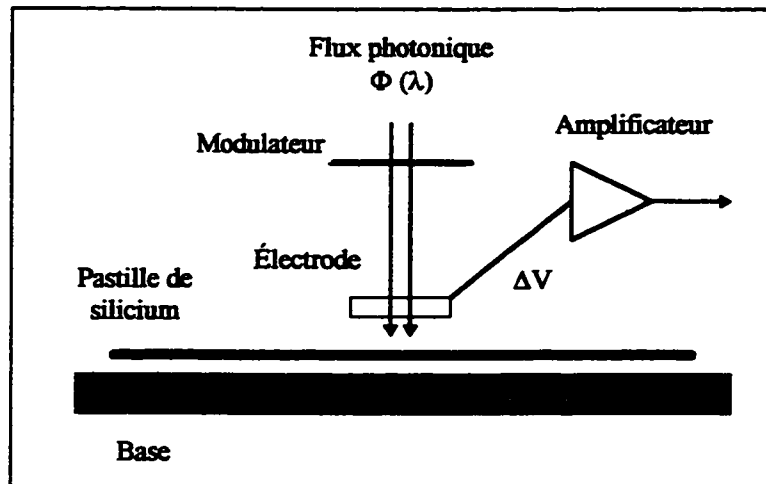
$$\Delta V = cte \cdot \Phi_{\text{eff}} \left[ \frac{1}{1 - z^2 / L^2} (1 - Bz / L) \right] \quad (2.7)$$

où  $B$  dépend de la recombinaison de surface à l'endos selon:

$$B = \left[ \frac{(\nu / S_b) \sinh(T / L) + \cosh(T / L)}{\sinh(T / L) + (\nu / S_b) \cosh(T / L)} \right] \quad (2.8)$$

avec  $\nu = D/L$ ;  $\nu$  étant défini comme la vitesse de diffusion.  $T$  est l'épaisseur de la pastille.

Lors de cette expérience, un système commercial est utilisé. La station SDI (Semiconductor Diagnostics Inc.) utilise la technique SPV basée sur un flux constant de photons pour mesurer les longueurs de diffusion dans le volume du silicium. Le montage schématique de la génération et de la mesure du potentiel photovoltaïque de surface de cette station est donné dans la figure 2.7.



**Figure 2.7:** Montage schématique de la génération et de la mesure du potentiel photovoltaïque de surface de la station SDI

Les porteurs minoritaires sont générés à différentes profondeurs dans le volume du silicium par la station SDI à l'aide d'une lampe halogène et de sept filtres optiques. Les longueurs d'onde et les profondeurs de pénétration caractéristiques de ces différents filtres sont données dans le tableau 2.3. Un faible flux photonique,  $\Phi$ , de l'ordre de  $10^{12}$  photons/cm<sup>2</sup>, est utilisé pour ne pas modifier les procédés de recombinaison dans le volume et à la surface du silicium. La concentration de porteurs minoritaires ( $\Delta n$ ) générée est de seulement  $10^7$  cm<sup>-3</sup>; un faible signal SPV ( $\Delta V$ ) d'environ 1 mV est ainsi obtenu. Pour relier la variation du potentiel photovoltaïque de surface à la diffusion des porteurs minoritaires à la surface, le flux photonique incident est pulsé par un modulateur à une fréquence d'environ 500 Hz, créant ainsi un excès pulsé de porteurs minoritaires dans le volume du silicium. La variation AC du potentiel photovoltaïque de surface est mesurée de façon capacitive à l'aide d'une électrode située au dessus de la pastille.

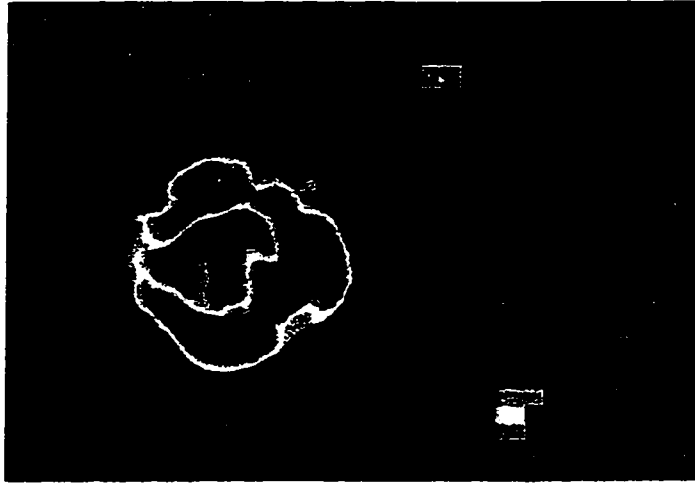
**Tableau 2.3:** Longueurs d'ondes et profondeurs de pénétration dans le silicium caractéristiques des différents filtres optiques.

<i>Filtres</i>	<i>Longueurs d'onde (<math>\mu m</math>)</i>	<i>Profondeurs de pénétration <math>\alpha^{-1}</math> (<math>\mu m</math>)</i>
1	1,004	157,0
2	0,991	121,0
3	0,975	90,9
4	0,950	59,5
5	0,915	38,2
6	0,870	22,7
7	0,800	11,3

La station SDI permet de mesurer la longueur de diffusion à plusieurs endroits sur la pastille de silicium. Ainsi, une carte de haute densité des longueurs de diffusion comprenant plus de mille mesures est obtenue. Une telle carte est montrée en exemple dans la figure 2.8. Les longueurs de diffusion sont distribuées à l'intérieur de onze régions centrées autour de la région qui inclut la longueur de diffusion moyenne. Les valeurs bornant ces régions sont données en micromètres. Chaque point du diagramme de la pastille et les histogrammes associés à chacune des régions ont une couleur caractéristique. La couleur rouge représente les basses longueurs de diffusion tandis que la couleur mauve représente les longueurs de diffusion élevées. La hauteur de ces histogrammes représente le pourcentage de points mesurés ayant une longueur de diffusion à l'intérieur de cette région. Le type de carte est indiqué au-dessus du diagramme de la pastille. Pour la carte des longueurs de diffusion, les valeurs de la longueur de diffusion moyenne, maximale, minimale et l'écart type sont données en micromètres dans la partie centrale droite de la carte. Ces mêmes valeurs sont également données pour le temps de vie des porteurs minoritaires en micro-secondes.

### **Photocourant**

Les longueurs de diffusion et les temps de vie des porteurs minoritaires peuvent aussi être obtenus à l'aide d'une mesure du photocourant causé par l'illumination de la pastille de silicium. La technique ELYMAT (Electrolytic Metal Tracer) utilise un laser à émission



**Figure 2.8:** Exemple d'une carte des longueurs de diffusion obtenue à l'aide de la station SDI.

dans le rouge pour créer des porteurs minoritaires dans le volume du silicium près de la surface illuminée (profondeur de pénétration d'environ  $14\text{ }\mu\text{m}$ ) [45–48]. Lorsque la surface polie est illuminée, les porteurs minoritaires diffusent jusqu'à l'endos de la pastille. La mesure du photocourant à l'endos ( $I_{BPC}$ ) est obtenue à l'aide d'un contact électrolytique. Le contact électrolytique est établi par une immersion des pastilles dans une solution d'acide fluorhydrique (HF), ce qui crée une zone de charge d'espace pour collecter les porteurs minoritaires. De plus, la solution de HF permet d'éviter la recombinaison de surface. Les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires peuvent être facilement calculées à partir du photocourant mesuré à l'endos des pastilles. Une information quantitative sur la contamination métallique dans le volume est ainsi obtenue étant donné que les impuretés métalliques, tel que le fer, se comportent comme des centres

de recombinaison dans le volume du silicium, et par conséquent réduisent les longueurs de diffusion.

Le photocourant peut être également mesuré sur la surface illuminée du silicium ( $I_{FPC}$ ). Ce photocourant est sensible uniquement à la contamination présente dans le volume près de la surface. Ainsi, par exemple, le photocourant  $I_{FPC}$  est réduit par le cuivre et le nickel étant donné qu'ils ont tendance à précipiter à la surface du silicium; ce qui réduit l'aire de la zone de charge d'espace, et par conséquent réduit l'efficacité de collection des porteurs minoritaires.

Une identification chimique des centres de recombinaison peut être obtenue à l'aide d'une mesure du photocourant à l'endos de la pastille ( $I_{BPC}$ ) en fonction du niveau d'injection. Étant donné que la recombinaison des porteurs minoritaires dépend fortement du niveau d'injection, le temps de vie des porteurs minoritaires sera également modifié par le niveau d'injection. Par exemple, pour le fer interstitiel, le ratio  $\tau_H/\tau_L$  est de 17, où  $\tau_H$  et  $\tau_L$  sont respectivement les temps de vie des porteurs minoritaires sous forte et faible injection. D'autres ratios  $\tau_H/\tau_L$  sont donnés dans le tableau 2.4 pour différents centres de recombinaison dans le silicium [46].

**Tableau 2.4:** Ratios des temps de vie des porteurs minoritaires obtenus sous forte et faible injection pour différents centres de recombinaison dans le silicium

<i>Centre de recombinaison</i>	$\tau_H / \tau_L$
FeB	0.03
Fe <sub>i</sub>	17
Ti	23
Au	1
Pt	9
Pd	1.6
Précipités d'oxygène	>100

### 2.3.2. Mesure de la concentration de fer

La concentration de fer peut être déterminée dans les pastilles de type p dopé au bore à l'aide de la technique SPV en mesurant les longueurs de diffusion avant et après la dissociation des paires FeB. Pour de faibles injections, le niveau de type accepteur à  $E_c - 0,29$  eV des paires FeB joue un rôle mineur dans la recombinaison des porteurs minoritaires [35]. Le niveau de type donneur à  $E_v + 0,10$  eV des paires FeB possède une section efficace de capture électronique de  $5 \times 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s, tandis que le fer interstitiel Fe<sub>i</sub><sup>+</sup> possède une section efficace de  $5,5 \times 10^{-7}$  cm<sup>2</sup>/s [37]. Étant donné que le fer interstitiel dans le silicium agit comme un centre de recombinaison dix fois plus efficace que les paires FeB, les longueurs de diffusion sont plus faibles après la dissociation des paires. La



concentration de fer est reliée aux longueurs de diffusion avant et après dissociation selon la relation suivante [37]:

$$[Fe] = C(1/L_{\text{après}}^2 - 1/L_{\text{avant}}^2) \quad (2.9)$$

où  $L_{\text{avant}}$  et  $L_{\text{après}}$  sont respectivement les longueurs de diffusion avant et après dissociation.

La constante C est donné par [37]:

$$C = \frac{D_n/f}{C_n(Fe_i) - \frac{C_n(FeB)}{\exp\left[(E_F - 0,1eV)/k_B T\right]}} \quad (2.10)$$

où  $D_n = 37 \text{ cm}^2/\text{s}$  est le coefficient de diffusion électronique à la température de la pièce;  $f = 0,7$  est un facteur pour compenser la dissociation incomplète des paires FeB;  $C_n(\text{Fe})$  et  $C_n(\text{FeB})$  sont respectivement les sections de capture électronique du fer interstitiel et des paires fer-bore.

En substituant les valeurs numériques, on obtient la formule pour déterminer la concentration de fer dans le silicium:

$$[Fe] = 1,1 \times 10^{16} (1/L_{\text{après}}^2 - 1/L_{\text{avant}}^2) \quad (2.11)$$

où  $[Fe]$  est en  $\text{cm}^{-3}$  et  $L$  est en  $\mu\text{m}$ .

L'équation précédente est valide uniquement lorsque le fer interstitiel est la seule impureté métallique qui se dissocie du bore à des températures de l'ordre de 200 °C. En effet, le

chrome se dissocie du bore à une température équivalente, ce qui influence la valeur de la longueur de diffusion mesurée après la dissociation thermique. Dans la majorité des cas l'équation 2.11 est valide étant donné que le chrome est beaucoup moins abondant que le fer dans les lignes de fabrication. Une mesure exacte de la concentration de fer peut être effectuée lorsque le fer est dissocié optiquement, étant donné qu'il est la seule impureté métallique à se dissocier sous forte illumination à la température de la pièce. Lorsque le fer est le seul centre de recombinaison, le rapport des longueurs de diffusion avant et après dissociation semble être constant [37]:

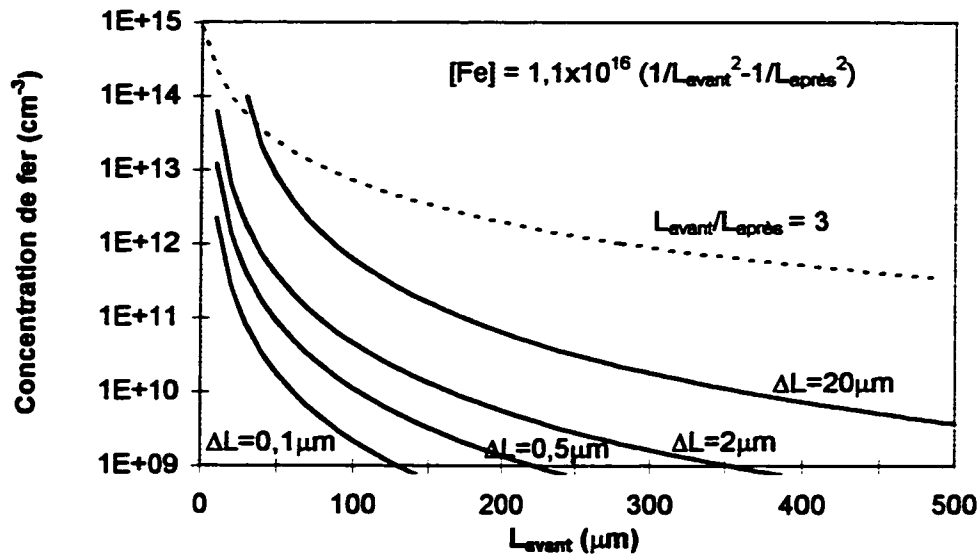
$$L_{\text{avant}} / L_{\text{après}} \sim 3$$

Par substitution dans l'équation 2.11, nous obtenons une relation entre la concentration de fer et la longueur de diffusion avant dissociation. La courbe obtenue est donnée en pointillé dans la figure 2.9. Nous remarquons que pour de faibles longueurs de diffusion avant dissociation ( $< 50 \mu\text{m}$ ), il est difficile de mesurer exactement la concentration de fer. Une faible variation de  $L_{\text{avant}}$  correspond à une variation importante pour la concentration de fer.

L'incertitude sur la mesure de la concentration de fer est d'autant plus élevée lorsque d'autres types de centres de recombinaison, tels que des précipités d'oxygène, réduisent considérablement les longueurs de diffusion. Pour illustrer cette situation, la concentration de fer est également donnée dans la figure 2.9 en fonction de la longueur de diffusion

initiale ( $L_{\text{avant}}$ ) et en fonction de la différence entre la longueur de diffusion initiale et la longueur de diffusion après la séparation des paires FeB ( $\Delta L$ ). Lorsque le fer n'est pas le centre de recombinaison dominant, les valeurs de  $L$  et  $\Delta L$  sont généralement très faibles. Nous remarquons que dans cette situation ( $L < 100 \mu\text{m}$  et  $\Delta L < 0,5$ ), une faible variation de  $L_{\text{avant}}$  correspond à une variation importante de la concentration de fer. De plus, pour des longueurs de diffusion initiales élevées, les concentrations de fer à mesurer sont à la limite de détection de la technique SPV qui est de l'ordre de  $10^9 \text{ cm}^{-3}$  [37].

La mesure des concentrations de fer peut-être effectuée optiquement à l'aide de la station SDI. L'illumination des pastilles par une lampe halogène possédant une puissance de  $20 \text{ watt/cm}^2$  sur une durée de 3 à 10 secondes est suffisante pour dissocier 90% des complexes fer-bore dans le silicium. L'activation optique effectuée à l'aide de la station SDI est par contre limitée à seulement 9 points sur la pastille de silicium. Une activation thermique externe à  $200^\circ\text{C}$  doit être effectuée afin d'obtenir une carte des concentrations de fer. Les concentration de fer sont représentées par des cartes de la même façon que les longueurs de diffusion (figure 2.8) excepté que les valeurs bornant les onze régions seront données en  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . La couleur rouge représentera cette fois-ci les basses concentrations de fer (plutôt que les basses longueurs de diffusion) tandis que la couleur mauve représente les concentrations élevées de fer.



**Figure 2.9:** Concentration de fer en fonction de  $L_{\text{avant}}$  pour  $L_{\text{avant}} / L_{\text{après}} \sim 3$  (ligne pointillée) et pour différentes valeurs de  $\Delta L = L_{\text{avant}} - L_{\text{après}}$  (lignes continues).

### 2.3.3. Autres techniques

#### TXRF (Total Reflection X-Ray Fluorescence)

Dans la technique TXRF, des rayons X primaires incidents à angle rasant sur la surface du silicium sont utilisés pour éjecter les électrons des orbitales atomiques de haute énergie.

Des rayons X caractéristiques sont par la suite émis lorsque les orbitales vacantes sont comblées par des électrons d'énergie supérieure. L'énergie de ces rayons X

caractéristiques permet d'identifier la composition chimique des impuretés, tandis que

leurs intensités permettent de mesurer la concentration des impuretés. Le faisceau de

rayons X primaires, qui est incident à un angle rasant, est totalement réfléchi par la surface

du silicium. Pour une telle géométrie, la profondeur de pénétration des rayons X primaires est seulement d'environ 3 nm. Par conséquent, la technique TXRF permet d'analyser uniquement les impuretés de surface. La limite de détection de cette technique pour les métaux est autour de  $10^{10}$  atomes/cm<sup>2</sup> en surface, ce qui correspond à environ  $2 \times 10^{11}$  atomes/cm<sup>3</sup> en volume [49]. La méthode de décomposition en phase vapeur (vapor phase decomposition ou VPD) peut-être utilisée préalablement à l'analyse TXRF pour augmenter la limite de détection d'un ordre de grandeur [50].

### **AAS (Atomic Absorption Spectroscopy)**

La concentration d'un élément donné peut être obtenue à l'aide de la technique AAS en mesurant le degré d'absorption de cet élément. L'impureté est d'abord collectée de la surface du silicium pour être ensuite atomisée à l'aide d'une flamme ou d'un four en graphite (GF AAS ou Graphite AAS) [51]. Les atomes libres sont alors soumis à une source de radiation monochromatique. Lors de l'irradiation, les électrons des orbitales de faibles énergies sont excités à des orbitales d'énergies supérieures, ce qui réduit l'intensité du faisceau incident. La source de radiation doit être choisie en fonction de l'élément à caractériser de façon à ce que la fréquence de la source corresponde à celle au centre de la ligne d'absorption de l'élément. Afin d'obtenir une source de radiation monochromatique, une lampe à cathode creuse, composée de l'élément à doser, est généralement utilisée. Lorsque la méthode de décomposition en phase vapeur (VPD) est utilisée pour collecter

les impuretés de la surface du silicium, la limite de détection de la technique AAS est autour de  $10^9$  atomes/cm<sup>2</sup> en surface pour les métaux, ce qui correspond à environ  $2 \times 10^{10}$  atomes/cm<sup>3</sup> en volume [52].

#### **2.3.4. Technique de la diffraction de la lumière pour compter le nombre de particules.**

La plupart des compteurs de particules peuvent détecter rapidement des particules de l'ordre sous-micronique sur des pastilles vierges. Ils sont utilisés principalement pour quantifier le nombre et la dimension des particules sur la totalité de la surface polie du silicium.

Le fonctionnement de ces appareils est basé sur la diffraction de la lumière produite par un laser incident sur la surface polie du silicium à angle normal ou rasant. La lumière est diffractée seulement par les défauts, tels que des particules, présents sur la surface. La lumière diffractée est ensuite collectée soit par un système optique ou un CCD [53]. Chaque pic de diffraction correspond à une particule. Par conséquent, le nombre de particules sur la surface du silicium peut être facilement déterminé. L'intensité de la lumière diffractée dépend de plusieurs facteurs tels que la dimension, la forme et la composition chimique des particules, en plus des propriétés optiques du substrat [54]. L'évaluation de la dimension des particules est donc très complexe. En général, les

compteurs de particules vont calculer simplement la section efficace de diffraction, définie comme étant le rapport de puissance diffractée par la particule ( $W$ ) sur la densité de puissance incidente sur la pastille ( $W/cm^2$ ). Certains appareils vont plutôt calculer une dimension équivalente en terme de particules sphériques de polystyrène (PSL) en comparant la section efficace de diffraction mesurée avec celle caractéristique aux particules PSL. L'interprétation de ces dimensions pour d'autres types de particules doit être effectuée en conséquence. Il est par exemple difficile de comparer en terme de dimensions équivalentes des particules ayant des caractéristiques différentes. De plus, les compteurs de particules ne peuvent distinguer un défaut tel qu'un endommagement local du silicium. D'autres techniques, comme un microscope optique, doivent être utilisées pour compléter l'information obtenue.

Deux de ces compteurs de particules seront utilisés lors de cette expérience pour observer les particules. Le modèle Surfscan 4500 de la compagnie SURFSCAN est utilisé à Nortel (Ottawa) tandis que le modèle SAS3600 de la compagnie PMS est utilisé à l'École Polytechnique (Montréal).

### **SURFSCAN**

L'appareil Surfscan 4500 utilise un laser de longueur d'onde de  $0,6328 \mu m$  incident à angle normal. De plus, le système de collection optique possède un angle de collection de

$\pi$  radians sur  $2\pi$ , ce qui permet de mesurer la section efficace de diffraction. Afin d'obtenir une idée de la dimension des particules observées, les sections efficaces de diffraction mesurées par le Surfscan 4500 sont données en fonction de la dimension des particules sphériques de polystyrène (PSL) dans le tableau 2.5 [55].

**Tableau 2.5:** Sections efficaces de diffraction mesurées à l'aide du Surfscan 4500 pour des particules sphériques de polystyrène (PSL) de dimensions données.

<i>Diamètres des sphères PSL (<math>\mu\text{m}</math>)</i>	<i>Sections efficaces de diffraction (<math>\mu\text{m}^2</math>)</i>
0,212	0,012
0,305	0,09
0,364	0,20
0,500	0,56
1,091	0,93
2,02	1,99
4,00	4,28

### PMS

L'appareil SAS3600 utilise deux lasers hélium-néon de longueurs d'ondes 543 nm. et 632 nm. et de polarisations différentes, soit S et P, pour mesurer les cartes de particules. La lumière diffractée par les particules est convertie en différence de tension. Les particules sont classées selon leurs dimensions équivalentes en terme de particules sphériques de polystyrène. L'utilisation de deux lasers ayant des polarisations différentes permet de détecter des particules de dimensions aussi faibles que  $0,1 \mu\text{m}$  [56].



## CHAPITRE 3

### LE NETTOYAGE EN MICRO-ÉLECTRONIQUE

L'obtention de surfaces propres est essentielle pour la fabrication des circuits intégrés sur le silicium [57, 58]. Le nettoyage des pastilles est une étape très importante du procédé de fabrication, tout en sachant qu'il est impossible d'éliminer complètement les sources de contamination. Une technologie de 0,5  $\mu\text{m}$  nécessite approximativement trois cent étapes de nettoyage [59]. Les différents procédés de nettoyage dans l'industrie micro-électronique doivent néanmoins faire face à plusieurs limites concernant leur efficacité, de même que leur facilité et sécurité d'utilisation. Les procédés de nettoyage basés sur des solutions de peroxyde d'hydrogène sont présentement pratiquement les seuls à être utilisés dans l'industrie [58, 60]. Mais la réduction des dimensions et l'augmentation de la complexité des circuits intégrés imposent de nouvelles règles. Par exemple, dans la prochaine décennie, les procédés de nettoyage devront être compatibles avec les modules intégrés. L'ensemble des principales restrictions actuelles affectant les différents procédés de nettoyage en micro-électronique, sont résumées dans le tableau 3.1 (adapté de W. Kern [1]).

**Tableau 3.1: Restrictions des procédés de nettoyage en micro-électronique.**

<i>Restrictions</i>	<i>Description</i>
1.	Enlèvement de tous les types de contaminants (particules, métalliques, organiques)
2.	Aucune addition de contaminants lors du nettoyage
3.	Aucune gravure du silicium et de l'oxyde de silicium
4.	Procédé rapide, simple, et économique
5.	Procédé écologique et dépourvu de produits réactifs toxiques
6.	Procédé sans danger pour l'utilisateur
7.	Procédé compatible avec les modules intégrés

Différentes techniques de nettoyage ont été développées dernièrement pour satisfaire l'ensemble de ces exigences. L'enlèvement de tous les types de contaminants n'est pas toujours nécessaire (restriction #1), ou peut-être obtenu à l'aide de plusieurs techniques de nettoyage. En effet, certaines techniques ont été développées pour n'enlever que la contamination organique, tandis que d'autres techniques ne sont utilisées que pour l'enlèvement des particules ou de la contamination métallique. Par contre, ces techniques spécifiques à l'enlèvement d'un seul type de contaminant ne doivent introduire aucun autre type de contamination lors du nettoyage (restriction #2). De plus, une étape de nettoyage peut-être constituée d'une série de plusieurs nettoyages spécifiques afin d'obtenir l'enlèvement de tous les types de contaminants. Néanmoins l'utilisation d'une seule technique de nettoyage, pouvant enlever les particules en plus de la contamination organique et métallique, est beaucoup plus avantageuse (restrictions #4).

Les procédés de nettoyage peuvent être divisés en deux catégories, soit les nettoyages en milieu liquide et les nettoyages à sec. Les nettoyages basés sur des solutions de peroxyde d'hydrogène, qui s'adressent aux trois types de contamination, par particules, organique et métallique, seront décrits en détail dans la section 3.1. Nous y verrons en plus certaines méthodes alternatives de nettoyage en milieu liquide de la contamination métallique. Pour les nettoyages à sec, nous nous limiterons principalement aux techniques d'enlèvement de la contamination métallique. Ces techniques seront décrites dans la section 3.2. La technique de nettoyage par laser sera finalement présentée en détail dans la section 3.3.

### **3.1. Nettoyage conventionnel en milieu liquide**

#### **3.1.1. Nettoyage RCA ``A`` et ``C``**

Le premier procédé de nettoyage pour le silicium et l'oxyde de silicium fut développé en 1961 par RCA, et publié pour la première fois par W. Kern en 1970 [61-63]. Ce procédé est essentiellement basé sur deux étapes d'oxydation et de formation de liaisons complexes à l'aide d'une solution de peroxyde d'hydrogène. Les deux étapes du nettoyage sont respectivement identifiées RCA ``A`` ou SC1 (Standard Cleaning 1) et RCA ``C`` ou SC2 (Standard Cleaning 2), mais l'ensemble du procédé est identifié RCA ``A`` et ``C``.

L'étape de nettoyage SC1 est conçue pour l'enlèvement des particules et de la contamination organique, tandis que l'étape de nettoyage SC2 est conçue uniquement

pour l'enlèvement de la contamination métallique. Étant donné la simplicité et l'efficacité du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` pour l'enlèvement de tous les types de contaminants, cette technique est encore aujourd'hui la plus répandue dans l'industrie [57, 58, 60, 64].

### **Nettoyage SC1**

La première étape du nettoyage utilise un mélange de peroxyde, d'hydroxyde d'ammoniac et d'eau déionisée (APM:  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{DI H}_2\text{O}$ ) tenue à une température de 80 °C. L'hydroxyde d'ammoniac grave lentement la couche mince d'oxyde natif présente sur le silicium. Une re-oxydation de la surface est ensuite effectuée par le peroxyde. La gravure et la formation continue de l'oxyde contribuent à l'enlèvement des particules par «undercutting ». La contamination organique légère et certains métaux tels que le chrome, le cuivre et le nickel, sont aussi enlevés. D'autres impuretés métalliques telles que le fer, le zinc et l'aluminium, peuvent par contre être déposées sur la surface du silicium [14, 65, 66]. Ces impuretés métalliques proviennent essentiellement des solutions chimiques utilisées comme le peroxyde [15, 65].

### **Nettoyage SC2**

La seconde étape du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` est par conséquent conçue pour enlever les impuretés métalliques résiduelles laissées sur la surface après la première étape. Le

nettoyage SC2 utilise un mélange de peroxyde, d'acide chlorhydrique et d'eau déionisée (HPM:  $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{DI H}_2\text{O}$ ) tenue à une température de 80 °C. L'acide chlorhydrique forme dans le peroxyde des ions alcalins solubles et des sels de métaux solubles comme le  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Contrairement au nettoyage SC1, aucun dépôt important d'impuretés métalliques n'est observé [14, 65]. De plus, le nettoyage SC2 laisse une surface protectrice composée d'une couche mince d'oxyde passivé (Passivation hydrated oxide film). Ce nettoyage est par contre sensible au dépôt de particules étant donné l'absence d'effet «undercutting » car, contrairement à l'hydroxyde d'ammoniac, l'acide sulfurique ne grave pas l'oxyde de silicium [14].

### **Rincage et séchage des pastilles**

Les deux étapes du nettoyage RCA "A" et "C" sont suivies d'un rincage à l'eau déionisée. Cette étape peut être critique pour l'introduction de particules et de contaminants métalliques. En effet, le dépôt de certaines impuretés métalliques telles que le cuivre et le calcium, est plus important dans l'eau déionisée que pour l'étape de nettoyage SC1 [65, 66]. L'utilisation d'eau déionisée ultra propre est nécessaire pour éviter une recontamination des pastilles. Le séchage des pastilles à la fin du nettoyage RCA est aussi reconnu comme une étape déterminante pour l'obtention d'une surface exempte de particules ou de tout autre contaminant. L'eau déionisée présente sur la

pastille doit être enlevée par des méthodes physiques comme par tournette ou par jet d'air afin d'éviter une contamination résiduelle [58, 67].

### **Nettoyage RCA ``A`` et ``C`` modifié**

Une étape optionnelle peut-être utilisée entre les nettoyages SC1 et SC2 pour graver l'oxyde chimique formé par le mélange APM. Une solution d'acide fluorhydrique dilué (DHF:  $\text{HF} + \text{DI H}_2\text{O}$ ) permet l'enlèvement des impuretés métalliques contenues dans l'oxyde, comme le fer et le zinc. L'acide fluorhydrique peut par contre augmenter la rugosité de surface en gravant faiblement le silicium. De plus, le HF peut introduire une quantité importante de particules sur la pastille, en plus de certains métaux lourds tels que le cuivre et l'or [14, 68]. Ces métaux, déposés sous forme de particules sur la surface, causent une gravure locale profonde du silicium, reconnue comme étant des MIP (Metal Induced Pitting) [66, 69, 70]. L'utilisation de HF de haute pureté et sans particule est nécessaire afin d'éviter une recontamination après l'étape de nettoyage SC1. De plus, l'acide fluorhydrique transforme la surface hydrophile en surface hydrophobe. Une telle surface est reconnue pour attirer les particules et la contamination organique présentes dans les solutions. L'utilisation d'eau déionisée de haute qualité est donc primordiale lors du nettoyage des pastilles. Afin de différencier le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` du nettoyage contenant cette étape additionnelle, nous l'identifions comme étant le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` modifié.

### 3.1.2. Nettoyage FSI ``B``

Le nettoyage FSI ``B``, typiquement utilisé sur les appareils de la compagnie FSI, est constitué d'un nettoyage préliminaire suivi d'un nettoyage RCA ``A`` et ``C`` conventionnel [57, 58]. Le nettoyage préliminaire, qui est lui-même constitué de deux étapes, augmente l'efficacité du nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Dans une première étape, un mélange de peroxyde et d'acide sulfurique (SPM:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisé afin d'enlever la contamination organique lourde telle que la photorésine. L'enlèvement s'effectue par une oxydation chimique de la contamination organique. Cette étape, généralement identifiée « Caro's acid », enlève également certains métaux, mais est très peu efficace pour enlever les particules. Le nettoyage SPM n'introduit par contre aucune particule et aucune contamination métallique significative sur la surface du silicium [65]. Une seconde étape utilise une solution d'acide fluorhydrique dilué (DHF:  $\text{HF} + \text{DI H}_2\text{O}$ ) pour graver le film d'oxyde chimique formé par le mélange SPM. Tout comme pour le DHF introduit entre les étapes SC1 et SC2 du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` modifié, la gravure de cet oxyde permet l'enlèvement de la contamination présente dans l'oxyde et laisse une surface de silicium passivée par l'hydrogène.

La séquence des différentes étapes et les solutions chimiques utilisées pour chacun des nettoyages sont décrites dans le tableau 3.2. Les solutions utilisées, leurs concentrations et les problèmes rencontrés pour ces nettoyages sont résumés dans le tableau 3.3.

Chacune des étapes utilisant des solutions chimiques lors des nettoyages humides est effectuée pendant 10 minutes, sauf pour les étapes utilisant le DHF qui durent 2 minutes seulement.

**Tableau 3.2:** Séquences des étapes et solutions chimiques utilisées dans les nettoyages conventionnels en milieu liquide.

<i>Nettoyages</i>	<i>Séquences des étapes et solutions chimiques</i>
RCA ``A`` et ``C``	APM + DI H <sub>2</sub> O + HPM + DI H <sub>2</sub> O + séchage
RCA ``A`` et ``C`` modifié	APM + DI H <sub>2</sub> O + DHF + DI H <sub>2</sub> O + HPM + DI H <sub>2</sub> O + séchage
FSI ``B``	SPM + DI H <sub>2</sub> O + DHF + DI H <sub>2</sub> O + APM + DI H <sub>2</sub> O + HPM + DI H <sub>2</sub> O + séchage

**Tableau 3.3:** Description des solutions chimiques utilisées et problèmes rencontrés pour les nettoyages conventionnels en milieu liquide.

<i>Solutions de nettoyage</i>	<i>Description</i>	<i>Problèmes</i>
<u>APM</u> NH <sub>4</sub> OH + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + DI H <sub>2</sub> O 1 : 1 : 5 à 80 °C	Enlève les particules, la contamination organique légère et certains métaux	- Possible source de contamination métallique (Fe, Zn, Al, Ca, Mg) - Augmente la rugosité de surface du silicium
<u>HPM</u> HCl + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> + DI H <sub>2</sub> O 1 : 1 : 6 à 80 °C	Enlève la contamination métallique	- Sources de contamination par particules
<u>SPM</u> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 4 : 1	Enlève la contamination organique lourde et certains métaux	- Difficile de contrôler la propreté de la surface.
<u>DHF</u> HF + DI H <sub>2</sub> O 1 : 100	Enlève SiO <sub>2</sub> et certains métaux	- Peut introduire des particules et certains métaux lourds - Augmente la rugosité de surface du silicium - Possibilité de gravure locale profonde du silicium (MIP)



### **3.1.3 Méthodes alternatives de nettoyage en milieu liquide.**

La plupart des changements dans les nettoyages en milieu liquide ont été effectués dans les méthodes d'application de ces nettoyages [58]. Par exemple, pour enlever plus efficacement les particules, la solution de nettoyage SC1 est utilisée en conjonction avec de très hautes fréquences mégasoniques [71]. Certaines méthodes alternatives de nettoyage en milieu liquide ont aussi été développées afin de réduire les concentrations de produits chimiques dans les solutions de nettoyage. Une telle réduction permet de minimiser la recontamination des pastilles lors des nettoyages, en plus de diminuer les coûts d'utilisation. Étant donné la diversité des nouveaux nettoyages en milieu liquide, nous présenterons dans cette section uniquement les méthodes de nettoyage de la contamination métallique.

#### **Mélange au peroxyde d'acide fluorhydrique dilué**

Un mélange de HF et de  $H_2O_2$  peut être utilisé pour remplacer la solution HPM du nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Les impuretés métalliques sont enlevées par les effets combinés de gravure et de reformation du film d'oxyde chimique dû respectivement à l'acide fluorhydrique et au peroxyde. Le peroxyde permet d'éviter une augmentation de la rugosité de surface lors de la gravure. L'utilisation de ce mélange est avantageuse étant

donné que le nettoyage est effectué à la température de la pièce. De plus, l'enlèvement du cuivre est plus efficace que par un nettoyage à l'aide d'une solution HPM [72, 73].

### **Solution d'acide chlorhydrique dilué.**

L'utilisation du peroxyde dans la solution de nettoyage HPM n'est pas nécessaire pour obtenir un enlèvement de la contamination métallique. En effet, une solution de HCl dilué entre  $10^{-4}$  et  $10^{-5}$  à 50 °C semble plus efficace que le nettoyage HPM pour enlever les métaux lourds comme le fer [18, 74]. L'acide chlorhydrique diminue le pH de la solution à 5, ce qui est suffisant pour augmenter la solubilité de ces métaux dans l'eau, et par conséquent, permet leur enlèvement. La réduction de la concentration de l'acide chlorhydrique et l'absence du peroxyde permettent d'obtenir une solution très propre. L'utilisation d'une solution de HCl dilué permet donc de diminuer considérablement le dépôt de particules, et la consommation de produits chimiques, par rapport à la solution HPM.

### **Eau ultra pure**

Deux techniques de nettoyage de la contamination métallique à base d'eau ultra pure ont récemment été développées afin de diminuer la consommation de produits chimiques dans l'industrie micro-électronique. La première technique utilise de l'eau ultra pure contenant

de faibles concentrations d'oxygène, de l'ordre de 1 à 100 ppb, tenue au point d'ébullition pour une durée d'environ 30 minutes. La présence de l'oxygène dans l'eau permet de graver l'oxyde chimique, et par conséquent permet l'enlèvement de la contamination métallique telles que le fer, le chrome et le nickel [75].

La seconde technique utilise la radiation UV pour stimuler la désorption des métaux dans l'eau ultra pure. Le nettoyage est effectué à l'aide d'une lampe à basse pression au mercure de  $80 \text{ mV/cm}^2$  ayant une longueur d'onde de 254 nm. Les impuretés métalliques sont enlevées efficacement après une irradiation de 10 minutes de la pastille en immersion dans l'eau ultra pure [75].

### **3.2. Nettoyage à sec**

Les nettoyages à sec présentent de nombreux avantages par rapport aux nettoyages en milieu liquide. Malgré que ces derniers soient les plus utilisés présentement par l'industrie, ils ne répondent pas à toutes les restrictions mentionnées au tableau 3.1. Les particules ou la contamination métallique introduites lors des nettoyages en milieu liquide sont, par exemple, beaucoup moins importantes pour les nettoyages à sec. De plus, les gaz utilisés ne contiennent pratiquement pas d'impuretés, contrairement aux solutions chimiques

comme le peroxyde. Un autre avantage est le fait qu'aucune étape de rinçage et de séchage n'est nécessaire lors des nettoyages en milieu gazeux.

L'utilisation d'eau déionisée et de produits chimiques ultra purs se traduit par des coûts énormes. En effet, les coûts associés aux nettoyages constituent présentement le troisième coût en importance pour l'industrie micro-électronique [76, 77]. L'utilisation de nettoyages à sec va réduire considérablement les coûts d'achat des intrants, en plus de réduire également les coûts associés à leur évacuation. De plus, les nettoyages en milieu liquide ne pourront satisfaire les réglementations environnementales plus strictes prévues pour la fin de la présente décennie [78, 79]. Finalement les nettoyages en milieu liquide ne répondront plus aux besoins de l'industrie à plus ou moins long terme, car ces nettoyages ne sont pas compatibles avec les modules intégrés.

Les nettoyages en milieu liquide seront néanmoins probablement dominants dans l'industrie pour les cinq ou dix prochaines années étant donné qu'ils sont fortement établis, et qu'ils sont efficaces dans la plupart des situations. L'avenir des nettoyages à sec est prometteur pour les étapes des procédés de fabrication où les nettoyages en milieu liquide ne peuvent être utilisés, ou sont inefficaces, comme pour le nettoyage des pastilles possédant des structures profondes [1, 79].

Plusieurs techniques de nettoyage à sec ont été développées durant la dernière décennie pour enlever la contamination de surface. Uniquement les techniques spécifiques à l'enlèvement de la contamination métallique seront décrites dans la prochaine section car il nous est impossible de tout couvrir le nettoyage à sec en détail. Mais afin d'en avoir une vue générale, certaines méthodes d'enlèvement à sec des particules, en plus de la contamination organique, seront aussi décrites dans la section 3.2.2.

### **3.2.1 Nettoyage à sec de la contamination métallique**

Le nettoyage à sec de la contamination métallique s'effectue essentiellement par la conversion des métaux en des complexes volatiles, et par l'enlèvement des matériaux sur lesquels reposent les impuretés (« lift off »), ou par pulvérisation (« sputtering »).

L'enlèvement de la contamination métallique peut être effectué selon quatre modes, c'est à dire thermique, en phase vapeur, généré optiquement ou par procédé plasma. Les différents modes et méthodes de nettoyages à sec de la contamination métallique sont résumés dans le tableau 3.4 (adapté de Kern [1]).

#### **Mode thermique**

Le nettoyage en mode thermique consiste à fournir suffisamment d'énergie à la pastille et au gaz pour établir une réaction entre les impuretés métalliques présentes sur la surface et

**Tableau 3.4:** Modes et méthodes de nettoyage à sec de la contamination métallique

<i>Modes</i>	<i>Méthodes</i>
Thermique	Atmosphère de HCl Atmosphère de HCl, de NO et de N <sub>2</sub> Atmosphère de HFAC
Phase vapeur	Vapeur de HF/H <sub>2</sub> O Vapeur de HCl/HF/H <sub>2</sub> O
Généré optiquement	Lumière UV et atmosphère de Cl <sub>2</sub>
Procédé plasma	Plasma à base de HCl, d'Ar et de O <sub>2</sub> Plasma à base de CF <sub>4</sub> et de H <sub>2</sub>

les espèces atomiques dissociées dans le gaz. Le nettoyage thermique est généralement effectué à très haute température. D'où le défi que les impuretés métalliques soient volatilisées avant qu'elles ne soient diffusées dans le volume du silicium. Une méthode connue pour enlever la contamination métallique est l'introduction d'acide chlorhydrique (HCl) dans les fours avant ou lors de l'oxydation thermique. Par exemple, une atmosphère de HCl, de O<sub>2</sub> et de N<sub>2</sub>, tenue à 650 °C, est utilisée pour former des composés volatiles de type métal-chlorure ou métal oxychlorure avec le fer, le chrome, le nickel et le cuivre [80]. Une autre méthode utilise le mélange de gaz NO:HCl:N<sub>2</sub> pour former des composés de nitrosyle hautement volatile. Alors, l'enlèvement du cuivre et de l'or est efficace pour des températures de l'ordre de 900 °C [81, 82]. Finalement, des composés organométalliques volatiles peuvent être formés à partir du 1,1,1,5,5,5-hexafluoro-2,4 pentaodione (HFAC). Cette méthode enlève efficacement le fer et le cuivre présents sur la surface du silicium sous leur forme oxydée à une température de 300 °C sans qu'il n'y ait

pratiquement aucune diffusion des impuretés métalliques dans le volume [83, 84]. Les nettoyages à sec en mode thermique peuvent être introduits facilement dans le procédé de fabrication des dispositifs étant donné que leur utilisation ne nécessite aucun changement important. De plus ces nettoyages peuvent être effectués in-situ. Par contre la nécessité d'utiliser de hautes températures limite les possibilités d'utilisation de ce mode de nettoyage.

### **Mode vapeur**

L'enlèvement de la contamination métallique lors du nettoyage en phase vapeur peut-être effectué à l'aide d'une vapeur humide de HF ou d'une vapeur humide de HCl et de HF.

L'utilisation d'une atmosphère humide est essentielle pour obtenir la réaction de nettoyage. Une vapeur de HF et H<sub>2</sub>O à la température de la pièce enlève efficacement les métaux alcalins et certains métaux lourds [1, 85, 86]. Le rinçage et le séchage sont alors nécessaires étant donné que la vapeur humide de HF transforme les impuretés métalliques en une forme soluble. Le nettoyage de la contamination métallique semble beaucoup plus efficace si une vapeur de HCl:HF:H<sub>2</sub>O est utilisée [87]. Les contaminants métalliques sont enlevés lors d'une étape subséquente à haute température. Par contre certains problèmes sont associés à l'utilisation d'une telle atmosphère puisqu'à long terme la corrosion des lignes de distribution des gaz est inévitable.

### **Mode optique**

Le nettoyage généré de façon optique à l'aide d'une lumière ultraviolette dans une atmosphère de chlore (UV/Cl<sub>2</sub>) tenue à une température de 170 °C et une pression de 10 Torr est utilisé pour générer des espèces réactives par photolyse. Les ions de chlore ainsi obtenus forment des composés de type métal-chlore (MCl<sub>x</sub>), qui sont volatiles à la température et à la pression utilisées. Étant donné que le silicium peut aussi former de tels complexes avec le chlore (SiCl<sub>2</sub> et SiCl<sub>4</sub>), et que la volatilisation de ces complexes s'effectue à de plus faibles températures que les complexes métal-chlore, les impuretés métalliques peuvent également être enlevées par « lift-off ». Les impuretés métalliques telles que le fer, le chrome, le nickel et le cuivre, sont enlevées en dessous de 10<sup>10</sup> atomes/cm<sup>2</sup> par la technique UV/Cl<sub>2</sub> [88, 89]. Par contre la volatilisation des complexes SiCl<sub>x</sub> peut graver le silicium et rendre la surface du silicium rugueuse. Pour une température de 170 °C et un temps d'illumination de 20 secondes, une gravure de silicium de 15 nm est généralement observée [88, 90, 91].



### **Mode plasma**

Dans un premier procédé plasma, comme mode de nettoyage à sec, les impuretés métalliques peuvent être enlevées au cours d'une séquence de deux étapes. La première étape utilise un plasma à distance d'acide chlorhydrique et d'argon à une température de 200 °C pour former des complexes métal-chlore ( $MCl_x$ ). Une seconde étape sous vide et à haute température (0,02 Torr et 750 °C) est nécessaire pour effectuer la volatilisation des ces composés [92, 93]. La formation de complexes volatiles est effectuée à basse température pour éviter la diffusion des métaux dans le volume du silicium. Un procédé plasma rf de  $CF_4$  et de  $H_2$  peut aussi être utilisé pour enlever les métaux lourds. Le HF obtenu par la réaction entre l'hydrogène et le fluor (produit par la dissociation du  $CF_4$  dans le plasma rf) réduit le fer, le cuivre et le nickel [94]. Par contre les procédés plasma causent généralement une augmentation de la rugosité de surface [95].

### **3.2.2 Autres méthodes de nettoyage à sec**

#### **Enlèvement de la contamination organique**

Certaines techniques de nettoyages à sec résumées dans le tableau 3.4 peuvent aussi être utilisées pour enlever l'oxyde natif, et pour nettoyer la contamination organique légère et lourde. Ainsi par exemple un nettoyage en mode thermique dans une atmosphère de

$\text{NO}:\text{HCl}:\text{N}_2$  peut enlever efficacement la contamination organique légère [82]. De plus les nettoyages générés optiquement et les procédés plasma peuvent être modifiés pour nettoyer complètement la contamination et pour enlever l'oxyde de silicium. Par exemple l'illumination avec l'ultraviolet d'une atmosphère d'ozone enlève la contamination organique, tandis que l'illumination UV dans une atmosphère de  $\text{F}_2/\text{H}_2$  grave l'oxyde natif [96, 97]. De façon similaire l'utilisation d'un plasma à distance d'oxygène nettoie la contamination organique, et l'utilisation d'un plasma à distance de  $\text{NF}_3$  et de  $\text{H}_2$  enlève l'oxyde de silicium [92].

### **Enlèvement des particules**

Aucune des techniques de nettoyage à sec de la contamination métallique mentionnées dans le tableau 3.4 ne sont efficaces pour enlever les particules de la surface du silicium. D'autres méthodes de nettoyage à sec ont été développées pour remplacer les nettoyages en milieu liquide.

L'une de ces nouvelles méthodes utilise un jet de particules solides de  $\text{CO}_2$  incident sur la surface contaminée du silicium. L'enlèvement des particules est obtenu par un transfert de quantité de mouvement lors de l'impact des particules de  $\text{CO}_2$ . Ces dernières se subliment après l'impact, ne laissant ainsi aucun résidu sur la surface. Il est possible à l'aide de cette technique d'enlever les particules et la contamination organique de la surface du silicium

[98, 99]. Par contre l'utilisation de tels jets peut introduire une charge électrostatique à la surface pouvant aller jusqu'à 10 kV, ce qui peut causer la destruction des couches isolantes présentes sur le substrat.

Une autre méthode de nettoyage à sec utilise un laser pulsé pour enlever les particules de la surface du silicium. La technique de nettoyage laser sera décrite en détail dans la section suivante.

### **3.3 Nettoyage par laser**

Le nettoyage par laser enlève de façon efficace les particules et la contamination organique à l'aide d'un laser pulsé incident sur la pastille de silicium, dont la surface peut-être recouverte, ou non, d'un mince film de liquide [100-104]. Jusqu'à présent, l'enlèvement de la contamination métallique par cette méthode n'a pas fait l'objet d'études approfondies. Néanmoins les nettoyages laser dans l'industrie micro-électronique semblent prometteurs étant donné que les métaux sont généralement introduits sur les pastilles de silicium sous forme de particules ou de films [1]. Le nettoyage par laser est donc possiblement l'un des rares nettoyages à sec, sinon le seul, capable d'enlever à la fois les particules, la contamination organique et la contamination métallique.

De plus le nettoyage par laser possède tous les avantages des techniques de nettoyage à sec, c'est à dire peu coûteux, sans danger pour l'environnement et compatible avec les modules intégrés [76]. Le nettoyage par laser satisfait par conséquent toutes les restrictions actuelles affectant les procédés de nettoyage en micro-électronique énumérés dans le tableau 3.1. Finalement le nettoyage par laser n'utilise aucun produit chimique réactif, contrairement à la majorité des nettoyages à sec, éliminant ainsi l'endommagement du substrat lors du nettoyage.

Dans le cadre de cette étude, nous voulons caractériser l'efficacité du nettoyage par laser pour enlever la contamination métallique sous forme de particules. Nous allons donc décrire uniquement le fonctionnement de cette méthode pour l'enlèvement des particules.

L'utilisation ou non d'un film d'eau, et le type de laser utilisé, déterminent le mécanisme d'enlèvement des particules. En effet sans la présence du film d'eau, la radiation peut-être absorbée par les particules ou par le substrat. Tandis que pour une surface recouverte d'un film d'eau, la radiation peut-être absorbée fortement, et uniformément, dans le liquide. Ces deux techniques sont respectivement identifiées nettoyage laser à sec et nettoyage laser humide. Jusqu'à présent des lasers excimères, YAG et CO<sub>2</sub>, ont été utilisés pour enlever les particules en micro-électronique [100-101]. Ils seront tous les trois décrits dans la prochaine section. Le tableau 3.5 résume les avantages et désavantages des différentes méthodes de nettoyage identifiées jusqu'à présent.

**Tableau 3.5:** Caractéristiques des différentes méthodes de nettoyage en milieu liquide et des nettoyages à sec.

<i>Méthodes de nettoyages</i>	<i>Caractéristiques</i>
<b>Nettoyage en milieu liquide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Enlèvement possible de Contaminations métallique et organique Particules sous-microniques (<math>&gt;0,1 \mu\text{m}</math>)</li> <li>- Immersion nécessaire: Possibilité de recontamination Incompatible avec les modules intégrés</li> </ul>
<b>Nettoyage à sec de la contamination métallique</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Compatible avec les modules intégrés</li> <li>- N'enlève pas les particules</li> </ul>
<i>mode thermique</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Nécessite des températures élevées</li> </ul>
<i>mode vapeur</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Risque de corrosion due à l'utilisation d'une atmosphère humide</li> <li>- Possible gravure du silicium</li> </ul>
<i>mode optique</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possible gravure du silicium</li> </ul>
<i>mode plasma</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Possible gravure du silicium</li> </ul>
<b>Jet de CO<sub>2</sub> solide</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Enlèvement des particules</li> <li>- Surface nettoyée acquiert une charge électrostatique</li> </ul>
<b>Nettoyage par laser</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Enlèvement possible de Particules sous-microniques (<math>\geq 0,1 \mu\text{m}</math>) Contamination organique</li> <li>- Aucune caractérisation de l'enlèvement de la contamination métallique.</li> </ul>

### 3.3.1 Nettoyage par laser excimère

La radiation ( $\lambda=193$  nm) d'un nettoyage par laser excimère est fortement absorbée par le substrat. Les deux méthodes de nettoyage laser à sec et de nettoyage laser humide peuvent être utilisées.

#### Nettoyage laser à sec

La forte capacité d'absorption du silicium à la longueur d'onde du laser excimère cause une expansion thermique rapide de la surface du silicium. Les particules sont alors expulsées de la surface du silicium par un transfert de quantité de mouvement.

L'amplitude de l'expansion de la surface,  $H$ , est seulement de l'ordre du nanomètre, mais le faible temps d'expansion,  $\tau$ , qui est d'environ  $10^{-8}$  s, cause une accélération suffisante pour éjecter les particules [100] qui est typiquement de l'ordre de:

$$a \sim H/\tau^2 \sim 10^{10} \text{ cm/s}^2$$

Afin d'obtenir l'enlèvement des particules de la surface du silicium, la force appliquée à ces particules doit surpasser leurs forces d'adhérence. Les forces de Van der Waals sont prédominantes lorsque les particules sont près de la surface, surpassant les forces électrostatiques et les forces capillaires dans la majorité des cas [116, 117].

Pour une particule sphérique, l'expression de la force de Van de Waals est donnée par [116]:

$$F_{ad} = \frac{A_{132}d_p}{12Z_0^2} \text{ (Newton)} \quad (3.1)$$

où  $A_{132}$  est la constante de Hamaker (Joule);  $d_p$  est le diamètre de la particule;  $Z_0$  est la distance de séparation entre la particule et la surface (entre 4 et 10 Å).

La constante de Hamaker dépend des propriétés optiques de la particule (1), de la surface plane (2) et du milieu liquide ou gazeux (3) dans lequel se trouve le système. Cette constante peut-être obtenue pour un système donné à l'aide des relations suivantes:

$$A_{132} = A_{12} + A_{33} - A_{13} - A_{23} ; \quad A_{ij} = \sqrt{A_{ii}A_{jj}} \quad (3.2)$$

où  $A_{ii}$  est la constante de Hamaker du matériel  $i$  dans le vide.

Par exemple, la force d'adhérence des particules de fer sur un substrat de silicium peut être calculée sachant que la constante de Hamaker  $A_{22}$  du silicium est de  $26 \times 10^{-20}$  J et que celle des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $A_{11}$ ) est de  $31 \times 10^{-20}$  J [118]. En utilisant  $Z_0 = 10$  Å, nous obtenons la force d'adhérence en fonction du diamètre des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ :

$$F_{ad} = 0,0258 d_p \text{ (N)} \quad (3.3)$$

où  $d_p$  est le diamètre en micromètres de la particule de fer.

Dans certain cas, les particules et le substrat vont réduire leurs énergies de surfaces en réagissant entre eux et avec l'air ambiant. Les forces chimiques à faible rayon d'action sont beaucoup plus importantes que les forces physiques (Van der Waals, électrostatique et capillaire). Nous ne considérons pas ces forces étant donné qu'en général la surface du silicium est inerte chimiquement car elle réagit avec certaines composantes de l'air ambiant tel que les hydrocarbures et l'oxygène.

L'enlèvement efficace des particules est obtenu au dessus d'une fluence critique. La valeur de la fluence critique dépend de la force d'adhérence des particules, c'est à dire de leurs types et de leurs tailles. À l'aide de la technique de nettoyage laser à sec, un groupe d'IBM [100, 101] a rapporté un enlèvement efficace de particules de  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), d'epoxy, de silice et d'or sur une membrane de silicium servant de masque de lithographie avec une fluence de  $300\text{ mJ/cm}^2$ . Ce même groupe n'a observé aucun enlèvement des particules d'or de  $0,2\text{ }\mu\text{m}$  en utilisant des fluences plus élevées [101]. La technique de nettoyage à sec ne peut-être utilisée pour enlever ces particules étant donné qu'elles fondent sur la surface du silicium pour des fluences plus grandes que  $200\text{ mJ/cm}^2$ . Magge et Leung [102] ont également démontré l'efficacité de la technique de nettoyage à sec pour l'enlèvement de particules de carbone de  $0,14\text{ }\mu\text{m}$  avec une fluence de  $200\text{ mJ/cm}^2$  [3].



### **Nettoyage laser humide**

Dans la technique de nettoyage humide, l'impulsion laser est incidente sur une surface de silicium recouverte d'un mince film liquide de quelques micromètres. Le liquide utilisé est généralement de l'eau, ou 20 à 30 % d'alcool avec de l'eau [101]. Le liquide est transparent à la radiation du laser excimère, mais celle-ci est toujours fortement absorbée par la surface du silicium, ce qui cause une augmentation des températures près de l'interface liquide/substrat (la radiation pénètre de seulement 0,1  $\mu\text{m}$  dans le substrat). À l'intérieur d'un intervalle de 10 ns., la chaleur diffuse d'environ 1  $\mu\text{m}$  dans le silicium et de seulement 0,1  $\mu\text{m}$  dans le film liquide [101]. Pour une fluence laser critique, la forte augmentation de chaleur dans le film liquide cause son explosion évaporative à l'interface liquide/substrat. La différence de pression énorme ainsi générée entraîne l'enlèvement des particules par un transfert de quantité de mouvement.

L'augmentation de la température  $\Delta T(^{\circ}\text{C})$  à l'interface liquide/substrat est donnée par:

$$\Delta T = \frac{(1-R)F}{\rho C \mu + \rho' C' \mu'} \sim 10F \text{ pour l'interface eau/silicium}$$

où F est la fluence de la pulsation laser en  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ ; R est la réflectivité de surface; C,  $\rho$ , et  $\mu$  sont respectivement la chaleur spécifique, la densité et la longueur de diffusion thermique du substrat; C',  $\rho'$ , et  $\mu'$  sont les paramètres correspondants pour le liquide. La

constante de proportionnalité est calculée à partir des différents paramètres du silicium et de l'eau à la température de la pièce [105].

Le groupe d'IBM a déterminé expérimentalement la fluence critique à laquelle l'eau subit une explosion évaporative pour un substrat de silicium amorphe [106, 107]. Ils ont mesuré une fluence critique d'environ  $20 \text{ mJ/cm}^2$ , ce qui correspond à une augmentation de la température à l'interface du liquide/substrat de  $200^\circ\text{C}$  [107]. Des mesures similaires ont été effectuées pour différents alcools tels que l'isopropanol, l'éthanol, et le méthanol. Les fluences critiques mesurées pour ces alcools sont d'environ  $10 \text{ mJ/cm}^2$ . Le seuil d'explosion évaporative, et donc la température au début de l'explosion, sont plus élevés pour l'eau que pour les alcools. L'enlèvement des particules est beaucoup plus efficace lorsqu'un liquide contenant une bonne proportion d'eau est utilisé, car la différence de pression générée par l'explosion évaporative est plus importante lorsque la température au seuil d'explosion est plus élevée.

En général, 20 à 30 % d'alcool, tel que le méthanol, est ajouté à l'eau pour augmenter le mouillage de la surface [101]. De plus, l'épaisseur du film n'influence pas l'efficacité d'enlèvement des particules étant donné que l'explosion évaporative a lieu à l'interface liquide/substrat [106].

Lorsqu'un liquide est présent sur la surface du silicium, une répulsion électrostatique à double couches est créée [116]. Une surface immergée dans un liquide acquiert un potentiel électrostatique par un échange de charge avec le liquide. La surface chargée attire des ions du liquide de charge de signe opposé, ce qui crée une couche compacte d'ions près de la surface. Le potentiel électrostatique engendré par cette couche d'ions, défini comme étant le potentiel zeta, peut être positif ou négatif selon le pH du liquide. Plus la solution est acide, plus le potentiel zeta augmente. Le pH correspondant à un potentiel zeta nul est identifié comme étant le point isoélectrique. Lorsque le substrat et les particules ont un potentiel zeta de même signe, il y a répulsion.

De plus, la présence d'un liquide sur la surface du silicium diminue la constante de Hamaker  $A_{132}$  du système (équation 3.2) et par conséquent diminue la force d'adhérence de Van der Waals (équation 3.1).

À l'aide de la technique de nettoyage laser humide, le groupe d'IBM a obtenu l'enlèvement des particules d'alumine de  $0,1 \mu\text{m}$  de la surface du silicium avec une fluence de seulement  $120 \text{ mJ/cm}^2$  [101]. Ils ont rapporté l'enlèvement de particules d'or de  $0,2 \mu\text{m}$  avec une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$  [101]. L'utilisation d'un film liquide augmente considérablement l'efficacité du nettoyage par laser excimère car ces particules ne peuvent être enlevées à l'aide de la technique de nettoyage laser à sec. Par contre, les particules de

dimensions supérieures à 10  $\mu\text{m}$  sont plus difficiles à enlever étant donné que l'échauffement du liquide entre la particule et le substrat est plus difficile à obtenir [101].

### 3.3.2 Nettoyage par laser YAG

L'efficacité d'enlèvement des particules à l'aide d'un nettoyage par laser YAG dépend fortement de leurs natures étant donné que la radiation ( $\lambda=1,06\mu\text{m}$ ) n'est pas absorbée par le substrat, mais uniquement par les particules. La radiation absorbée provoque un échauffement et une expansion thermique rapide des particules, ce qui entraîne des accélérations suffisantes pour les enlever de la surface. Kelly et Hovis ont rapporté l'enlèvement de plus de 95% des particules de tungstène de 1 à 2  $\mu\text{m}$  d'un substrat de  $\text{LiNbO}_3$  avec une fluence de 2,1  $\text{J}/\text{cm}^2$  [108, 109]. Par contre, le nettoyage par laser YAG est beaucoup moins efficace avec des particules non-absorbantes. Kelly et Hovis ont obtenu un enlèvement de seulement 5 % des particules d'époxy de 1 à 2  $\mu\text{m}$  [108, 109]. Certains problèmes peuvent être associés à l'importante augmentation de la température des particules. En effet, les particules métalliques de faibles dimensions peuvent tout simplement fondre ou se sublimer lors de l'irradiation. Par exemple, pour une fluence de 0,5  $\text{mJ}/\text{cm}^2$ , les particules de tungstène de 0,5  $\mu\text{m}$  vont fondre, tandis que celles de 0,19  $\mu\text{m}$  vont se sublimer [108].

### 3.3.3 Nettoyage par laser CO<sub>2</sub>

Dans la méthode de nettoyage par laser CO<sub>2</sub>, l'impulsion laser est incidente sur le substrat recouvert d'un film liquide de quelques micromètres. La radiation laser (10,6 μm) est uniformément absorbée par le liquide, ce qui cause son explosion évaporative et génère des forces suffisantes pour éjecter les particules. Cette méthode de nettoyage dépend donc moins des propriétés optique et thermique du substrat ou des particules [110]. Par contre, l'efficacité du nettoyage dépend fortement du liquide et de son épaisseur sur la surface du substrat. En général, un liquide contenant une forte proportion d'eau est utilisé. Étant donné que la longueur d'absorption dans l'eau est de 10 μm, l'épaisseur d'eau optimale est estimée à 8 μm [111]. Lorsque l'épaisseur est plus élevée que la longueur d'absorption, la chaleur augmente principalement à la surface du film d'eau, ce qui engendre une explosion évaporative qui est moins efficace pour éjecter les particules. Un groupe de l'École Polytechnique de Montréal a rapporté un enlèvement efficace des particules d'alumine, de silice et de PSL de seulement 0,1 μm de diamètre d'une surface de silicium hydrophile pour des fluences de 0,5 à 1,5 J/cm<sup>2</sup> [111]. Un autre groupe de l'Université d'Iowa a également rapporté l'enlèvement des particules d'alumine de 0,1 à 10 μm et de PSL de 1 μm de la surface du silicium en utilisant des fluences d'environ 1,45 mJ/cm<sup>2</sup> [112, 113].

Un système de nettoyage par laser excimère a été développé à l'École Polytechnique de Montréal pour enlever la contamination métallique de l'endos des pastilles de silicium.

Nous avons utilisé le laser excimère plutôt qu'un laser YAG ou CO<sub>2</sub> pour deux raisons:

- L'efficacité d'enlèvement des particules en micro-électronique est plus élevée pour le nettoyage par laser excimère que pour les deux autres nettoyages par laser [100, 101].
- La possibilité d'utiliser la technique de nettoyage laser à sec ou la technique de nettoyage laser humide.

Le nettoyage par laser excimère sera caractérisé en détail dans le chapitre 6.

## CHAPITRE 4

### CARACTÉRISATION DU TRANSFERT DE LA CONTAMINATION MÉTALLIQUE LORS DE LA MANIPULATION DES PASTILLES

La manipulation des pastilles a récemment été identifiée comme une source importante de contamination métallique dans l'industrie micro-électronique [7, 10]. Selon un laboratoire Japonais, les concentrations d'impuretés métalliques introduites par les supports sont du même ordre que celles introduites lors du procédé de gravure plasma (figure 2.1), soit d'environ  $8 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$  pour le fer [10]. Dans le cadre d'un programme de contrôle de la contamination métallique à Nortel, plusieurs procédés reconnus pour être des sources importantes d'impuretés métalliques ont fait l'objet d'études approfondies [11]. Lors de ces études, le transfert de la contamination métallique à l'endos des pastilles au cours de la manipulation fut également identifié comme une source importante de contamination métallique.

Étant donné que les pastilles sont manipulées à toutes étapes du procédé de fabrication, l'introduction de la contamination dans le volume du silicium peut causer une diminution importante du rendement des dispositifs à semi-conducteurs. Les impuretés métalliques transférées sur la surface de l'endos des pastilles, lors de la manipulation, peuvent diffuser

rapidement dans le volume lors d'un procédé à haute température, affectant ainsi les longueurs de diffusion des porteurs minoritaires. Cette source de contamination doit être contrôlée adéquatement afin d'éviter une perte de rendement des dispositifs. Ainsi la caractérisation de la manipulation des pastilles comme source de contamination métallique constitue la première étape d'un processus de contrôle; ce dont il sera question dans le présent chapitre 4. La seconde étape consiste à enlever cette contamination avant tout procédé à haut budget thermique; ce dont il sera question dans les prochains chapitres 5 et 6.

Le présent chapitre a pour but de caractériser l'importance du transfert d'impuretés métalliques à l'endos lors de la manipulation des pastilles comme source de contamination dans l'industrie. Les objectifs spécifiques visés sont les suivants:

1. Évaluation de l'importance du transfert de la contamination métallique à l'endos des pastilles lors de la manipulation.
2. Vérification des particules comme mécanisme de transfert de la contamination métallique.
3. Étude de l'effet de la morphologie de surface sur le transfert de la contamination métallique.



## 4.1. Méthodologie

### 4.1.1 Appareils caractérisés

Les étapes de fabrication industrielle qui sont sensibles à l'introduction d'une contamination métallique sont principalement celles reliées à l'oxydation thermique. Ces étapes constituent la première partie du procédé de fabrication des dispositifs, connue dans l'industrie sous le nom anglais « front-end ». La seconde partie du procédé de fabrication, connue sous le nom anglais « back-end », regroupe essentiellement les étapes de métallisation. Étant donné que les budgets thermiques caractéristiques des procédés du « back-end » sont faibles, nous avons étudié l'importance du transfert de la contamination métallique lors de la manipulation des pastilles uniquement pour différents appareils utilisés dans le « front-end ». Certains appareils d'inspection optique utilisés en cours de processus de fabrication, ont aussi été caractérisés. La liste de ces appareils est donnée dans le tableau 4.1. Tous ces appareils sont installés et utilisés dans le système existant de fabrication de Nortel. Chaque expérience a été faite sur un seul et même de ces appareils.

**Tableau 4.1:** Appareils caractérisés pour le transfert de contamination métallique

<i>Appareils</i>	<i>Description</i>
402 AME	Gravure plasma
401/402 RAIN	Système de gravure plasma Rainbow
401/402 STRIP	Système de gravure de la photorésine Branson
401/402 TEGAL	Système de gravure plasma Tegal
401 ULVAC	Système de gravure de la photorésine Ulvac
402/403 WED	Système d'inspection visuelle
Front-end/406 ZEISS	Microscope optique Zeiss

#### 4.1.2 Transfert de la contamination métallique

##### Étapes de l'expérience

Afin de déterminer l'effet de la morphologie de la surface sur le transfert de la contamination métallique, les surfaces polies et rugueuses des pastilles sont déposées sur les manipulateurs des différents appareils énumérés dans le tableau 4.1. Cette approche ne correspond pas à la réalité en production, mais ici aucun procédé industriel comme tel n'est en cause lors de l'impression des pastilles. Nous ne voulons qu'uniquement caractériser le transfert de la contamination provenant de la manipulation et évaluer si la morphologie de la surface a une incidence sur ce transfert. Les principales étapes effectuées pour cette expérience sont décrites dans le tableau 4.2.

**Tableau 4.2:** Étapes pour la caractérisation du transfert de la contamination métallique lors de la manipulation

<i>Étapes</i>	<i>Description</i>
1.	-Mesure des longueurs de diffusion initiales par SPV
2.	- 5 impressions successives des surfaces polies et rugueuses sur les supports des appareils du tableau 4.1
3.	-Diffusion de la contamination métallique dans le volume du silicium
4.	-Première mesure des longueurs de diffusion après le transfert de la contamination métallique
5.	-Dissociation des paires FeB
6.	-Seconde mesure des longueurs de diffusion
7.	-Calcul des concentrations de fer

Il est important de noter que toutes les pastilles sont imprimées cinq fois de suite sur les manipulateurs des appareils. Nous voulons nous assurer que toute la contamination présente sur les supports soit ainsi transférée aux pastilles.

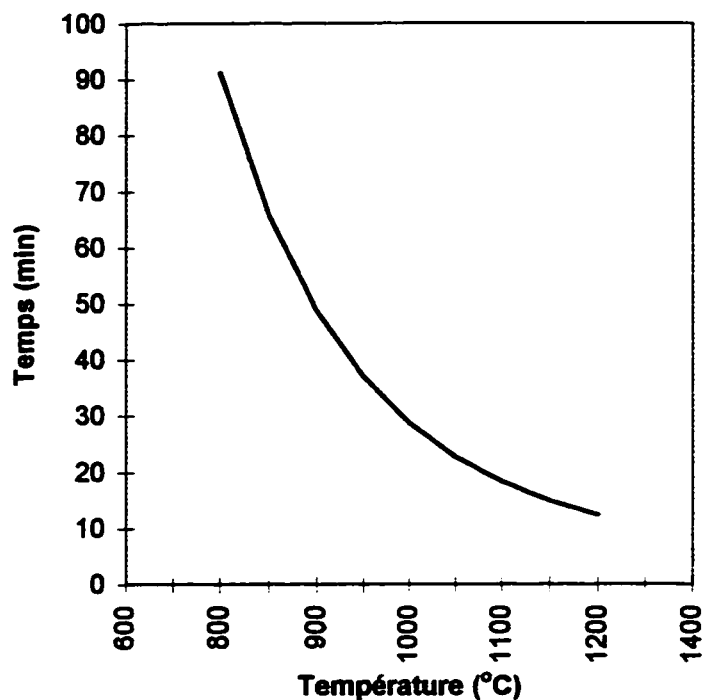
Afin d'éviter l'introduction involontaire de contamination métallique dans le volume, les pastilles sont nettoyées avant et après les étapes de mesure des longueurs de diffusion (étapes 1, 4 et 6 du tableau 4.2) à l'aide d'un nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Une surface oxydée exempte de toute contamination est ainsi obtenue.

Des pastilles de qualité de production, et de qualité SPV de types p dopé au bore possédant une résistivité d'environ  $10\ \Omega\text{cm}$ , ont été utilisées pour caractériser la contamination métallique étant donné leur faible concentration initiale d'impuretés métalliques. Les pastilles de qualité SPV sont considérées comme étant d'une meilleure qualité étant donné qu'elles possèdent une plus faible concentration initiale d'oxygène. L'utilisation de ces pastilles permet de mesurer efficacement la concentration de fer à l'aide de la technique SPV. De plus, le niveau initial de la contamination métallique de ces pastilles est suffisamment faible. Les longueurs de diffusion initiales mesurées à l'aide de la station SDI sont généralement plus élevées que  $600\ \mu\text{m}$ . Les pastilles ayant des longueurs de diffusion plus faibles sont rejetées.

### **Diffusion de la contamination métallique dans le volume du silicium**

La diffusion dans le volume de la contamination métallique présente sur la surface de l'endos, est effectuée à l'aide d'un RTA (Rapid Thermal Annealer) [114]. Deux de ces appareils ont été utilisés au cours de cette recherche; Un premier appareil, localisé chez Nortel (Ottawa), est utilisé pour les chapitres 4 et 5 alors qu'un second, localisé au Conseil de Recherche National du Canada, est utilisé au chapitre 6. La mesure des longueurs de diffusion nécessite un appareil RTA pour que la diffusion des impuretés métalliques soit effectuée de façon à ce que celles-ci atteignent la face opposée. Le temps nécessaire pour diffuser les impuretés de fer au travers d'une pastille d'épaisseur de 675  $\mu\text{m}$  (pastille de 150 mm. de diamètre) en fonction de la température (figure 4.1) est calculé à l'aide du coefficient de diffusion du fer donné dans la section 2.2.1.

Nous avons déterminé expérimentalement à l'aide de mesures SPV effectuées sur les deux faces du silicium qu'après une durée de seulement 4 minutes à 1050 °C, le fer diffuse au travers de la pastille [11, 27], ce qui est beaucoup plus court que la valeur théorique qui est de 23 min. Lors de l'expérience, la diffusion des impuretés a donc été effectuée dans le RTA à 1050 °C pour 4 minutes.



**Figure 4.1:** Temps nécessaire pour diffuser le fer dans le volume du silicium ( $675\ \mu\text{m}$  d'épaisseur) pour différentes températures.

### Mesure des longueurs de diffusion

La station SDI (section 2.3.1) est utilisée pour mesurer les longueurs de diffusion à 1225 points différents sur la pastille. Des cartes de haute densité des longueurs de diffusion sont ainsi obtenues. La dimension d'un point est d'environ  $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ .

Avant les mesures des longueurs de diffusion, les pastilles de silicium sont nettoyées à l'aide d'un nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Les pastilles sont par la suite préparées à l'aide

d'un nettoyage SC1 (section 3.1.1) et d'une immersion dans un bain de HF dilué dans l'eau déionisée à un ratio de 100 pour 1 pour une période d'environ 10 minutes. Le nettoyage SC1 permet de recombinaison complètement les paires fer-bore dans le silicium étant donné que la solution est tenue à 80 °C. À cette température, le fer interstitiel diffuse rapidement pour se lier à l'atome de bore. L'immersion dans le bain de HF dilué permet ensuite de préparer la surface du silicium terminée à l'hydrogène. Une telle surface est nécessaire afin d'obtenir un potentiel photovoltaïque élevé lors des mesures des longueurs de diffusion.

#### **Mesure des concentrations de fer**

Les concentrations de fer sont également mesurées à l'aide de la station SDI. La dissociation des paires fer-bore est effectuée thermiquement afin d'obtenir des cartes de haute densité (1225 points). Une immersion des pastilles dans un bain chaud d'acide phosphorique tenue à 180 °C pour une période de 30 minutes, est suffisante pour dissocier complètement les paires. Afin d'immobiliser le fer interstitiel, une immersion des pastilles dans un bain de HF froid dilué à 1% dans l'eau déionisée est effectuée. Cette immersion permet également de préparer la surface terminée à l'hydrogène, nécessaire pour effectuer la mesure des longueurs de diffusion après dissociation. Les concentrations de fer sont calculées à l'aide de l'équation 2.11.

#### **4.1.3 Transfert des particules**

Le transfert de particules à l'endos des pastilles étant l'hypothèse à l'étude dans le mécanisme responsable de l'introduction de la contamination métallique lors de la manipulation, le transfert des particules a donc également été caractérisé pour tous les appareils mentionnés dans le tableau 4.1. Comme il est pratiquement impossible de détecter les particules sur une surface rugueuse (l'endos de la pastille), les cartes des particules ne sont établies que pour les surfaces polies. La mesure des cartes des particules est effectuée à l'aide du Surfscan 4500 décrit à la section 2.3.4. Les cartes de particules sont mesurées afin de relier le transfert de particules au transfert de la contamination métallique. Les cartes de particules sont effectuées avant et après l'impression des pastilles sur les supports des appareils (étape 2 du tableau 4.2). Des pastilles de qualité inférieure ont été utilisées pour cette analyse du transfert des particules; le seul critère important à respecter ici est de pouvoir procéder à partir d'une surface initiale sans particule ou défaut. Les pastilles sont nettoyées à l'aide d'un nettoyage RCA ``A`` et ``C`` préalablement au dépôt des particules.

## **4.2. Résultats**

### **4.2.1. Contamination inhérente à la caractérisation elle-même**

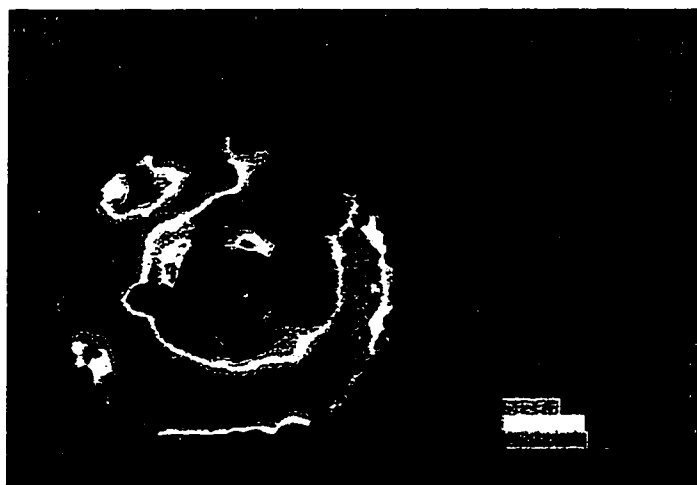
La contamination inhérente aux expériences de caractérisation utilisées dans cette partie de la recherche, est indétectable ou à toute fin pratique négligeable.

Avant d'imprimer les pastilles par les supports des différents équipements, nous effectuons des cartes de longueurs de diffusion afin de déterminer le niveau de la contamination métallique initiale à l'intérieur de ces pastilles. La contamination antérieure peut provenir du support de la station SDI, de l'immersion dans le bain HF froid, ou peut provenir du nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Mais nous allons voir au chapitre 5 que le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` est efficace pour enlever la contamination métallique. Étant donné que les pastilles sont nettoyées juste avant leurs impressions sur les supports, toute contamination introduite précédemment est tout simplement enlevée. Nous avons trouvé que ces étapes antérieures n'introduisent donc aucune contamination détectable dans le silicium.

La contamination inhérente à la caractérisation peut aussi être introduite après l'impression des pastilles, c'est à dire lors de l'étape de diffusion des impuretés métalliques dans le volume du silicium. La diffusion de ces impuretés s'effectue à l'aide du Rapid



Thermal Annealer (RTA) décrit à la section 4.1.2. La carte de la concentration de fer caractéristique de cet appareil (figure 4.2) démontre qu'une faible quantité de contamination métallique ( $3 \times 10^{10}$  /cm<sup>3</sup> pour le fer) est effectivement introduite au centre et à l'endos des pastilles par le robot du RTA. Les concentrations de fer relativement plus élevées des deux régions hors centre ont été probablement introduites par les manipulateurs utilisés pour insérer les pastilles dans le RTA.



**Figure 4.2:** Carte de la concentration de fer de la pastille après RTA seulement.

La contamination métallique introduite par le RTA correspond néanmoins à une limite supérieure des valeurs des longueurs de diffusion; c'est à dire qu'un procédé plus propre ne pourrait pas être identifié. L'effet de la contamination introduite par le RTA est de fait négligeable sur les dispositifs réels. Lors du procédé de fabrication, les impuretés métalliques n'atteignent pas la zone active parce que les budgets thermiques du RTA et

des étapes subséquentes sont plus faibles que ceux correspondant aux 4 minutes utilisées pour cette expérience.

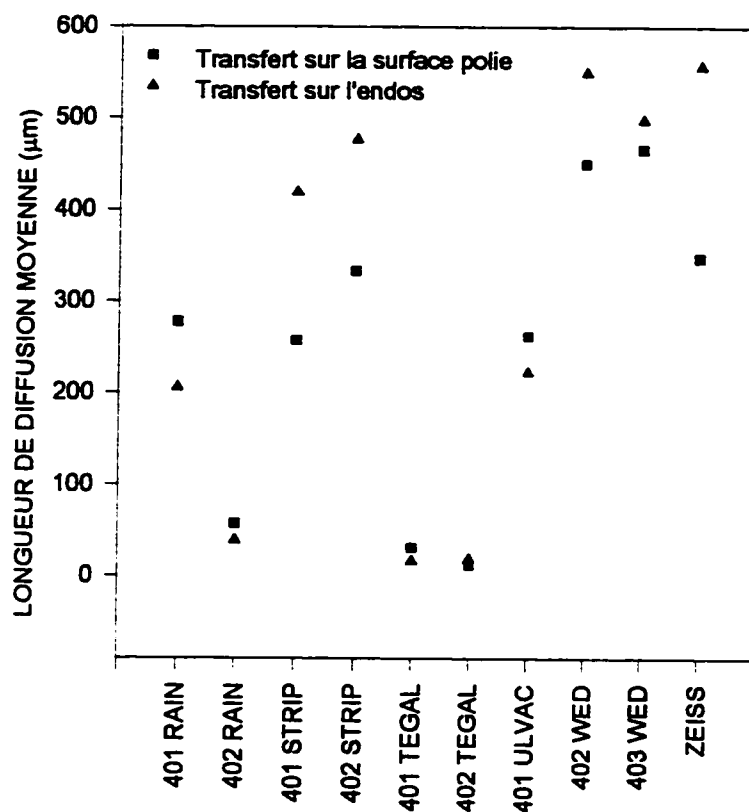
#### **4.2.2. Effet de la morphologie de surface sur le transfert de contamination métallique**

La mesure des longueurs de diffusion indique que le transfert de contamination métallique est indépendant de la morphologie de la surface à l'endroit ou à l'envers des pastilles.

Lors du procédé réel de fabrication, la manipulation transfère des particules et de la contamination métallique uniquement à l'endos des pastilles de silicium. Pour cette expérience, ce transfert fut étudié sur les surfaces polies et rugueuses des pastilles. À priori il semble possible que le transfert de particules et de contamination métallique dépende de la morphologie de la surface du silicium. Une surface rugueuse peut, par exemple, causer une augmentation de friction entre la pastille et le support, résultant en un transfert plus important de particules et de contamination métallique. L'utilisation de pastilles polies sur les deux surfaces pourrait, en ce cas, diminuer l'importance de ce transfert de contamination lors de la manipulation.

Étant donné qu'il est pratiquement impossible de détecter les particules sur la surface rugueuse du silicium, nous n'avons pu comparer le transfert de particules sur les deux

types de surfaces. Cependant le transfert de contamination métallique, lui, fut comparé pour les deux surfaces. Les longueurs de diffusion moyennes obtenues après l'impression des surfaces rugueuses et polies sur les supports des différents équipements du « front-end » sont données à la figure 4.3.



**Figure 4.3:** Longueurs de diffusion moyennes pour un transfert de contamination métallique sur les surfaces polies et rugueuses des pastilles.

Nous remarquons que les différences entre les longueurs moyennes de diffusion pour les surfaces polies et rugueuses sont faibles et varient d'un équipement à l'autre. Le taux de transfert de contamination métallique ne dépend donc pas de la morphologie de la surface du silicium. Et comme il en est probablement de même pour le transfert de particules (que nous n'avons pu cependant analyser de façon comparée), la voie de l'utilisation de pastilles polies sur les deux surfaces pour diminuer le transfert de la contamination par particules, et métallique, semble peu prometteuse. Par contre, on est justifié d'utiliser la surface polie pour faire les transferts de contamination étant donné que l'on peut observer les particules à l'aide d'appareils tels que le Surfscan 4500 et le PMS (Section 2.3.4).

#### **4.2.3. Contamination métallique introduite à l'endos**

Il y a une relation entre la contamination par particules et la contamination métallique présentes à l'endos des pastilles.

Les cartes de particules obtenues après l'impression des pastilles sur les supports indiquent qu'une quantité importante de particules est transférée sur l'endos des pastilles lors du procédé de fabrication industriel. Pour une pastille imprimée sur un microscope optique Zeiss (front-end), plus de seize mille particules de dimensions plus élevées que  $0,5\ \mu\text{m}$  ont été transférées sur la surface après cinq impressions successives sur le support (figure 4.4).

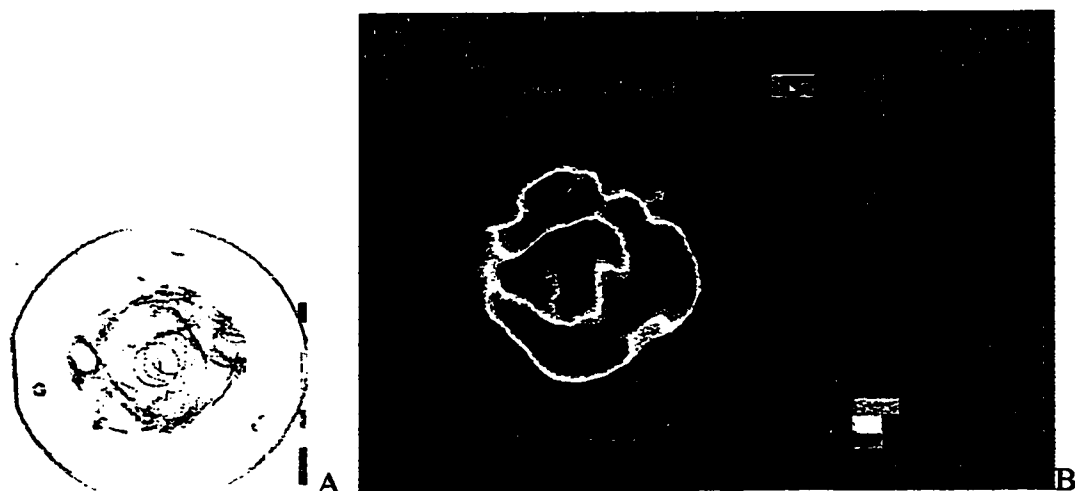
Les particules présentes sur l'endos des pastilles sont généralement ignorées dans l'industrie micro-électronique. Il s'agit ici d'évaluer si ces particules peuvent contribuer à diminuer la performance des dispositifs en déterminant si leur présence à l'endos peut servir, ou non, de voies d'entrée pour la contamination métallique.



**Figure 4.4:** Carte de particules pour une pastille imprimée sur un microscope optique Zeiss

Afin de caractériser la quantité de contamination métallique introduite lors de la manipulation, les longueurs de diffusion sont mesurées après la diffusion dans le volume des impuretés métalliques présentes sur l'endos. Une comparaison entre les cartes de longueurs de diffusion et les cartes des particules obtenues pour tous les appareils énumérés dans le tableau 4.1 nous permet de relier la contamination métallique aux particules introduites à l'endos lors de la manipulation des pastilles. Ici, ces cartes sont

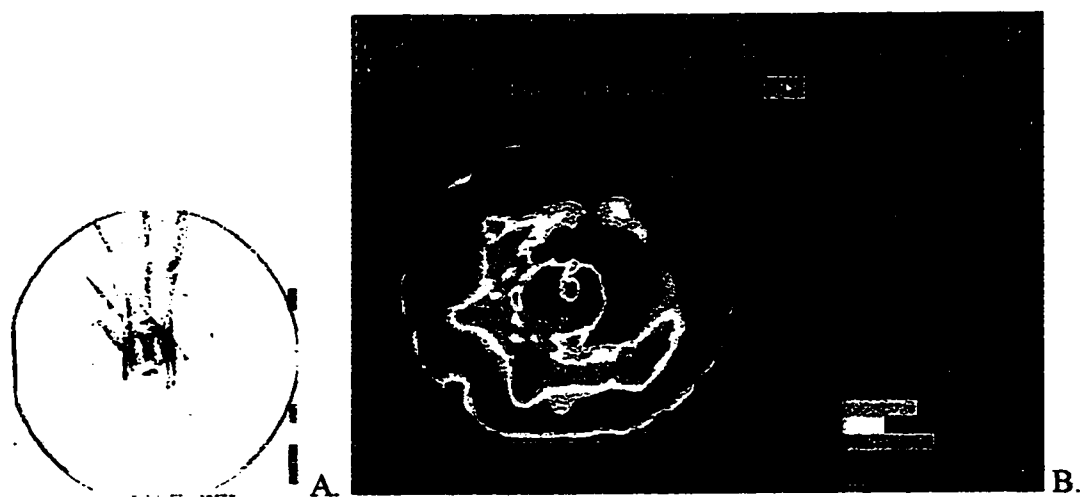
données pour le cas d'un appareil de gravure plasma Rainbow (401 RAIN) à la figure 4.5. Nous remarquons que la carte des particules correspond avec les basses longueurs de diffusion. Les particules transférées à l'endos semblent donc reliées à l'introduction d'une quantité significative de contamination métallique.



**Figure 4.5:** A. Carte de particules pour une pastille imprimée sur un appareil de gravure plasma Rainbow. B. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille imprimée sur le même appareil.

Des résultats similaires ont été obtenus pour les appareils 402 STRIP, 402 TEGAL, 402 WED, 403 WED, Front-end ZEISS et 406 ZEISS. Les cartes des longueurs de diffusion obtenues pour ces appareils sont données en annexe A.

Par contre, le transfert des particules à l'endos par le support des appareils ne semble pas être la seule source de contamination métallique. En effet il n'y a aucune corrélation entre la carte des particules et les basses longueurs de diffusion (figure 4.6) obtenues pour un appareil de gravure de la photorésine Branson (401 STRIP). Des impuretés métalliques peuvent donc être introduites lors de la manipulation à des endroits où il n'y a aucune particule sur la surface. Ces impuretés peuvent être introduites à l'endos de la pastille sous forme ionique (section 1.1). L'identification de ces autres sources de contamination métallique peut être très complexe et dépasse le cadre de la présente recherche.



**Figure 4.6:** A. Carte de particules pour une pastille imprimée sur un appareil de gravure de la photorésine Branson. B. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille imprimée sur le même appareil.

Des résultats similaires à ceux obtenus pour l'appareil Branson ont été obtenus pour les appareils 402 AME, 402 RAIN, 402 STRIP, 401 TEGAL et 401 ULVAC. Les cartes des longueurs de diffusion pour ces appareils sont aussi données en annexe A.

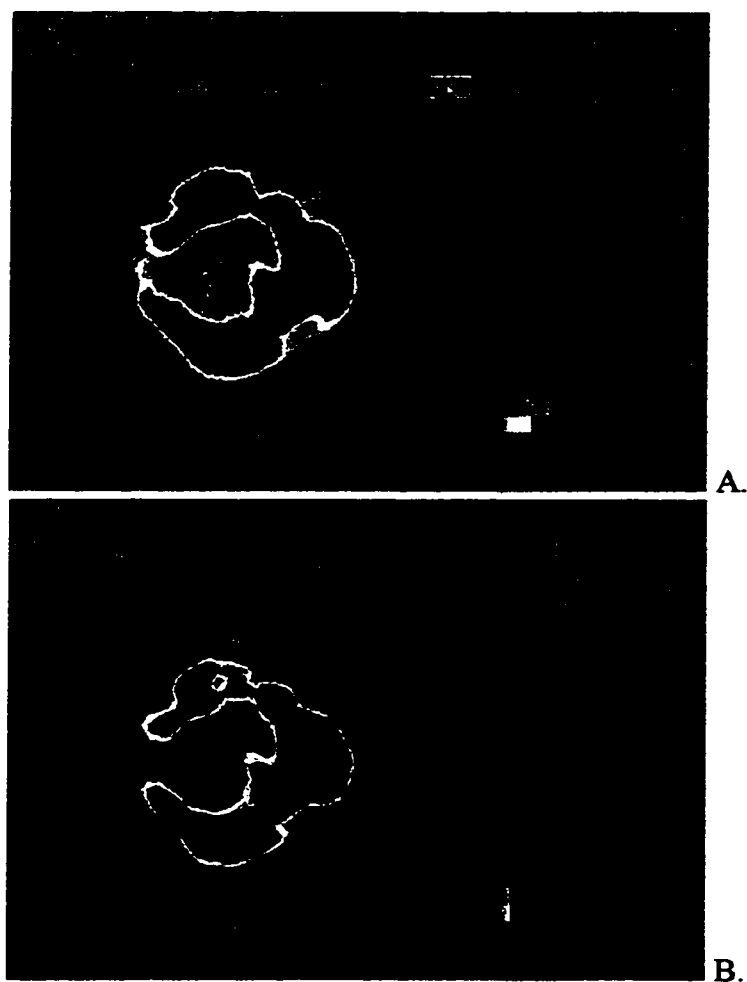
#### **4.2.4. Mesure de la concentration de fer introduite par les particules à l'endos**

Les particules de fer constituent une source très importante de la contamination métallique transférée par les manipulateurs sur l'endos des pastilles.

Les concentrations de fer introduites lors de la manipulation des pastilles ont aussi été mesurées pour tous les appareils énumérés dans le tableau 4.1. La carte des longueurs de diffusion et la carte des concentrations de fer sont données à la figure 4.7 pour le cas de l'appareil de gravure plasma Rainbow (401 RAIN). Nous remarquons que la correspondance entre la région des basses longueurs de diffusion et la région des concentrations élevées de fer est parfaite. Les particules transférées à l'endos des pastilles par les supports contiendraient donc une concentration relative de fer plus élevée que pour les autres impuretés métalliques. Ce résultat est normal étant donné que les concentrations de fer retrouvées dans l'industrie micro-électronique sont en général d'un ordre de grandeur plus élevé que celles du chrome, du cuivre et du nickel. Il est par contre difficile d'identifier la source principale du fer, étant donné que les particules



transférées à l'endos peuvent provenir de l'appareil en soi tel que le support, et de la chambre plasma, ou du procédé de gravure.



**Figure 4.7:** A. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille imprimée sur un appareil de gravure plasma Rainbow. B. Carte des concentrations de fer pour une pastille imprimée sur le même appareil.

Le support de l'appareil de gravure plasma Rainbow transfère des concentrations plus élevées que  $4,8 \times 10^{11} / \text{cm}^3$  à l'endos des pastilles,. Nous avons déjà mentionné que la concentration maximale de fer tolérée par l'industrie est de l'ordre de  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$ . Tel que démontré à la section précédente (4.2.3), les particules de fer transférées à l'endos lors de la manipulation des pastilles introduisent une quantité importante de contamination métallique.

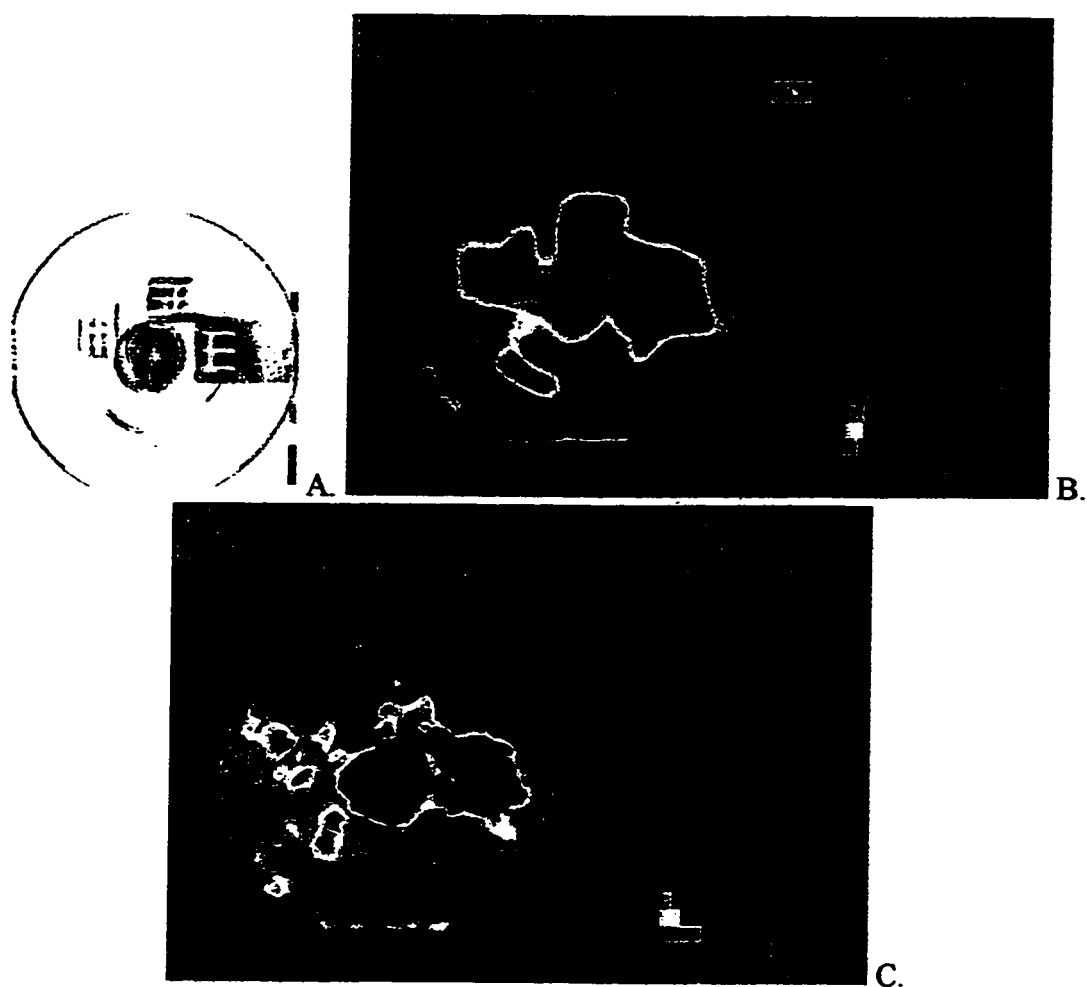
Il est important de noter cependant que les pastilles ont été imprimées cinq fois sur ce support afin de transférer une quantité significative de contamination métallique. De plus, cette contamination n'a pas été diffusée uniformément à travers le volume du silicium. La concentration réelle de fer introduite dans le volume, lors d'une étape de manipulation industrielle des pastilles, est sensiblement plus faible.

Une correspondance parfaite entre la région des basses longueurs de diffusion et la région des concentrations élevées de fer a aussi été observée pour les appareils 401 STRIP, 402 STRIP, 402 WED, et 403 WED. Les cartes des concentrations de fer pour ces appareils sont données en annexe A.

D'autres impuretés métalliques peuvent être introduites aussi lors de la manipulation des pastilles, comme le démontre les cartes des longueurs de diffusion et des concentrations de fer obtenues pour une pastille imprimée sur un microscope optique Zeiss du front-end

(figure 4.8). Seulement une partie de la région des basses longueurs de diffusion correspond à des concentrations élevées de fer. L'autre partie peut correspondre à la présence d'éléments métalliques ayant des coefficients de diffusion élevés tels que le chrome, le cuivre ou le nickel. L'identification de cette contamination nécessite d'autres techniques comme le VPD-TXRF (section 2.3.3), étant donné qu'il est présentement impossible d'identifier des éléments autres que le fer et le chrome à partir d'une mesure des longueurs de diffusion. La méthode pour mesurer les concentrations de chrome à l'aide de la technique SPV, décrite à la section 2.3.1, n'était pas disponible lors de cette expérience.

La carte des particules correspondant à l'impression des pastilles sur le support de ce microscope optique est aussi donnée à la figure 4.8. Nous remarquons que la corrélation entre la carte des particules et les basses longueurs de diffusion est excellente. Les particules à l'endos des pastilles pourraient donc servir comme voies d'entrée pour le fer, le chrome, le cuivre, le nickel, ou tout autre métal de transition de la sous-couche 3d.



**Figure 4.8:** A. Carte des particules pour une pastille imprimée sur un microscope optique Zeiss. B. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille imprimée sur le même appareil. C. Carte des concentrations de fer pour une pastille imprimée sur le même appareil.

## **CHAPITRE 5**

### **VÉRIFICATION DE L'EFFICACITÉ**

### **DES NETTOYAGES CONVENTIONNELS**

Nous avons établi au chapitre précédent que la manipulation des pastilles transfère une quantité significative de particules et de contamination métallique sur la surface de l'endos des pastilles de silicium. Ce transfert de contamination par les supports est pratiquement inévitable dans l'industrie micro-électronique. L'enlèvement des impuretés métalliques, avant tout procédé à haut budget thermique, constitue la seconde étape d'un processus de contrôle de la contamination métallique. Sachant que les nettoyages conventionnels en milieu liquide sont pratiquement les seuls nettoyages utilisés par l'industrie pour enlever à la fois la contamination par particules et la contamination métallique, l'efficacité des différents nettoyages chimiques sera d'abord vérifiée dans le présent chapitre 5. La possibilité d'utiliser une nouvelle technique de nettoyage à sec par laser, pour enlever la contamination métallique, sera caractérisée dans le prochain chapitre 6.

Les nettoyages conventionnels, tel que le nettoyage RCA ``A`` et ``C``, sont reconnus par l'industrie pour être des techniques efficaces d'enlèvement des particules, de la

contamination organique et de la contamination métallique de la surface polie des pastilles de silicium. Par contre, le comportement de ces nettoyages peut, possiblement, dépendre de la morphologie et du type de surface nettoyée. Le premier objectif visé dans ce chapitre est d'évaluer l'efficacité des nettoyages chimiques pour l'enlèvement de la contamination métallique transférée à l'endos des pastilles lors de la manipulation. Le second objectif est de caractériser l'efficacité de ces mêmes nettoyages pour enlever la contamination métallique transférée lors de la manipulation sur des surfaces recouvertes d'une couche mince de polysilicium, d'oxyde de silicium, et de nitrure de silicium.

## **5.1. Méthodologie**

### **5.1.1. Nettoyage de l'endos du silicium**

L'efficacité des nettoyages chimiques FSI ``B``, RCA ``A`` et ``C``, et SC1 (décrits à la section 3.1.1) a d'abord été examinée sur les deux faces des pastilles de silicium pour l'enlèvement de la contamination métallique introduite lors de la manipulation. Les surfaces polies et rugueuses des pastilles ont donc été imprimées cinq fois de suite sur les supports des appareils 401 RAIN et 402 TEGAL avant d'être nettoyées. La facilité d'accès aux systèmes de gravure plasma Rainbow et Tegal a motivé leurs utilisations lors de cette expérience. Certaines pastilles n'ont subi aucun nettoyage après leurs impressions sur les supports afin d'obtenir la quantité de contamination métallique

introduite lors de la manipulation. La comparaison entre les pastilles nettoyées et non nettoyées nous permet de mesurer l'efficacité des nettoyages chimiques. Des pastilles non imprimées, dites de référence, ont aussi été utilisées pour mesurer la contamination introduite uniquement lors de l'étape de nettoyage. Les principales étapes effectuées lors de cette expérience sont données au tableau 5.1.

**Tableau 5.1:** Étapes effectuées pour la vérification de l'efficacité des différents nettoyages chimiques.

<i>Étapes</i>	<i>Description</i>
1.	-Mesure des longueurs de diffusion initiales
2.	-5 impressions successives des surfaces polies et rugueuses sur les supports des appareils
3.	-Nettoyage chimique d'une pastille sur deux après le transfert de contamination métallique.
4.	-Diffusion de la contamination métallique pour les pastilles nettoyées et non nettoyées.
5.	-Mesure des longueurs de diffusion.

L'efficacité des nettoyages chimiques ayant aussi été examinée pour la surface polie du silicium, des cartes de particules ont donc été effectuées avant et après le nettoyage des pastilles (étape 3 du tableau 5.1).

#### **5.1.2. Nettoyage de différentes surfaces recouvertes de couches minces**

L'efficacité du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` a été caractérisée pour l'enlèvement de la contamination métallique transférée lors de la manipulation sur une surface polie

recouverte d'une couche mince de polysilicium. Par contre, l'efficacité de ce nettoyage n'a pu être caractérisée pour des surfaces recouvertes de couches minces d'oxyde de silicium et de nitrure de silicium étant donné que ces couches agissent comme barrière de diffusion. Les couches minces utilisées lors de cette expérience sont les plus communes dans les technologies de production de circuits micro-électroniques. Les caractéristiques des couches minces sont données dans le tableau 5.2.

**Tableau 5.2:** Caractéristiques des couches minces

<i>Couche mince</i>	<i>Épaisseur(nm)</i>	<i>Description</i>
Polysilicium	350	Dépôt à 620 ° C et 220 mT
Oxyde de silicium (SiO <sub>2</sub> )	170	Croissance thermique à 1125 °C
Nitrure de silicium (Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> )	160	Dépôt à 773 °C et 350 mT

La croissance ou le dépôt de ces couches minces est effectué avant l'impression des pastilles sur le support du 401 RAIN. L'appareil 402 TEGAL n'a pas été utilisé pour transférer la contamination métallique lors de cette expérience. Uniquement les surfaces polies recouvertes de couches minces sont imprimées sur les supports étant donné que le RTA utilisé pour diffuser les impuretés métalliques dans le volume nécessite que l'endos des pastilles soit sur le silicium. D'où la nécessité de graver les couches minces ajoutées précédemment sur la surface arrière des pastilles à l'aide d'un appareil de gravure plasma de l'endos (402 TEGAL). Les étapes effectuées pour la caractérisation de l'efficacité du



nettoyage RCA ``A`` et ``C`` sur ces différents types de surfaces sont résumées dans le tableau 5.3.

Le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` est aussi effectué après les étapes 1, 2 et 3 données dans le tableau 5.3 afin d'éviter l'introduction d'une contamination métallique lors des étapes qui précèdent l'impression des pastilles sur le support.

Aucune carte de particule n'a été effectuée lors de cette expérience étant donné que l'appareil Surfscan est calibré uniquement pour des surfaces de silicium.

**Tableau 5.3:** Étapes effectuées pour la caractérisation de l'efficacité du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` sur différents types de surfaces recouvertes de couches minces.

<i>Étapes</i>	<i>Description</i>
1.	-Mesure des longueurs de diffusion initiales
2.	-Croissance ou dépôt des couches minces
3.	-Gravure des couches minces à l'endos des pastilles avec le 402 TEGAL
4.	-5 impressions successives de la surface polie (recouverte d'une couche mince) des pastilles sur le support du 401 RAIN
5.	-Nettoyage RCA ``A`` et ``C`` d'une pastille sur deux après le transfert de la contamination métallique.
6.	-Diffusion de la contamination métallique pour les pastilles nettoyées et non nettoyées.
7.	-Mesure des longueurs de diffusion.

Pour caractériser la contamination inhérente à la croissance ou au dépôt des couches minces, des pastilles de référence ont été ajoutées. Ces pastilles ont suivi toutes les étapes énumérées dans le tableau 5.3 sauf celles reliées au transfert de contamination par le support (étapes 4 et 5).

## **5.2. Résultats**

### **5.2.1. Contamination inhérente à la caractérisation et signaux parasites**

Les expériences de caractérisation utilisées pour les nettoyages conventionnels des différentes surfaces considérées ici, introduisent effectivement une contamination parfois non négligeable.

#### **Contamination inhérente**

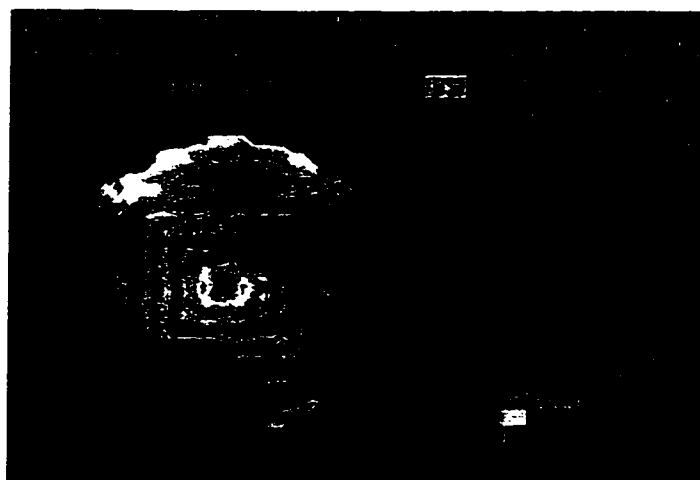
La contamination métallique peut être introduite dans le volume lors de la croissance ou du dépôt des couches minces. En général cette contamination a pour effet de diminuer la valeur moyenne des longueurs de diffusion. La carte des longueurs de diffusion mesurées sur la pastille de référence après le dépôt et la gravure du polysilicium est donnée à la figure 5.1.A Nous remarquons que la longueur de diffusion moyenne après ces deux

étapes est d'environ 70  $\mu\text{m}$  seulement, comparée à une longueur de diffusion moyenne initiale de l'ordre de 650  $\mu\text{m}$ .

Les cartes des longueurs de diffusion mesurées sur les pastilles de référence après la croissance et la gravure de l'oxyde et après le dépôt et la gravure du nitrure sont également données aux figures 5.1.B et 5.1.C Les longueurs de diffusion moyennes obtenues sont respectivement de 111  $\mu\text{m}$  et de 932  $\mu\text{m}$ .

Pour l'étude de l'efficacité du nettoyage RCA ``A`` et ``C`` sur ces couches minces, les cartes des longueurs de diffusion obtenues après le nettoyage de la contamination transférée par le support (figure 5.5.C pour le polysilicium) seront comparées avec les cartes de référence de la figure 5.1. Les impuretés métalliques transférées lors de la manipulation vont simplement diminuer localement les longueurs de diffusion.

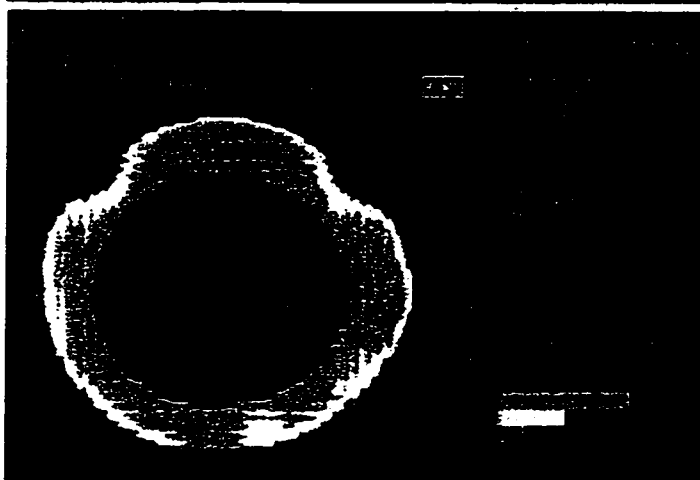
Nous remarquons dans les figures 5.1.A et 5.1.C que le support du RTA en soi introduit toujours une certaine quantité de contamination métallique au centre de la pastille. Les basses longueurs de diffusion observées autour du centre de la carte des longueurs de diffusion de la figure 5.1.C sont causées par un transfert de contamination métallique provenant des « vacuum pick-up ».



$$L_{\text{moy}} = 70,2 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 50,2 \mu\text{m}$$

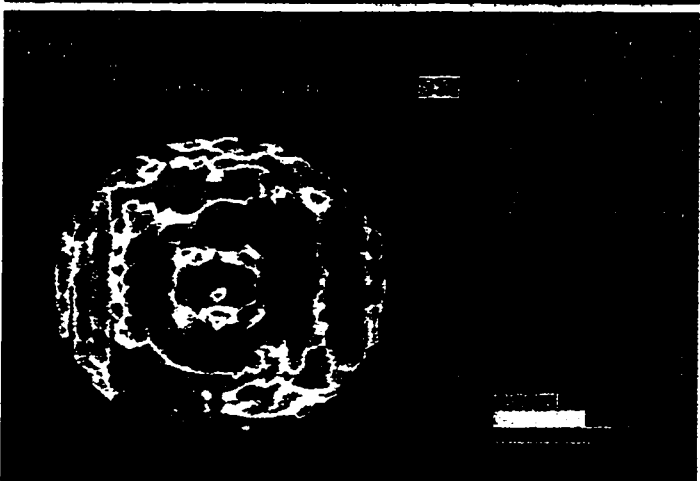
A.



$$L_{\text{moy}} = 111 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 52 \mu\text{m}$$

B.



$$L_{\text{moy}} = 932 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 231 \mu\text{m}$$

C.

**Figure 5.1:** Cartes des longueurs de diffusion obtenues pour les pastilles de référence; A. après la dépôt et la gravure d'une couche mince de polysilicium; B. après la croissance et la gravure d'une couche mince d'oxyde; C. après la dépôt et la gravure d'une couche mince de nitrure.

Finalement, la contamination métallique introduite lors de la gravure des couches minces à l'endos des pastilles à l'aide du 402 TEGAL, est enlevée par le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` effectué après l'étape de la gravure. Nous allons voir dans la prochaine section que ce nettoyage est efficace pour enlever cette contamination métallique.

### **Signaux parasites**

Le patron de forme carrée à la figure 5.1 est simplement un signal parasite (« artefact ») causé lors de la mesure des longueurs de diffusion par un détecteur de température défectueux sur la station SDI. Ce patron se retrouve dans la majorité des cartes de diffusion effectuées lors de la caractérisation des nettoyages chimiques.

La précipitation d'oxygène lors de l'oxydation thermique est probablement la cause de la série de cercles concentriques de longueurs de diffusion variables observée dans la figure 5.1.B.

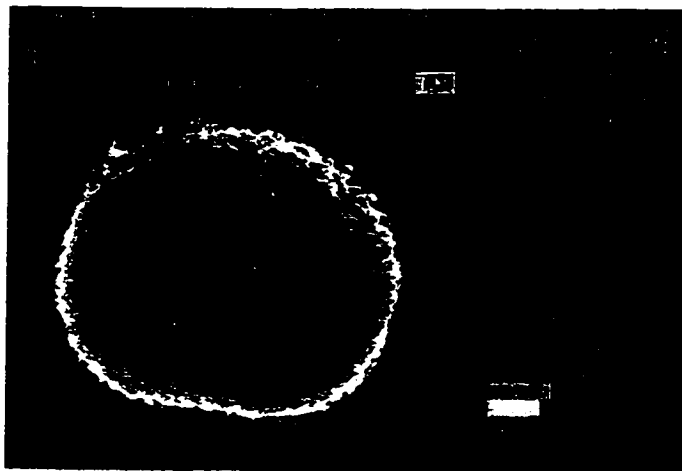
### **5.2.2. Nettoyage de l'endos du silicium**

#### **Les nettoyages FSI ``B`` et RCA ``A`` et ``C``**

Les nettoyages FSI ``B`` et RCA ``A`` et ``C`` se sont avérés efficaces pour enlever les particules et la contamination métallique autant sur la surface rugueuse que sur la surface polie du silicium. A titre d'exemple nous détaillerons ici le cas du nettoyage FSI ``B``.

Les résultats complets sur tous les types de nettoyage sont présentés en annexe B.

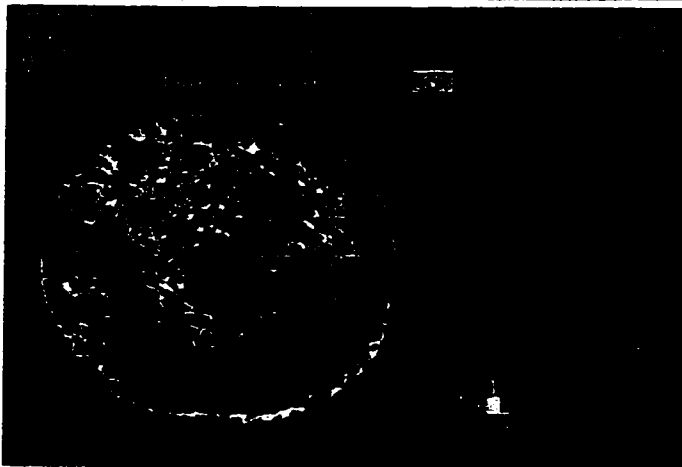
Les différentes cartes des longueurs de diffusion obtenues avec le nettoyage FSI ``B`` de la contamination transférée à l'endos des pastilles par le support du 402 TEGAL sont données à la figure 5.2. En comparant la carte des longueurs de diffusion pour la pastille non nettoyée donnée en A avec la carte effectuée après le nettoyage FSI ``B`` donnée en B, nous remarquons que les longueurs de diffusion sont beaucoup plus élevées pour la pastille nettoyée. En effet, la longueur de diffusion minimale pour la pastille non nettoyée est de seulement 26  $\mu\text{m}$ , tandis que pour la pastille nettoyée la longueur de diffusion minimale est de 190  $\mu\text{m}$ .



A.

$$L_{\text{moy}} = 98 \mu\text{m}$$

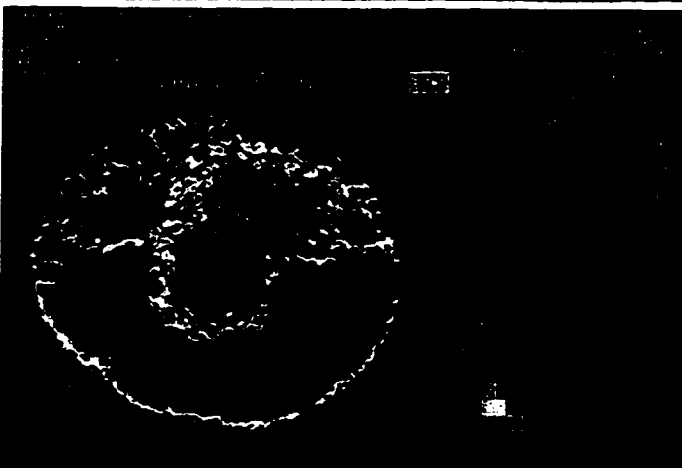
$$L_{\text{min}} = 26 \mu\text{m}$$



B.

$$L_{\text{moy}} = 1923 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 190 \mu\text{m}$$



C.

$$L_{\text{moy}} = 1688 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 219 \mu\text{m}$$

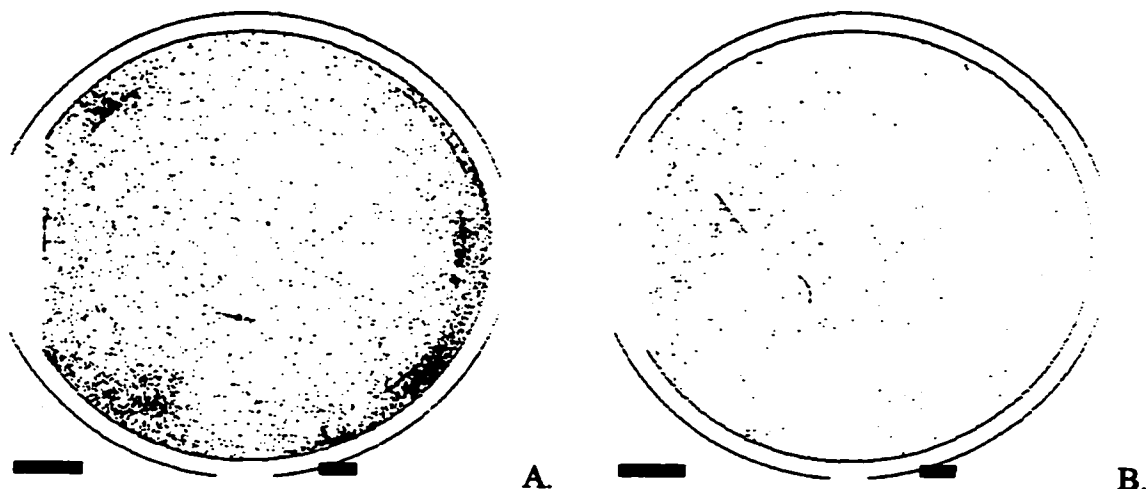
**Figure 5. 2:** A. Carte des longueurs de diffusion de l'endos d'une pastille de silicium imprimée sur un appareil de gravure plasma Tegal; B. Carte des longueurs de diffusion après un nettoyage FSI "B" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. Carte des longueurs de diffusion d'une pastille de référence après un nettoyage FSI "B" seulement.

La morphologie de la surface ne semble pas influencer l'efficacité des nettoyages chimiques étant donné que les résultats obtenus après le seul nettoyage FSI ``B`` de la surface polie (voir annexe B) sont pratiquement identiques à ceux présentés à la figure 5.2.

De plus, en comparant la carte des longueurs de diffusion obtenue pour la pastille de référence donnée en 5.2.C. avec la carte obtenue après nettoyage donnée en 5.2.B., nous remarquons que les basses longueurs de diffusion observées ne résultent pas d'une contamination métallique résiduelle laissée sur la surface après le nettoyage FSI ``B``. Étant donné que la pastille de référence n'a pas été imprimée sur le support de l'appareil 402 TEGAL, le patron des basses longueurs de diffusion des cartes B. et C. est causé uniquement par le support du RTA. L'introduction d'une contamination lors du procédé de la diffusion des impuretés métalliques dans le volume est inévitable (section 4.2.1).

Le nettoyage FSI ``B`` est aussi très efficace pour enlever les particules de la surface polie du silicium. Les cartes de particules avant et après le nettoyage sont données à la figure 5.3. Nous remarquons que plus de 93% des particules de dimensions supérieures à 0,3  $\mu\text{m}$  sont enlevées par ce nettoyage .





**Figure 5.3:** A. Carte de particules pour une pastille de silicium imprimée sur le support du 402 TEGAL; B. Carte de particules pour la même pastille qu'en A. après un nettoyage FSI "B".

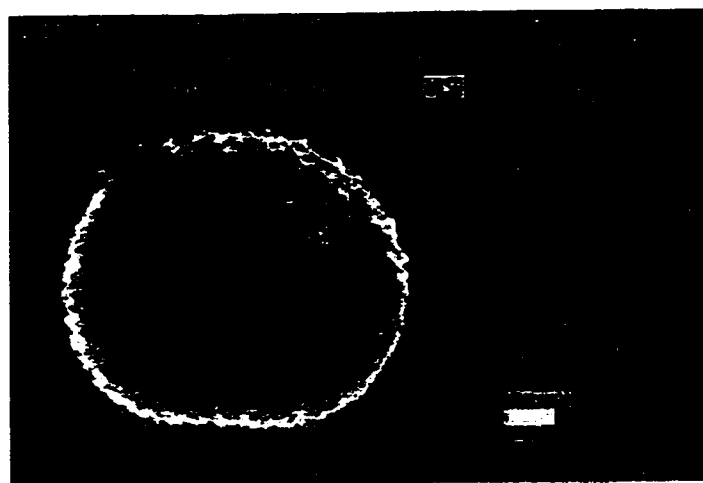
Des résultats comparables à ces nettoyages FSI "B" ont été observés avec le nettoyage RCA "A" et "C" et sont fournis en annexe B à ce document.

### **Le nettoyage SC1**

Le nettoyage SC1 a aussi été caractérisé pour l'enlèvement des particules et de la contamination métallique. Ce nettoyage s'est avéré efficace pour l'enlèvement des particules et, en particulier, des particules métalliques transférées sur les deux surfaces du silicium par le support du 402 TEGAL. En effet, le patron des basses longueurs de diffusion obtenu après l'impression de l'endos des pastilles (figure 5.4.A.) n'est plus présent après le nettoyage (figure 5.4.B.).

Les longueurs moyennes de diffusion obtenues pour la pastille nettoyée et la pastille de référence sont par contre relativement faibles comparées aux résultats obtenus avec le nettoyage FSI ``B`` (figures 5.2.B. et 5.2.C.). Ces basses longueurs de diffusion sont probablement causées par un dépôt de contamination métallique provenant des produits chimiques utilisés lors du nettoyage. Le dépôt de contamination est uniforme car il ne reste que 223 particules de dimension supérieure à  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  sur la surface après le nettoyage (plus de 84% des particules sont enlevées lors du nettoyage). Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que le nettoyage SC1 est reconnu pour introduire une quantité significative d'impuretés, comme le fer, sur la surface du silicium (section 3.1.1).

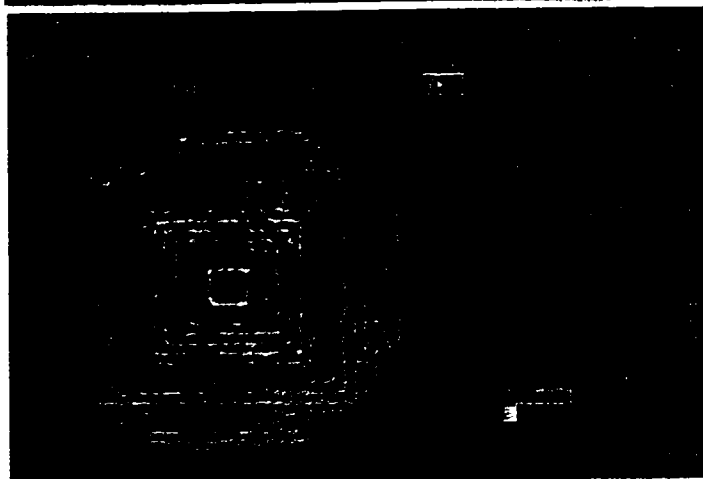
Il est également possible que la contamination métallique transférée lors de la manipulation soit simplement redistribuée sur la surface entière de la pastille. Mais cette dernière hypothèse est peu probable étant donné que les longueurs de diffusion obtenues pour la pastille de référence données en 5.4.C. sont pratiquement identiques à celles obtenues pour la pastille nettoyée en 5.4.B. Cependant cette hypothèse ne peut être exclue car la contamination métallique a pu être déposée uniformément sur ces deux pastilles par l'entremise des produits chimiques.



$$L_{\text{moy}} = 99 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 35 \mu\text{m}$$

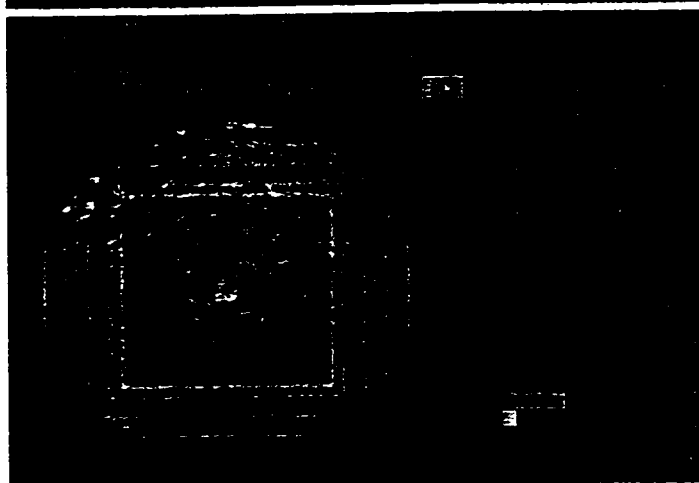
A.



$$L_{\text{moy}} = 85 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 7 \mu\text{m}$$

B.



$$L_{\text{moy}} = 79 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 0 \mu\text{m}$$

C.

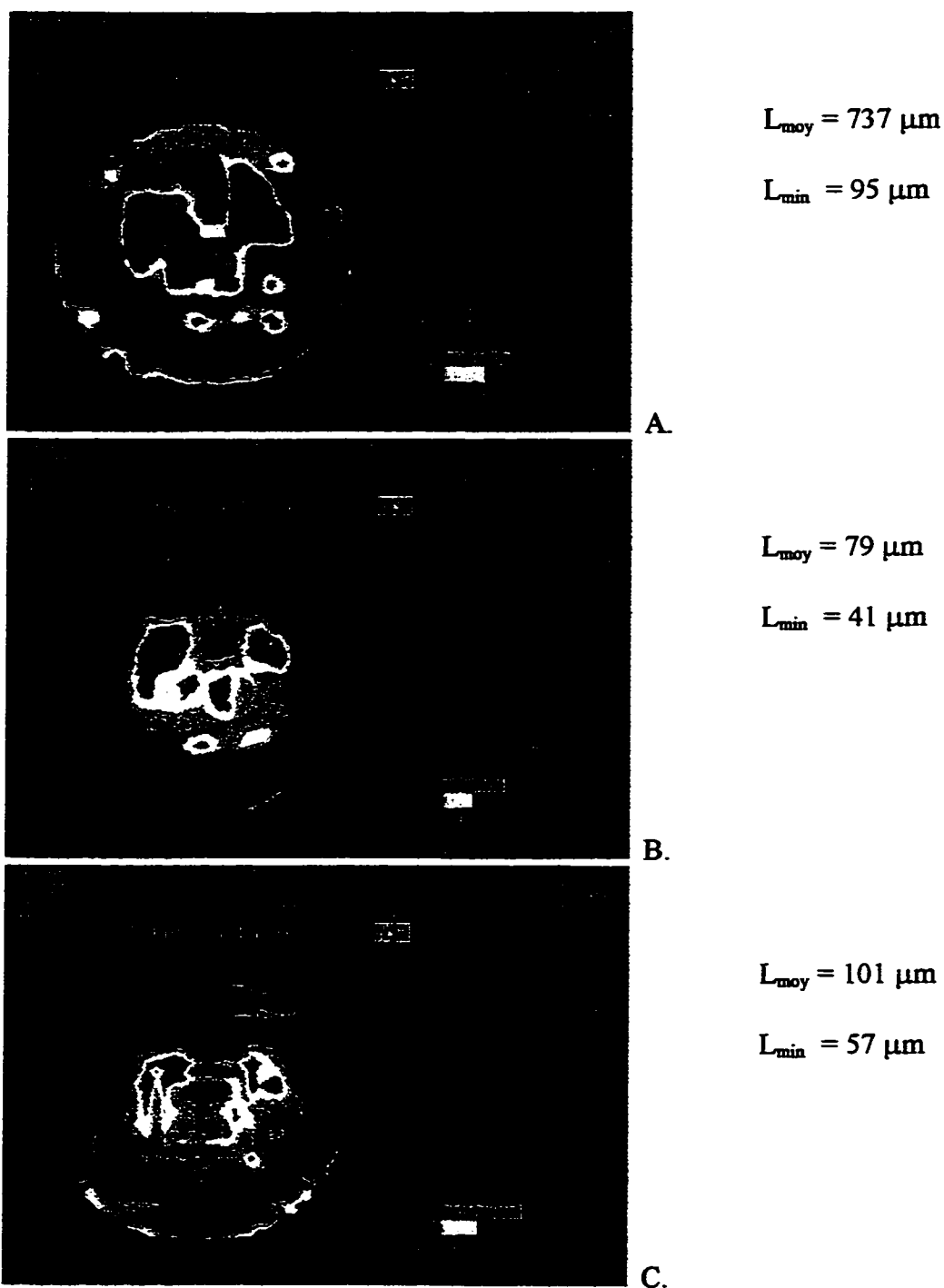
**Figure 5.4:** A. Carte des longueurs de diffusion de l'endos d'une pastille de silicium imprimée sur un appareil de gravure plasma Tegal; B. Carte des longueurs de diffusion après un nettoyage SC1 d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. Carte des longueurs de diffusion d'une pastille de référence après un nettoyage SC1 seulement.

### 5.2.3. Surface recouverte de polysilicium

Seulement le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` est caractérisé pour l'enlèvement de la contamination métallique transférée sur la surface de polysilicium. Dans la section précédente, on a en effet souligné que celui-ci est aussi efficace que le nettoyage FSI ``B`` du moins pour les deux faces du silicium. Cependant le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` d'une surface de polysilicium s'avère moins efficace que pour la surface de silicium, et il en serait probablement de même pour le nettoyage FSI ``B``.

Les cartes de longueurs de diffusion obtenues avant et après nettoyage de la contamination transférée par le support de l'appareil 401 RAIN sont données à la figure 5.5. La carte des longueurs de diffusion donnée en A. est obtenue pour un transfert de la contamination sur une surface de silicium, tandis que celle donnée en B. est obtenue pour une surface recouverte de polysilicium. En comparant ces deux cartes, nous remarquons que la contamination métallique diffuse à travers de la couche mince de polysilicium.

Nous remarquons de plus que la contamination métallique n'est pas complètement enlevée par le nettoyage RCA ``A`` et ``C``. Le patron des basses longueurs de diffusion causé par le transfert de contamination dû au support de l'appareil de gravure Rainbow (figure 5.5.B.) est toujours observé sur la carte obtenue après le nettoyage (figure 5.5.C.). La longueur de diffusion moyenne est par contre légèrement plus élevée pour la pastille nettoyée.



**Figure 5.5:** A. Carte des longueurs de diffusion d'une pastille de silicium imprimée sur un appareil de gravure plasma Rainbow; B. Carte des longueurs de diffusion d'un pastille recouverte d'une couche mince de polysilicium imprimée sur le même appareil; C. Carte des longueurs de diffusion après un nettoyage RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en B.

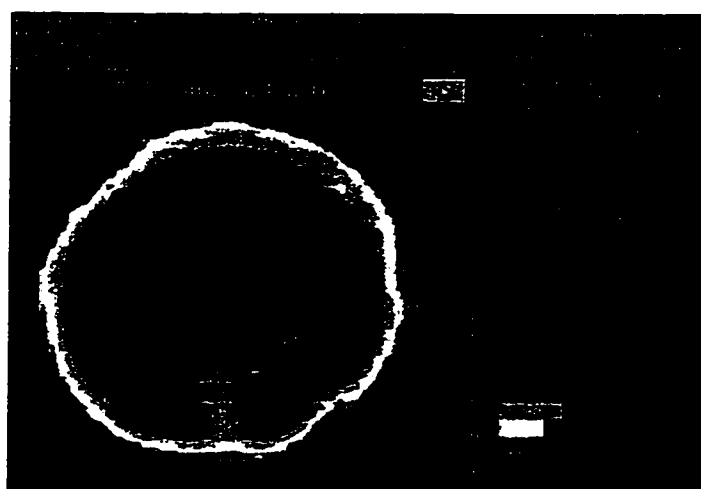
Ce résultat n'est pas surprenant étant donné que les impuretés métalliques sont probablement confinées entre les grains du polysilicium. La largeur de ces grains pour le dépôt d'une couche mince de polysilicium à une température de 620 °C est entre 0,1 et 0,3  $\mu\text{m}$ . Le nettoyage de la contamination métallique transférée lors de la manipulation des pastilles recouvertes de polysilicium est donc moins efficace que pour une surface de silicium. L'on suppose qu'il en serait de même pour le nettoyage FSI ``B``.

#### **5.2.4. Surfaces recouvertes d'oxyde et de nitrure de silicium**

Il est impossible de caractériser le nettoyage conventionnel de ces surfaces par la technique SPV étant donné qu'elles constituent des barrières à la diffusion d'une contamination métallique transférée par les supports.

Le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` de la contamination métallique sur une surface recouverte d'une couche mince d'oxyde n'a pu être caractérisé parce que l'oxyde de silicium agit comme barrière à la diffusion. En effet, tel que montré à la figure 5.6, aucune trace du support de l'appareil de gravure Rainbow (401 RAIN) n'est observé sur la carte des longueurs de diffusion obtenue après le transfert de la contamination métallique sur la surface polie recouverte de l'oxyde. De plus, les longueurs de diffusion minimum des pastilles contaminées et non contaminées sont du même ordre de grandeur (tableau 5.4) et

se comparent avec la longueur de diffusion minimale obtenue sur la pastille de référence après la croissance et la gravure de l'oxyde (figure 5.1.B.). La contamination métallique transférée sur l'oxyde par le support ne diffuse tout simplement pas dans le volume du silicium lors de l'étape RTA. Il est donc impossible d'évaluer l'efficacité des nettoyages chimiques de surfaces recouvertes d'oxyde à l'aide de la technique SPV.



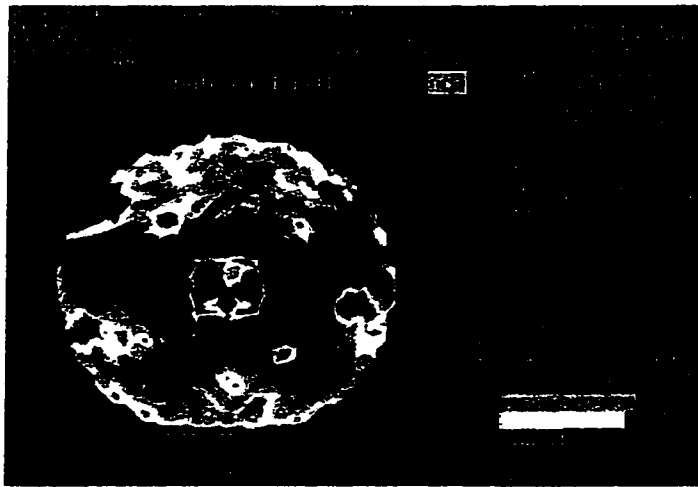
$$L_{\text{moy}} = 127 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 73 \mu\text{m}$$

**Figure 5.6:** Carte des longueurs de diffusion d'une pastille recouverte d'une couche mince d'oxyde imprimée sur un appareil de gravure plasma Rainbow.

Un résultat similaire est obtenu pour une surface recouverte de nitrure de silicium. La carte des longueurs de diffusion pour une pastille recouverte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  imprimée sur le support de l'appareil de gravure plasma Rainbow (401 RAIN) est montrée à la figure 5.7. Nous remarquons en effet qu'il n'y a aucun patron de basses longueurs de diffusion qui seraient attribuables au transfert d'une contamination par le support. Les longueurs de

diffusion minimum des pastilles contaminées et non contaminées sont aussi données dans le tableau 5.4. Nous remarquons que ces longueurs de diffusion sont du même ordre de grandeur. La couche mince de nitrure de silicium agit donc également comme barrière à la diffusion de la contamination métallique. Les basses longueurs de diffusion observées dans la figure 5.7 sont causées uniquement par un transfert de contamination métallique provenant du support du RTA.



$$L_{\text{moy}} = 595 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 317 \mu\text{m}$$

**Figure 5.7:** Carte des longueurs de diffusion d'un pastille recouverte d'une couche mince de nitrure de silicium imprimée sur un appareil de gravure plasma Rainbow.

**Tableau 5.4:** Longueurs de diffusion minimum pour les pastilles recouvertes de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Les pastilles contaminées ont été imprimées sur le support de l'appareil de gravure plasma Rainbow (401 RAIN).

	<i>Pastilles contaminées</i>	<i>Pastilles non contaminées</i>
$\text{SiO}_2$	73 $\mu\text{m}$	52 $\mu\text{m}$
$\text{Si}_3\text{N}_4$	317 $\mu\text{m}$	231 $\mu\text{m}$



D'autres techniques que la méthode SPV devraient être utilisées pour mesurer l'efficacité des nettoyages chimiques dans l'enlèvement de la contamination métallique sur des pastilles recouvertes de  $\text{SiO}_2$  et de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Étant donné que la contamination métallique présente sur ces couches minces ne diffuse pas dans le volume du silicium, une technique de surface tel que VPD-TXRF serait appropriée.

Les résultats obtenus dans cette section ont une portée importante sur l'introduction de contamination métallique dans le volume du silicium lors du fonctionnement des dispositifs micro-électroniques. En effet, la contamination métallique peut diffuser dans le volume lors de l'utilisation étant donné que les températures d'opération sont généralement plus élevées que 80 °C. La contamination introduite à l'endos n'atteindra pas la région active des dispositifs mais, par contre, la contamination introduite sur la surface avant diffuse directement dans la région active affectant ainsi les performances des dispositifs. Cette contamination peut être introduite sur la surface avant lors des différentes étapes de fabrication du « back-end ».

Pour des dispositifs de type bipolaire, la couche mince de polysilicium est directement en contact avec la pastille. Par conséquent, lors de l'utilisation, la contamination métallique introduite sur la surface avant diffuse au travers de la couche mince de polysilicium pour atteindre la région active étant donné qu'une telle couche n'agit pas comme une barrière de diffusion. Par contre, la contamination métallique ne peut diffuser dans le volume des

dispositifs de type MOS étant donné que la couche mince de polysilicium est déposée sur un oxyde de grille. Nous avons montré dans cette section qu'une telle couche agit comme barrière de diffusion à la contamination métallique.

## CHAPITRE 6

### NETTOYAGE PAR LASER EXCIMÈRE

Nous avons vérifié au chapitre précédent que les nettoyages conventionnels en milieu liquide sont efficaces pour enlever la contamination métallique introduite à l'endos des pastilles de silicium. Par contre, les nettoyages en milieu liquide ne peuvent être effectués à toutes les étapes du procédé de fabrication des dispositifs micro-électroniques. Le nettoyage par laser excimère est une méthode de nettoyage à sec prometteuse pour l'industrie étant donné que ce nettoyage peut être utilisé là où les nettoyages conventionnels ne peuvent l'être. De plus, le nettoyage par laser excimère présente de nombreux avantages par rapport aux nettoyages en milieu liquide étant donné qu'aucun produit chimique n'est utilisé et qu'aucune étape de rinçage et de séchage n'est nécessaire.

Nous avons démontré au chapitre 4 que la manipulation des pastilles transfère une quantité significative de particules et de contamination métallique sur l'endos des pastilles.

L'enlèvement de cette contamination est essentiel afin d'éviter la diffusion des impuretés métalliques dans le volume du silicium lors d'un procédé à haut budget thermique.

Certaines études récentes ont démontré que le nettoyage par laser excimère peut enlever certaines particules métalliques, par exemple l'or, de la surface polie du silicium [101,

102]. Par contre, aucune étude n'a été effectuée jusqu'à présent pour évaluer l'efficacité de l'enlèvement des particules métalliques à l'endos des pastilles de silicium avec un nettoyage par laser excimère.

Dans ce chapitre nous allons premièrement vérifier l'efficacité du nettoyage laser excimère pour enlever la contamination métallique de la surface polie du silicium. Nous allons par la suite caractériser pour la première fois l'efficacité de l'enlèvement de la contamination métallique sur l'endos des pastilles de silicium.

## **6.1 Méthodologie**

### **6.1.1 Étapes de l'expérience**

Pour cette expérience, des particules d'oxyde de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 0,5 à 2  $\mu\text{m}$  de diamètre sont utilisées comme impuretés métalliques. Ces particules sont déposées sur la surface polie et la surface rugueuse du silicium à l'aide d'un vaporiseur PMS PG-100 [115]. Cet appareil permet le dépôt uniforme d'une quantité déterminée de particules sur la pastille de silicium.

L'efficacité du nettoyage par laser excimère pour enlever les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est caractérisée sur les deux surfaces du silicium. Pour la surface polie, l'efficacité du

nettoyage est évaluée à l'aide des mesures du nombre de particules, des longueurs de diffusion et des concentrations de fer avant et après le nettoyage. Pour l'endos, aucune mesure du nombre de particules n'est effectuée étant donné qu'il est pratiquement impossible de détecter les particules sur cette surface rugueuse de la pastille.

### **Mesure des cartes de longueurs de diffusion et des concentrations de fer**

La méthodologie utilisée pour mesurer les longueurs de diffusion et les concentrations de fer à l'aide de l'appareil SDI (section 2.3.1) est semblable à celle décrite dans la section 4.1. Avant toute mesure SPV, les surfaces des pastilles sont préparées avec un nettoyage RCA ``A`` et ``C`` modifié suivi d'une immersion dans un bain de HF dilué. Les longueurs de diffusion initiales sont d'abord mesurées afin de vérifier la qualité des pastilles de départ. Après une certaine période de temps (environ une semaine), les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont déposées sur la surface avant ou sur l'endos de la pastille de silicium; ce délai est causé par le fait que la station SDI n'est pas située dans la même ville (Ottawa) que le système de nettoyage par laser excimère (Montréal). Au moment du dépôt des particules la surface est hydrophobe, c'est à dire recouverte d'un mince film d'hydrocarbure et d'oxygène, étant donné que le silicium a eu le temps de réagir avec l'air ambiant. Des pastilles de 500  $\mu\text{m}$  d'épaisseur (100 mm. de diamètre) sont utilisées lors de cette expérience.

Pour caractériser l'efficacité du nettoyage par laser excimère, seulement une pastille sur deux est nettoyée afin d'obtenir la quantité de fer introduite lors du dépôt des particules. De plus, des pastilles non contaminées par les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ont été nettoyées pour mesurer la contamination introduite uniquement lors du nettoyage par laser excimère. Ces dernières pastilles sont identifiées comme étant des pastilles de référence.

Préalablement à toute mesure SPV, la contamination métallique est diffusée dans le volume du silicium à l'aide d'un RTA. Il est important de noter que nous avons utilisé un différent RTA pour cette expérience qui est situé au Conseil National de Recherche du Canada. Nous avons trouvé que ce RTA ne transfère aucune contamination métallique sur la surface de la pastille, contrairement au RTA que nous avons utilisé dans les deux premières parties de cette recherche. La diffusion du fer est toujours effectuée à 1050 °C pour une durée de 4 minutes.

Les concentrations de fer sont mesurées uniquement à 9 points sur la pastille de silicium étant donné que l'activation thermique à l'aide du bain chaud d'acide phosphorique ne peut être effectuée pour des pastilles de 100 mm de diamètre. La séparation des paires Fe-B s'effectue optiquement à l'aide de la station SDI (section 2.3.1).

**Tableau 6.1:** Étapes effectuées pour la caractérisation de l'efficacité du nettoyage par laser excimère.

<i>Étapes</i>	<i>Description</i>
1.	-Mesure des longueurs de diffusion initiales
2.	-Dépôt des particules $\text{Fe}_2\text{O}_3$ sur les surfaces polies et rugueuses.
3.	-Nettoyage par laser excimère d'une pastille sur deux après le dépôt des particules
4.	-Diffusion du fer pour les pastilles nettoyées et non nettoyées.
5.	-Mesure de la carte des longueurs de diffusion
6.	-Calcul des concentrations de fer

Les cartes de particules ont été effectuées avant et après le nettoyage par laser excimère (étape 3 du tableau 6.1).

### **Mesure des cartes de particules**

Avant toute mesure des longueurs de diffusion, une première évaluation de l'efficacité du nettoyage par laser excimère est effectuée à l'aide d'une mesure des cartes de particules. Les conditions optimales de nettoyage peuvent être rapidement déterminées étant donné que le compteur de particules PMS (décrit dans la section 2.3.4) est situé dans la même pièce que le système de nettoyage par laser excimère. Afin de préparer une surface reproductible, les pastilles sont nettoyées avant le dépôt de particules à l'aide du nettoyage SC1 (section 3.1.1). Le nettoyage SC1 laisse une surface hydrophile (couverte d'un oxyde) et exempte de particules. Une première carte de particules est mesurée après le

dépôt des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , tandis que la seconde est mesurée sur la même pastille après le nettoyage par laser excimère de la surface contaminée. Les données sont recueillies uniquement sur un cercle de 30 mm de diamètre afin de rejeter une bordure de 35 mm. Le nettoyage par laser est effectué sur un carré d'une dimension minimale de 40 mm de côté afin d'éviter les effets de bords. Lorsque les conditions optimales sont obtenues, l'enlèvement des particules est par la suite caractérisé sur des surfaces identiques à celles utilisées lors de la mesure des longueurs de diffusion (surfaces hydrophobes).

### **Nettoyage par laser excimère**

Les deux techniques de nettoyage par laser excimère décrites à la section 3.3.1 ont été caractérisées lors de cette expérience. Les résultats obtenus à l'aide de la technique de nettoyage laser à sec sont présentés à la section 6.2.1, tandis que ceux obtenus à l'aide de la technique de nettoyage laser humide seront présentés à la section 6.2.2. Le montage du système de nettoyage par laser excimère est décrit ci-après.



### 6.1.2. Montage du système de nettoyage par laser excimère

Le montage du système de nettoyage par laser excimère est schématisé à la figure 6.1.

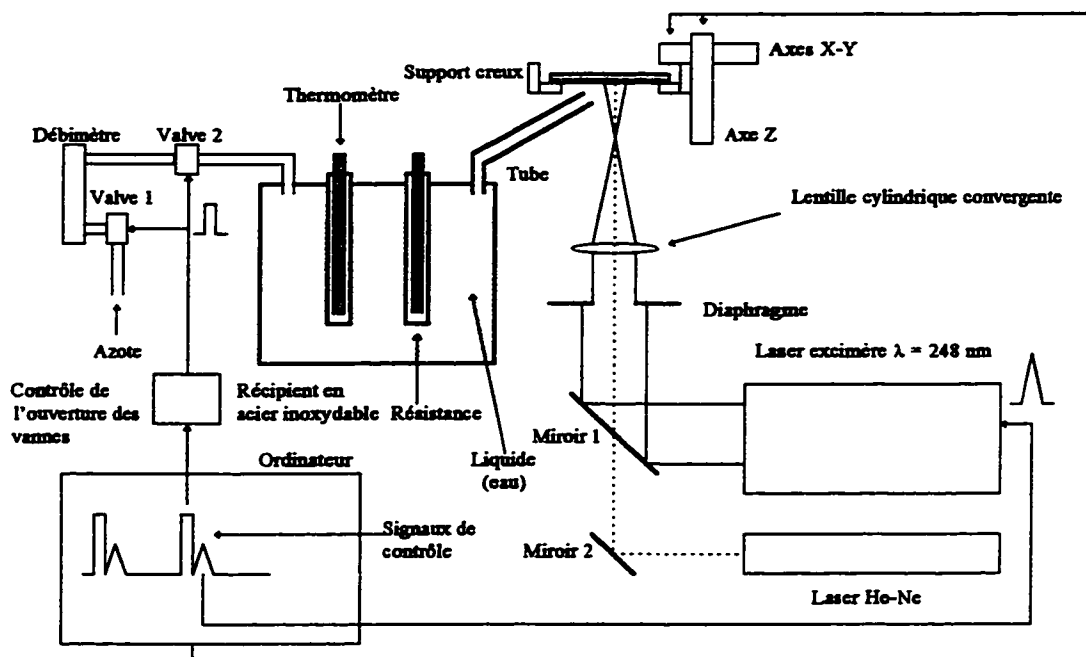


Figure 6.1: Montage du système de nettoyage par laser excimère

Un laser excimère KrF de longueur d'onde de 248 nm ayant une impulsion de 22 ns est utilisé pour nettoyer les pastilles. Les composantes optiques du système sont placées de façon à ce que le faisceau du laser excimère soit dirigé sur la pastille à angle droit après être passé à travers un diaphragme rectangulaire et une lentille cylindrique convergente.

Un laser He-Ne émettant dans le rouge est orienté dans l'axe optique du laser excimère pour évaluer la position du faisceau sur la pastille.

La surface de la pastille est orientée vers le bas afin d'éviter que les particules éjectées lors du nettoyage se redéposent sur la surface. La pastille repose sur un support creux en Téflon; uniquement le contour de la surface à nettoyer est en contact avec le support. Étant donné que les cartes de particules sont mesurées à l'intérieur d'une région d'environ 30 mm de diamètre autour du centre de la pastille, le transfert de particules provenant du support n'influence aucunement nos résultats. De plus l'utilisation d'un support en Téflon diminue les risques de transfert de contamination métallique à la surface de la pastille.

Le support creux peut être déplacé selon les trois axes à l'aide de trois positionneurs. Le déplacement selon l'axe optique (axe Z) permet de varier la fluence du laser excimère, tandis que le déplacement selon les deux autres axes (axes X et Y) permet de positionner la pastille.

La technique de nettoyage laser humide nécessite un système pour former un film liquide de quelques micromètres d'épaisseur sur la surface. Ce système, illustré à la figure 6.1, est composé d'un récipient en acier inoxydable fermé rempli à 50 % d'eau déionisée (liquide utilisé lors de cette expérience) et d'un tube relié au couvercle du récipient. L'eau est chauffée à 40 °C à l'aide d'une résistance et d'un thermomètre intégrés au récipient. Une

vapeur d'eau est ainsi formée dans la partie supérieure du récipient. Un débit d'azote permet d'apporter la vapeur d'eau à la surface par le tube, qui est également chauffé aux alentours de 50 °C à l'aide d'un fil chauffant afin d'éviter une condensation sur les parois. À la surface, la vapeur d'eau se condense et forme le film liquide.

Lors de cette étude, nous avons utilisé l'eau déionisée provenant du système de distribution de l'École Polytechnique. Nous verrons à la section 6.2.2 que cette eau déionisée dépose une quantité significative d'impuretés métalliques lors du nettoyage laser. Afin de réduire l'introduction de contamination métallique, l'eau déionisée et le système de dépôt du film d'eau devront être remplacés.

L'épaisseur de l'eau condensée à la surface est contrôlée à l'aide de deux vannes et d'un débitmètre. Le débit d'azote et le temps d'ouverture des vannes vont déterminer l'épaisseur et la superficie du film d'eau. Celui-ci dépend aussi de l'inclinaison du bec et de sa distance par rapport à la surface.

Lors de cette expérience, nous avons choisi un débit d'azote 5400 ml/min et une ouverture des vannes de 0,3 seconde, ce qui nous donne un volume d'azote d'environ 27 ml et un film d'eau de 2 cm de diamètre. La distance et l'angle du bec par rapport au substrat utilisé sont respectivement de 10 mm et de 45°. Connaissant ces paramètres, nous pouvons estimer l'épaisseur de l'eau à la surface en se servant de la loi des gaz parfaits et

en supposant que tout l'eau sortant du bec se condense sur la surface à nettoyer. Sachant que la tension de vapeur de l'eau est de 7,384 kPa à 40 °C, et que le volume massique de l'eau, est de 0,001 m<sup>3</sup>/kg nous obtenons une épaisseur d'environ 2,5 µm:

$$\text{Épaisseur} \sim \frac{mV_L}{A} = \frac{PVM}{RT} \frac{V_L}{\pi(d/2)^2} \sim 2,5 \text{ } \mu\text{m}$$

où m est la masse d'eau, V<sub>L</sub> est le volume massique de l'eau, V est le volume d'azote, M est la masse molaire de l'eau, A et d sont respectivement l'aire et le diamètre du film d'eau, T est la température.

Un ordinateur contrôle le laser, les vannes et les positionneurs selon les axes X et Y de façon à obtenir un nettoyage automatisé et uniforme de la surface.

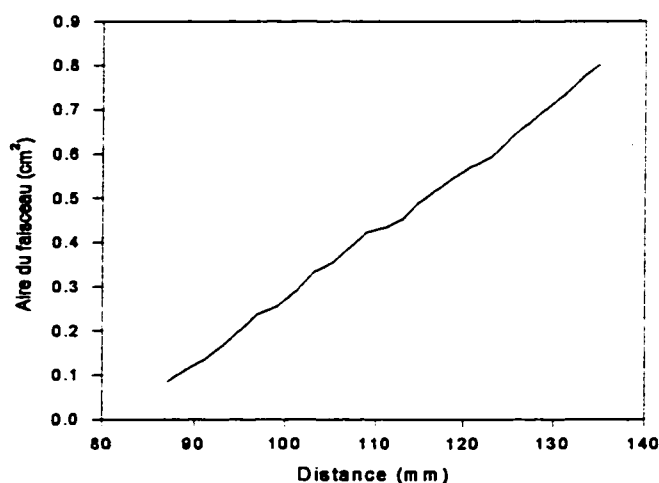
### **Détermination de la fluence laser à la surface**

L'énergie de l'impulsion à la sortie du laser (E) est mesurée à l'aide d'un joulemètre Gentec ED-200. En tenant compte de la perte d'énergie à la lentille, la fluence laser à la surface est déterminée en divisant l'énergie par l'aire du faisceau (A):

$$F = \frac{E}{X} \frac{1}{A} \text{ (mJ/cm}^2\text{)}$$

où X ~ 2 est le facteur de perte d'énergie à la lentille.

La hauteur du faisceau est mesurée sur un papier thermique pour différentes positions de la pastille par rapport à la lentille convergente. Sachant que la largeur du faisceau est de 20 mm, l'aire du faisceau laser, qui est le produit de la hauteur mesurée et de la largeur, est donnée à la figure 6.2.



**Figure 6.2:** Aire du faisceau laser en fonction de la position de l'axe optique.

### 6.1.3. Critères de nettoyage

Nous avons déterminé que le diamètre critique d'une particule métallique présente sur l'endos des pastilles est de  $0,3 \mu\text{m}$ . Les particules métalliques de plus faibles dimensions ne contribuent pas de façon significative à l'augmentation de la concentration dans le volume lors d'une étape de diffusion, étant donné que la concentration introduite est

proportionnelle au volume de la particule. Par exemple, nous avons calculé la densité (nombre de particules par unité de surface) de particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nécessaire pour introduire diverses concentrations de fer dans le volume du silicium, en fonction du diamètre de ces particules (figure 6.3).

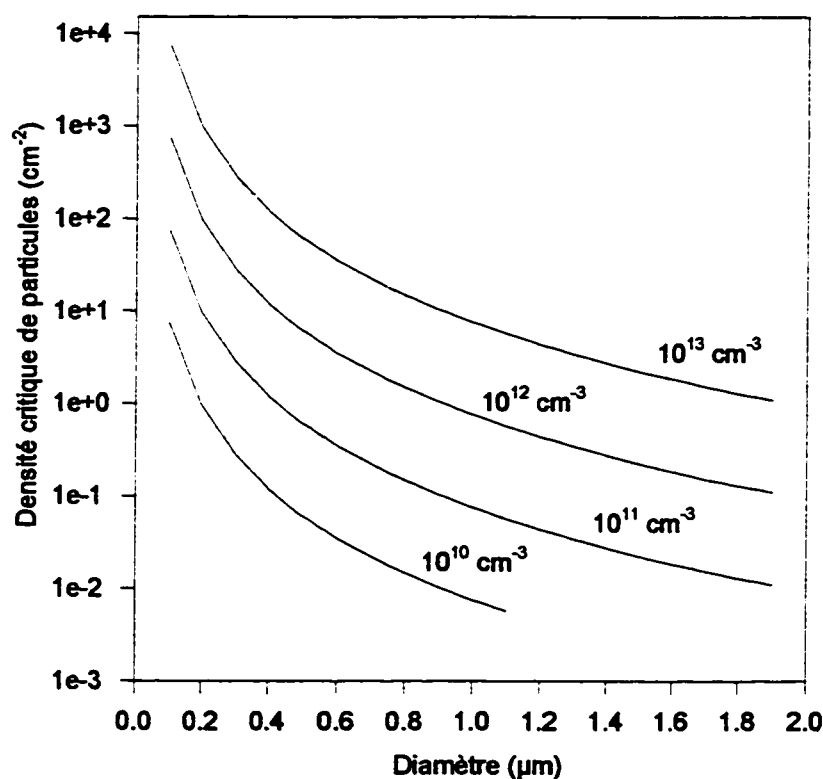
En supposant que la totalité du fer diffuse à l'intérieur de la pastille, nous obtenons:

$$\text{Densité} = [\text{Fe}] \frac{T_{\text{pastille}} m}{V_{\text{particule}} \rho} = 7,58 \times 10^{-14} [\text{Fe}] \cdot d^3 \text{ (cm}^{-2}\text{)}$$

où  $[\text{Fe}]$  est la concentration de fer en  $\text{cm}^{-3}$ ,  $d$  est le diamètre de la particule en  $\mu\text{m}$ . Les autres paramètres sont la masse du fer,  $m$ , la densité des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\rho$ , l'épaisseur de la pastille,  $T_{\text{pastille}}$  et le volume de la particule,  $V_{\text{particule}}$ . La densité des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est de  $5,19 \text{ g/cm}^3$ , et la masse atomique du fer est de 55,85. Le calcul est effectué pour une pastille de 100 mm de diamètre ayant une épaisseur de 500  $\mu\text{m}$ .

Lors des mesures de concentration de fer, nous avons observé que le fer n'est pas complètement diffusé dans le volume, et par conséquent une densité beaucoup plus important de particules est nécessaire pour obtenir ces concentrations. La densité critique de particules est plus élevée pour les particules de 0,1 et 0,2  $\mu\text{m}$  de diamètre. Nous pouvons donc tolérer ces particules sur l'endos de la pastille étant donné qu'elles introduisent de faibles concentrations de fer dans le volume. Par conséquent, l'efficacité du nettoyage par laser excimère est évaluée seulement pour l'enlèvement des particules

$\text{Fe}_2\text{O}_3$  d'un diamètre égal ou supérieur à  $0,3 \mu\text{m}$ . Un nettoyage efficace correspond à un enlèvement total de ces particules. Étant donné qu'un nombre important de particules ( $\geq 0,3 \mu\text{m}$ ) est déposé sur la surface lors de cette expérience (environ 2000 particules dans un cercle de 30 mm de diamètre, ce qui correspond à une densité près de 300 particules/ $\text{cm}^2$ ) afin d'introduire une contamination métallique significative dans le volume, un enlèvement complet de ces particules ne sera probablement pas obtenu.



**Figure 6.3:** Nombre critique de particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nécessaire sur une pastille de 100 mm de diamètre pour introduire différentes concentrations de fer dans le volume du silicium, en fonction de leurs diamètres.

## **6.2 Résultats**

### **6.2.1 Nettoyage laser à sec**

La technique de nettoyage laser à sec s'avère inefficace pour enlever les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la surface polie du silicium.

Nous avons d'abord effectué une série d'essais exploratoires afin d'obtenir les conditions optimales de nettoyage. Nous avons déterminé que la fluence maximale que l'on peut utiliser est d'environ  $350 \text{ mJ/cm}^2$  car au dessus de cette fluence nous observons un endommagement de la surface polie du silicium (autour de  $400 \text{ mJ/cm}^2$ ). À chacune des positions sur la pastille, cinq impulsions laser sont effectuées lors du nettoyage. Les particules ont été déposées sur une surface hydrophile, c'est à dire terminée par une mince couche d'oxyde de silicium. L'histogramme du nombre de particules en fonction de leurs tailles, obtenu à l'aide du PMS avant et après trois nettoyages laser effectués avec une fluence de  $350 \text{ mJ/cm}^2$ , est donné à la figure 6.4.

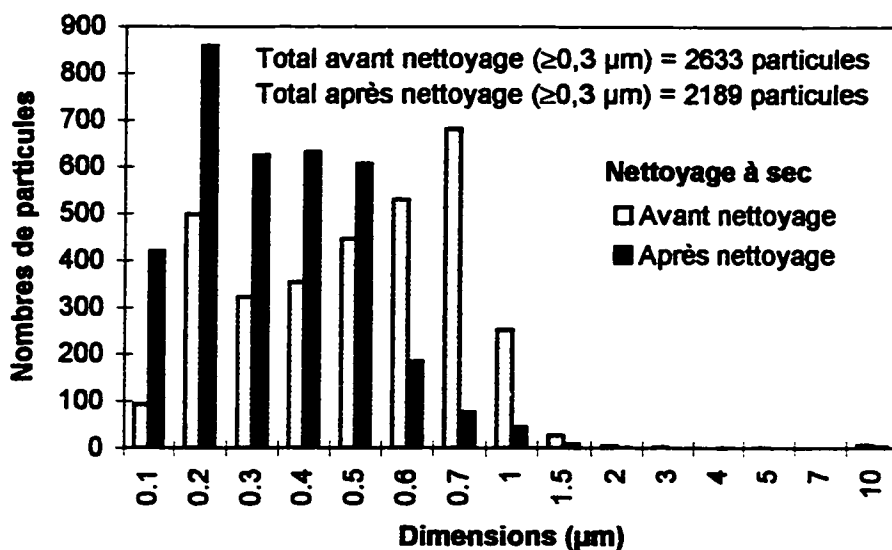
Nous remarquons que seulement les particules de  $0,6 \mu\text{m}$  de diamètre, ou plus, sont enlevées lors du nettoyage, tandis qu'il y a une augmentation du nombre de particules de diamètres plus faibles. Cette augmentation est probablement causée par la séparation d'agrégat de plusieurs particules de faibles diamètres lors du nettoyage laser. Le détecteur



de particules PMS ne peut faire la différence entre une particule et un agrégat de particules; par conséquent un agrégat de particules peut être mesuré comme étant une seule particule de dimension plus élevée.

Le nombre total de particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  d'un diamètre égal ou supérieur à  $0,3 \mu\text{m}$  est de 2189 après trois nettoyage laser à sec, ce qui correspond à une densité de  $310 \text{ particules}/\text{cm}^2$ .

De plus, aucune réduction du nombre de particules n'est observée lorsque l'on effectue plus de trois nettoyage laser. Étant donné qu'un nombre important de particules ne sont pas enlevées de la surface, nous concluons que la technique de nettoyage laser à sec n'est pas efficace pour enlever les particules métalliques. Par conséquent nous n'avons effectué aucune mesure des longueurs de diffusion et des concentrations de fer.



**Figure 6.4:** Histogramme du nombre de particules sur la surface polie du silicium, en fonction de leurs tailles avant et après trois nettoyage laser à sec avec une fluence de  $350 \text{ mJ}/\text{cm}^2$  et 5 impulsions.

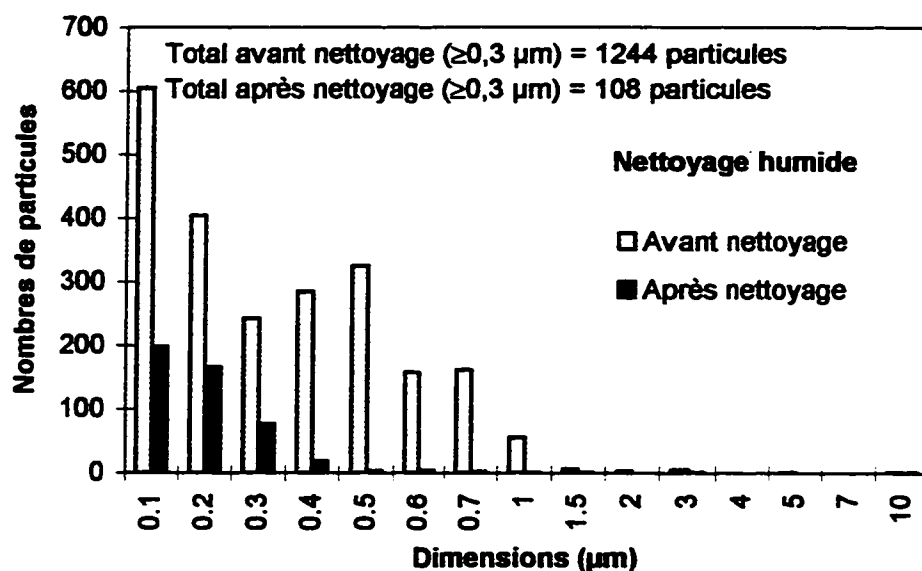
### **6.2.2 Nettoyage laser humide**

#### **Nettoyage de la surface polie de la pastille**

La technique de nettoyage laser humide s'avère efficace pour enlever les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la surface polie du silicium.

Dans un premier temps nous avons déterminé les conditions optimales de nettoyage. La fluence maximale à laquelle aucun endommagement de la surface n'est observé est de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ . De plus nous avons observé qu'une faible variation de l'épaisseur du film d'eau n'influence pas l'efficacité de l'enlèvement des particules. Nous avons donc utilisé lors de cette expérience une épaisseur constante du film d'eau qui est d'environ  $3 \mu\text{m}$  (section 6.1.2). Pour une telle épaisseur, le film d'eau est complètement évaporé après quatre impulsions laser.

L'histogramme du nombre de particules en fonction de leurs tailles, obtenu à l'aide du PMS avant et après trois nettoyages laser humide effectués à une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , est donné à la figure 6.5. Uniquement quatre impulsions laser sont utilisées lors de chaque nettoyage. Les particules ont été déposées sur une surface hydrophile.



**Figure 6.5:** Histogramme du nombre de particules sur la surface polie du silicium, en fonction de leurs tailles avant et après trois nettoyages laser humide avec une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 impulsions et un temps d'ouverture des vannes de 0,3 s.

Un nombre total de 108 particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  d'un diamètre égal ou supérieur à  $0,3 \mu\text{m}$  est obtenu après trois nettoyages laser humide de la surface polie, ce qui correspond à une densité de  $15 \text{ particules/cm}^2$ . Aucun enlèvement additionnel de particules n'est observé pour plus de trois nettoyages laser humide. La technique de nettoyage laser humide est beaucoup plus efficace que la technique de nettoyage laser à sec, dû au fait que les forces d'enlèvement sont beaucoup plus importantes lorsqu'il y a explosion évaporative du film d'eau.

De plus, la présence de l'eau diminue la force d'adhérence de Van der Waals. La constante de Hamaker d'un tel système est donnée par (section 3.3.1):

$$A_{132} = (A_{11}A_{22})^{1/2} + A_{33} - (A_{11}A_{33})^{1/2} - (A_{22}A_{33})^{1/2} = 11,6 \times 10^{-20} \text{ Joule}$$

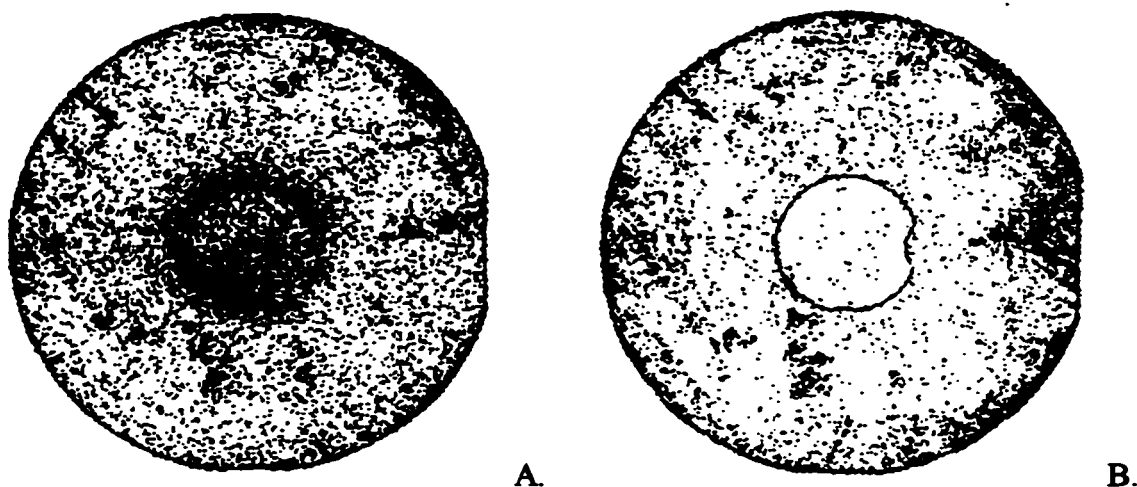
où  $A_{132}$  est la constante de Hamaker du système, déterminée en utilisant les constantes de Hamaker des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , du silicium et de l'eau en joule (soit respectivement  $A_{11}=31 \times 10^{-20}$ ,  $A_{22}=26 \times 10^{-20}$ , et  $A_{33}=3,7 \times 10^{-20}$ ).

La force d'adhérence des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est donc diminuée d'un pourcentage de 63 % par la présence de l'eau. En effet dans les liquides, un mécanisme de répulsion électrostatique à double couches est créé (section 3.3.1). Ainsi pour une surface recouverte d'une mince couche d'oxyde (hydrophile), le potentiel zêta est d'environ -35 mV dans l'eau déionisée tandis que le potentiel zêta des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  est d'environ -6 mV [1]. Une répulsion électrostatique est donc créée, ce qui diminue d'autant la force d'adhérence des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

Étant donné que seulement 15 particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  par  $\text{cm}^2$  demeurent sur la surface polie après le nettoyage laser humide, nous considérons que ce nettoyage est efficace pour l'enlèvement des particules métalliques. Par conséquent, nous évaluerons l'efficacité du nettoyage par laser excimère en terme de longueurs de diffusion et de concentrations de fer. Nous utiliserons ces résultats comme points de comparaison pour évaluer l'efficacité de l'enlèvement des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  à l'endos de la pastille.

Pour les mesures des longueurs de diffusion et de concentrations de fer, les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont déposées sur une surface hydrophobe, c'est à dire recouverte d'une mince couche d'hydrocarbure et d'oxygène. Le dépôt est effectué uniquement dans la région centrale de la pastille délimitée par un cercle de 35 mm de diamètre afin d'établir un patron reconnaissable sur la carte des longueurs de diffusion. La carte des particules obtenue, avant nettoyage, est donnée à la figure 6.6A. Les particules introduites à l'extérieur du cercle proviennent du masque utilisé pour déposer les particules. Ce masque est tout simplement une feuille de papier de qualité salle propre tenue à l'aide de plusieurs pinces en plastique. La carte des particules après trois nettoyages laser humide à  $200 \text{ mJ/cm}^2$  est donnée à la figure 6.6B. Nous remarquons que le type de surface utilisé, hydrophile précédemment et hydrophobe ici, n'influence pratiquement pas l'efficacité du nettoyage laser humide puisque nous obtenons maintenant une densité de particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , d'un diamètre égal ou plus élevé que  $0,3 \mu\text{m}$ , de  $17 \text{ particules/cm}^2$ .

La carte des longueurs de diffusion pour une pastille contaminée de la même façon est donnée à la figure 6.7A. La région des basses longueurs de diffusion correspond à la région contaminée par les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (figure 6.6A). La carte des longueurs de diffusion après 3 nettoyages laser humide effectués à une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , est donnée à la figure 6.7B, tandis que la carte des longueurs de diffusion pour la pastille de référence nettoyée de la même façon est donnée à la figure 6.7C (aucune particule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est déposée sur cette surface).



**Figure 6.6:** A. Carte des particules sur la surface polie du silicium, avant nettoyage. B. Carte des particules sur la surface polie, après trois nettoyages laser humide avec une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 impulsions et un temps d'ouverture des vannes de 0,3 s.

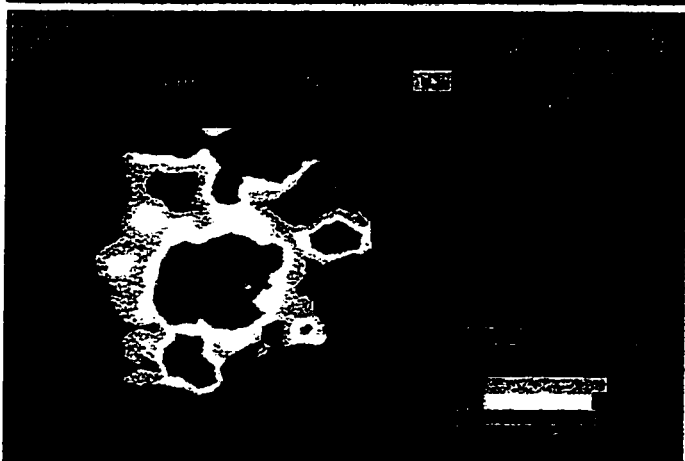
Nous remarquons que la longueur de diffusion minimale avant nettoyage est de  $40 \text{ }\mu\text{m}$ , tandis que celle après nettoyage est de  $141 \text{ }\mu\text{m}$ . Les particules sont éjectées de la surface avant que le fer ne puisse diffuser dans le volume du silicium. La région des basses longueurs de diffusion sur la pastille nettoyée (figure 6.7B) laisse croire que les particules ne sont pas complètement enlevées de la surface. Par contre, une région de basses longueurs de diffusion est également présente au centre de la pastille non contaminée et nettoyée (figure 6.7C). La longueur de diffusion minimale pour cette pastille, qui est de  $120 \text{ }\mu\text{m}$ , est du même ordre de grandeur que pour la pastille après nettoyage (figure 6.7B).



A.

$$L_{\text{moy}} = 222 \mu\text{m}$$

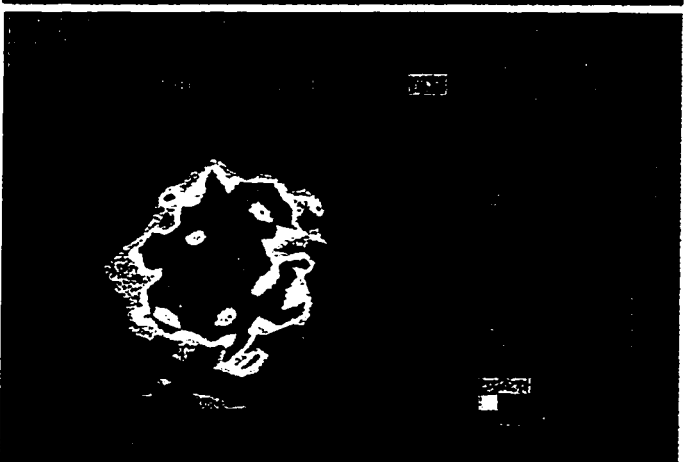
$$L_{\text{min}} = 40 \mu\text{m}$$



B.

$$L_{\text{moy}} = 245 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 141 \mu\text{m}$$



C.

$$L_{\text{moy}} = 205 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 120 \mu\text{m}$$

**Figure 6.7:** A. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille contaminée sur la surface polie par des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . B. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille contaminée après trois nettoyages laser humide avec une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 impulsions et un temps d'ouverture des vannes de 0,3 s. C. Carte des longueurs de diffusion après les mêmes nettoyages qu'en B. pour une pastille de référence non contaminée.

La comparaison des longueurs de diffusion minimales de 6.7B et 6.7C nous permet de conclure qu'une contamination résiduelle, provenant des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  diffusant dans le volume après le nettoyage laser, ne présente pas la limite d'efficacité.

Les basses longueurs de diffusion observées sur la pastille de référence peuvent être attribuées à l'introduction d'une contamination métallique lors du nettoyage laser humide. En effet, nous croyons que cette contamination provient du film d'eau utilisé lors du nettoyage. La contamination métallique peut tout simplement être présente dans l'eau déionisée au départ, ou elle peut être introduite par le contenant d'acier inoxydable (voir le montage du système de nettoyage laser à la section 6.1.2).

Les concentrations de fer sont mesurées à l'aide de la station SDI (section 2.3.1) en 9 points des différentes pastilles de la figure 6.7. Les concentrations au centre sont données dans le tableau 6.2 pour les pastilles non nettoyées et nettoyées, et pour la pastille de référence.

**Tableau 6.2:** Concentrations de fer mesurées au centre sur les pastilles de la figure 6.7.

<i>Pastilles</i>	<i>Concentration de fer au centre (<math>10^{11} \text{ cm}^{-3}</math>)</i>
Contaminée par $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , non nettoyée	155,3
Contaminée par $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nettoyée	10,9
Non contaminée, nettoyée	15,6



Nous remarquons que la concentration de fer obtenue après le nettoyage laser est d'un ordre de grandeur plus élevé que la limite tolérée pour une technologie de  $0,5\ \mu\text{m}$ , qui est de  $10^{11}\ \text{cm}^{-3}$ . Afin d'atteindre des concentrations aussi faibles, il faut remplacer le système de dépôt du film d'eau, et il faut utiliser une eau déionisée ultra propre, puisqu'une quantité significative de contamination métallique est introduite lors du nettoyage en soi.

Néanmoins nous avons obtenu, après le nettoyage laser humide, une réduction de 93 % de la concentration de fer. Nous concluons que le nettoyage laser excimère enlève efficacement les particules métalliques de la surface polie du silicium.

#### **Nettoyage de l'endos de la pastille**

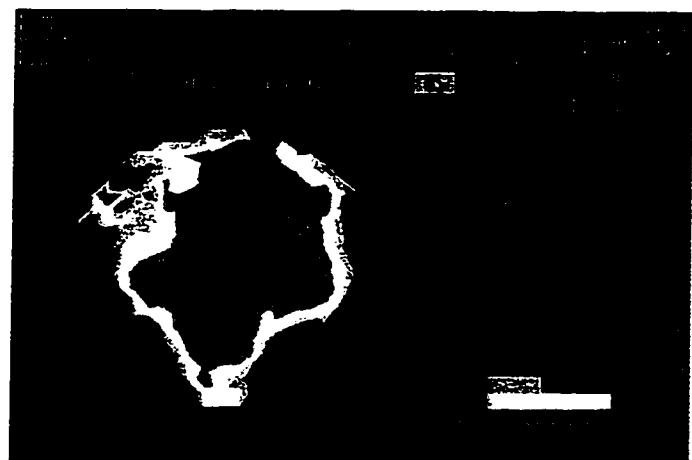
La technique de nettoyage laser humide s'avère aussi efficace pour enlever les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de l'endos de la pastille de silicium.

La même expérience de nettoyage par laser humide fut répétée pour évaluer l'efficacité de l'enlèvement des particules métalliques de la surface arrière de la pastille. Afin d'éviter toute ambiguïté sur l'efficacité du nettoyage laser, les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sont déposées sur l'endos dans une région en forme de croix. Les cartes des longueurs de diffusion obtenues lors de cette expérience sont données à la figure 6.8. Aucune carte de particules n'est

effectuée étant donné qu'il est impossible d'observer les particules présentes sur l'endos des pastilles.

Nous remarquons que la longueur de diffusion minimale pour la pastille contaminée sur l'endos et non nettoyée (figure 6.8A) est de 71  $\mu\text{m}$ . Après trois nettoyages laser effectués à une fluence de 200  $\text{mJ}/\text{cm}^2$  nous obtenons des longueurs de diffusion minimales d'environ 126  $\mu\text{m}$  dans la région centrale de la pastille (figure 6.8B). La zone des basses longueurs de diffusion de cette pastille nettoyée n'est pas représentative étant donné qu'aucune particule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  n'est déposée à cet endroit. Nous croyons que ces basses longueurs de diffusion sont causées par l'introduction d'une contamination métallique lors de la manipulation de cette pastille.

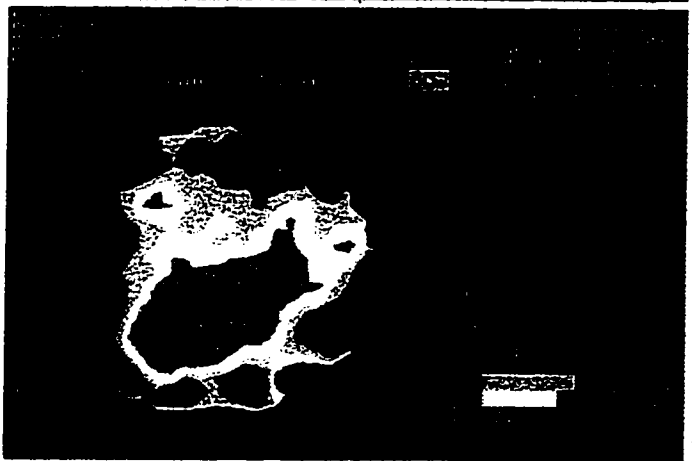
Néanmoins, nous obtenons une augmentation significative des longueurs de diffusion dans la région centrale après le nettoyage laser. L'introduction d'une contamination métallique lors du nettoyage laser en soi, limite cependant l'efficacité de ce nettoyage. En effet une région de basses longueurs de diffusion est observée au centre de la pastille de référence (figure 6.8C) malgré le fait qu'aucune particule  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ne soit déposée sur cet endos. La longueur de diffusion minimale est de 131  $\mu\text{m}$  pour la pastille de référence.



$$L_{\text{moy}} = 283 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 71 \mu\text{m}$$

A.



$$L_{\text{moy}} = 265 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 126 \mu\text{m}$$

(région centrale)

B.



$$L_{\text{moy}} = 366 \mu\text{m}$$

$$L_{\text{min}} = 131 \mu\text{m}$$

C.

**Figure 6.8:** A. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille contaminée sur l'endos par des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . B. Carte des longueurs de diffusion pour une pastille contaminée après trois nettoyages laser humide avec une fluence de  $200 \text{ mJ/cm}^2$ , 4 impulsions et un temps d'ouverture des vannes de 0,3 s. C. Carte des longueurs de diffusion après les mêmes nettoyages qu'en B. pour une pastille de référence non contaminée.

Les concentrations de fer mesurées au centre à l'aide de la station SDI (section 2.3.1) sont données dans le tableau 6.3 pour les pastilles non nettoyées et nettoyées et pour la pastille de référence.

**Tableau 6.3:** Concentrations de fer mesurées au centre sur les pastilles de la figure 6.8.

<i>Pastilles</i>	<i>Concentration de fer au point centre (<math>10^{11} \text{ cm}^{-3}</math>)</i>
Contaminée par $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , non nettoyée	72,8
Contaminée par $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , nettoyée	13,6
Non contaminée, nettoyée	7,9

Nous remarquons que nous avons déposé moins de particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  sur l'endos de la pastille que pour la surface polie. En effet, la concentration de fer mesurée au centre de la pastille contaminée sur l'endos et non nettoyée est de seulement  $7,3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ , tandis que celle mesurée sur la pastille contaminée sur la surface polie et non nettoyée est de  $15,5 \times 10^{12} \text{ cm}^{-3}$ . Nous remarquons aussi que les concentrations de fer mesurées sur les deux faces des pastilles après le nettoyage laser humide sont du même ordre, soit  $13,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour l'endos et  $10,9 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$  pour la surface polie.

Par conséquent, l'enlèvement de particules métalliques de l'endos, à l'aide du nettoyage laser humide semble être aussi efficace que pour la surface polie. Ce résultat est

surprenant étant donné que les forces d'adhérence des particules sont probablement plus importantes sur l'endos que pour la surface polie. En effet la surface arrière des pastilles est très rugueuse, et les particules de faibles dimensions peuvent être situées dans les creux de cette surface. De plus la force d'enlèvement du nettoyage laser peut être plus faible pour les particules situées dans de tels creux étant donné que le film d'eau peut ne pas les couvrir complètement.

Somme toute, nous concluons que le nettoyage par laser excimère humide enlève efficacement les particules métalliques de l'endos des pastilles de silicium.

## CHAPITRE 7

### CONCLUSION

#### **7.1 Rappel des résultats**

##### **7.1.1 Caractérisation du transfert de la contamination métallique lors de la manipulation des pastilles.**

*La mesure des longueurs de diffusion indique que le transfert de contamination métallique du support vers la pastille est indépendant de la morphologie de la surface à l'endroit ou à l'envers des pastilles.* En effet les différences entre les longueurs moyennes de diffusion sont faibles et varient d'un équipement caractérisé à l'autre, étant tantôt plus élevées pour la surface polie, et tantôt plus élevées pour la surface rugueuse, alors que les deux faces ont subi les mêmes impressions sur les supports.

*Il y a une relation entre la contamination par particules et la contamination métallique présentes à l'endos des pastilles.* Les cartes de particules obtenues après l'impression des pastilles sur les supports indiquent qu'une quantité importante de particules est transférée sur l'endos des pastilles. Les cartes des longueurs de diffusion mesurées après la diffusion dans le volume des impuretés présentes sur l'endos à l'aide d'un appareil RTA indiquent

non seulement de faibles longueurs de diffusion mais une correspondance directe entre la contamination métallique et les particules introduites à l'endos lors des manipulations sur la plupart des appareils caractérisés. Mais on observe aussi dans le cas des autres appareils que d'autres sources de contamination métallique, possiblement sous forme ionique, peuvent être introduites lors de la manipulation.

*Les particules de fer constituent une source très importante de la contamination métallique transférés par les manipulateurs sur l'endos des pastilles.* Pour la majorité des appareils caractérisés, il y a une correspondance directe entre la région des basse longueurs sur la carte des longueurs de diffusion et la région des concentrations élevées de fer sur la carte des concentrations de fer. Cependant les analyses des résultats d'un autre appareil caractérisé ont aussi permis de constater que d'autres impuretés métalliques que le fer peuvent être introduites lors de la manipulation des pastilles. La technique SPV ne permettant de mesurer pratiquement que les concentrations de fer, l'identification de toute autre contamination nécessiterait une autre technique d'analyse telle que la technique TXRF.

### **7.1.2 Vérification de l'efficacité des nettoyages conventionnels pour l'enlèvement de la contamination transférée par manipulation, sur différentes surfaces**

*Les nettoyages FSI ``B`` et RCA ``A`` et ``C`` se sont avérés efficaces pour enlever les particules et la contamination métallique autant sur la surface rugueuse que sur la surface polie du silicium. Les cartes des longueurs de diffusion après nettoyage des pastilles contaminées et non contaminées (pastilles de référence) indiquent des longueurs pratiquement identiques. Les cartes des particules (possibles uniquement pour la surface polie) indiquent que la norme critique de l'enlèvement de plus de 90 % des particules de dimensions supérieures à 0,3  $\mu\text{m}$  est satisfaite par ces deux nettoyages.*

*Le nettoyage SC1 s'est aussi avéré efficace pour l'enlèvement des particules métalliques sur les deux surfaces du silicium. Mais les longueurs moyennes de diffusion après nettoyage sont faibles dû au fait que le nettoyage SC1 introduit une quantité significative d'impuretés métalliques sur la surface du silicium.*

*Le nettoyage RCA ``A`` et ``C`` d'une surface de polysilicium s'avère moins efficace que pour la surface de silicium. Les cartes des longueurs de diffusion révèlent que la contamination métallique diffuse à travers la couche mince de polysilicium, et que cette contamination n'est pas complètement enlevée par le nettoyage. Ceci est probablement dû au fait que les impuretés métalliques sont confinées entre les grains du polysilicium. L'on*



suppose qu'il en serait de même pour le nettoyage FSI ``B``. Lors du fonctionnement des dispositifs de type bipolaire, la contamination métallique présente sur la surface avant peut diffuser au travers de la couche mince de polysilicium pour atteindre la région active, affectant ainsi les performances de tels dispositifs.

*Les couches minces d'oxyde et de nitrure de silicium constituent des barrières à la diffusion des impuretés dans le volume du silicium lors de l'étape RTA.* Les cartes des longueurs de diffusion des pastilles contaminées et non contaminées présentent un même ordre de grandeur. Une autre technique d'analyse des impuretés que la méthode SPV, caractérisant la contamination de surface (plutôt que dans le volume), telle que la technique TXRF, doit être utilisée pour caractériser le nettoyage de pastilles recouvertes de telles couches minces. Lors de l'utilisation des dispositifs de type MOS, aucune contamination métallique ne peut diffuser de la surface avant jusqu'à la région active étant donné que la surface du silicium est complètement recouverte d'un oxyde.

### **7.1.3 Nettoyage par laser excimère de la surface polie et de la surface rugueuse des pastilles de silicium**

*La technique de nettoyage laser à sec s'avère inefficace pour enlever les particules d'oxyde de fer ( $Fe_2O_3$ ) déposées sur la surface polie; ceci est pour une surface rendue hydrophile c'est à dire terminée par une mince couche d'oxyde de silicium.*

L'histogramme du nombre de particules indique que la densité de particules de diamètre égal ou supérieur à  $0,3\ \mu\text{m}$  après trois nettoyage laser à sec est de  $310\ \text{particules}/\text{cm}^2$ .

Aucune mesure SPV des longueurs de diffusion et des concentrations de fer ne fut donc effectuée.

*La technique de nettoyage laser humide s'avère efficace pour enlever les particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de la surface polie du silicium.* Le décompte des particules déposées sur des surfaces hydrophile et hydrophobe (terminée par une mince couche d'hydrocarbure et d'oxygène) puis nettoyées, révèle des densités de particules d'un diamètre égal ou supérieur à  $0,3\ \mu\text{m}$  qui sont respectivement de 15 et 17  $\text{particules}/\text{cm}^2$ . Les mesures des longueurs de diffusion révèlent une augmentation de  $100\ \mu\text{m}$  de la longueur minimale après nettoyage versus sans nettoyage. De plus, la mesure de la concentration de fer au centre de ces mêmes pastilles révèle une réduction de 93 % de la concentration de fer dans le volume du silicium, la concentration finale étant de  $11 \times 10^{11}\ \text{cm}^{-3}$ . Cependant, lors de cette expérience, il s'est avéré que l'eau déionisée utilisée lors du nettoyage laser humide dépose une quantité significative d'impuretés métalliques. L'eau provenant du système de distribution de l'École Polytechnique et le système de dépôt utilisant un contenant en acier inoxydable, sont à remplacer pour éviter que la concentration de fer obtenue après nettoyage dépasse la limite de  $2 \times 10^{10}\ \text{cm}^{-3}$ , correspondant à une technologie de  $0,35\ \mu\text{m}$ .

*La technique de nettoyage laser humide s'avère aussi efficace pour enlever les particules de l'endos des pastilles de silicium.* Il est impossible d'utiliser un compteur de particules sur la surface rugueuse du silicium. Mais les cartes de longueurs de diffusion et la mesure de concentration de fer au centre des pastilles révèlent des résultats très semblables à ceux obtenus pour le nettoyage de la surface polie, soit une longueur minimale de 126  $\mu\text{m}$  après nettoyage et une concentration finale de fer de  $13,6 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ .

## **7.2 Travaux futurs**

Dans cette recherche, on s'est intéressé à caractériser la contamination et le nettoyage de l'endos des pastilles suite à leur manipulation sur les supports de douze appareils utilisés dans la fabrication de dispositifs électroniques. La technique SPV principalement utilisée pour les caractérisations ne mesurait ici que la concentration de fer dans le volume du silicium. Cette technique devrait être calibrée de façon à permettre de mesurer également la concentration de chrome dans le volume.

On devrait aussi s'intéresser au cuivre et au nickel. Ces contaminants métalliques lourds précipitent fortement dans le volume du silicium et n'ont pratiquement aucun effet sur les longueurs de diffusion. L'analyse de ces contaminants doit donc être effectuée à l'aide d'une technique de surface telle que la technique TXRF.

L'utilisation de couches minces d'oxyde ou de nitrure de silicium comme barrière permanente à la diffusion d'impuretés par l'endos des pastilles devrait être poursuivie. La technique TXRF serait aussi nécessaire pour caractériser la contamination et le nettoyage de surfaces recouvertes de ces couches minces.

A plus long terme, les présents travaux sur le nettoyage par laser excimère de l'endos des pastilles ne seront utiles à l'industrie que lorsque:

- l'on atteindra des concentrations de contamination métallique dans le volume du silicium plus faible que  $10^{10} \text{ cm}^{-3}$ .
- l'on considérera aussi la contamination métallique ionique.
- l'on considérera le nettoyage laser de couches minces (polysilicium, oxyde et nitrure)

## RÉFÉRENCES

1. KERN, W. Overview and Evolution of Semiconductor Wafer Contamination and Cleaning Technology. Handbook of Semiconductor Wafer Cleaning Technology, Noyes Publication, 3-67 (1982).
2. DUFFALO, J. M. et MONKOWSKI, J. R. Particulate Contamination and Device Performance. Solid State Technology, 109-114 (Mars 1984).
3. MONKOWSKI, J. R. et ZAHOUR, R. T. Failure Mechanism in MOS Gates Resulting from Particulate Contamination. IEEE Proceedings, International Reliability Physics Symposium, 244-248 (1982).
4. HATTORI, T. Detection and Identification of Particles on Silicon Surfaces. Particles on Surfaces, K. L. Mittal, Marcel Dekker Inc., N. Y., 201-217 (1995).
5. JASTRZEBSKI, L., HENLEY, W. et NUESE, C. J. Surface Photovoltage Monitoring of Heavy Metal Contamination in IC Manufacturing. Solid State Technology, 27-35 (Décembre 1992).
6. HENLEY, W. B., JASTRZEBSKI, L. et HADDAD, N. F. Effects of Iron Contamination on Thin Oxide Breakdown and Reliability Characteristics. IEEE Proceedings, International Reliability Physics Symposium, (1993).
7. KRONINGER, F., STRECKFUSS, N., FREY, L., FALTER, T., RYZLEWICZ, C., PFITZNER, L. et RYSSEL, H. Application of Advanced Contamination Analysis for

- Qualification of Wafer Handling Systems and Chucks. Applied Surface Science, Vol. 63, 93-98 (1993).
8. LAGOWSKI, J., EDELMAN, P., DEXTER, M. et HENLEY, W. Non-Contact Mapping of Heavy Metal Contamination for Silicon IC Fabrication. Semiconductor Science and Technology, Vol. 7, A185-192 (1992).
  9. HENLEY, W. The Effect of Iron Contamination on Thin Silicon Dioxide Electrical Breakdown and Reliability Properties. Doctoral Dissertation, University of South Florida, Center for Microelectronics Research, Tampa, Florida (1994).
  10. BERGHOLZ, W., ZOTH, G., GÖTZ, G. et SALIOV, A. Contamination Control in Si ULSI-Technology at the  $10^{11} \text{ cm}^{-3}$  Level and Below. Solid State Phenomena, Vol. 19-20, 109-120 (1991).
  11. NORMANDIN, M. S. Implementing surface photo-voltage in manufacturing. Proceedings SPIE, Vol. 2877, 186 (1996).
  12. JASTRZEBSKI, L., HENLEY, W. et MILIC, O. Application of Surface Photovoltage to Monitor Metallic Contamination with Sub-PPT Sensitivity in the IC Processing Environment. Proceedings of the Institute of Environmental Sciences, 316-331 (1994).
  13. EICHINGER, P., HAGE, J., HUBER, D. et FALSTER, R. Characterization of Metallic Impurities in Large Diameter Cz Si Wafers in High Volume Production Environment. SEMICON Southwest Proceedings, (Novembre 1992).
  14. ANTILA, O. J., TILLI, M. V., SCHAEKERS, M. et CLAEYS, C. L. Effect of Chemicals on Metal Contamination on Silicon Wafers. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, 1180-1185 (1992).

15. JASTREZEBSKI, L., MILIC, O., DEXTER, M., LAGOWSKI, J., NAUKA, K., WITOWSKI, R., GORDON, M. et PERSSON, E. Monitoring of Heavy Metal Contamination during Chemical Cleaning with Surface Photovoltage. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 1152-1159 (1993).
16. ITANO, M., KAWANABE, I., KERN, W., MIYASHITA, M., ROSENBERG, R. W. et OHMI, T. Particles in ULSI Grade Chemicals and their Adhesion to Silicon Surfaces. Particles on Surfaces 3, K. L. Mittal, Plenum Press, N. Y., 35-49 (1991).
17. DEBUSK, D. SPV Testing - A Real-time Contamination Monitoring Technique. Semiconductor international, (Avril 1993).
18. ANTILA, O. J. et TILLI, M.V. Metal Contamination Removal on Silicon Wafers using Dilute Acidic Solutions. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, 1751-1756 (1992).
19. ZUCK, D. S. Particle Control in the Construction of a 1 Mbit DRAM Gas Distribution System. Solid State Technology, 131-135 (Novembre 1989).
20. BAKER, E. et CURRENT, M. Ultra-Pure Processing: An Enabling Technology For ULSI. Solid State Technology, 91-94 (Octobre 1989).
21. NATSUAKI, N., KAMATA, T., KONDO, K. et KUREISHI, Y. ULSI-process demands of contamination control on ion implantation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 96, 62-67 (1995)
22. POLIGNANO, M. L., BRESOLIN, C., CAZZANIGA, F. et QUEIROLO, G. METAL Contamination in Ion Implantation Processes. Ion Implantation Technology, 592-595 (1994).

23. FUJIMURA, S. et YANO, H. Heavy Metal Contamination from Resists during Plasma Stripping. Journal of the Electrochemical Society, 1195-1201 (Mai 1988).
24. ANJUM, M., WENNER, V. et LOWELL, J. Passive Optical Detection of Ion Implantation Processing. SPIE, Vol. 2337, 165-173 (1994).
25. DRAPER, C., GORDON, M., LADUCA, A., DOLCIN, J., KRAGNESS, R. et POSSANZA, B. A Forensic Investigation of the Contamination Impact of an Aging Wafer Scrubber. Material Research Society Symposium Proceeding, Vol. 315, 321-326 (1993).
26. HELLMAN, D. FALTER, T., BERGER, R. et BURTE, E. Influence of Quartzglass on Silicon Wafers during Thermal Processing. SPIE, Vol. 2334, 161-170 (1994).
27. NORMANDIN, M. S., BEAUDOIN, F. et MEUNIER, M. Metallic contamination from particles on the back-side of wafers. Symposium on Particles on Surfaces: Detection, Adhesion, Removal, (1996).
28. DONOVAN, R. P., YAMAMOTO, T., PERIASAMY, R. et CLAYTON, A. C. Mechanisms of Particle Transport in Process Equipment. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 2917-2922 (1993).
29. KUEHN, T. H., WU, Y. et LIU, B. Y. H. Particle Contamination Below a Robot Arm in a Cleanroom. Journal of the IES, 43-50 (Septembre/Octobre 1993).
30. WEBER, E.R. Transition Metals in Silicon. Applied Physics A, Solids and Surfaces, Vol. 30, 1-22 (1983).
31. WÜNSTEL, K. et WAGNER, P. Interstitial Iron and Iron-Acceptor Pairs in Silicon. Applied Physics A, Solids and Surfaces, Vol. 27, 207-212 (1982).



32. GRAFF, K. et PIPER, H. The Properties of Iron in Silicon. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 128, 669-674 (1981).
33. BROTHERTON, S. D., BRADLEY, P. et GILL, A. Iron and the Iron-Boron complex in silicon. Journal of Applied Physics, Vol. 57, 1941-1943 (1985).
34. KANIYA, A., GAUBAS, E., VAITKUS, J., VANHELLEMONT, J. et ROTONDARO, L. P. Recombination Activity of Iron-Related Complexes in Silicon. Materials Science and Technology, Vol. 11, 670-675 (1995).
35. KANIYA, A., ROTONDARO, L. P., VANHELLEMONT, J., MENCZIGAR, U. et GAUBAS, E. Recombination Activity of Iron-Related Complexes in Silicon Studied by Temperature Dependent Carrier Lifetime Measurements. Applied Physics Letters, Vol. 67, 3930-3932 (1995).
36. WIJARANAKULA, W. The Reaction Kinetics of Iron-Boron Pair Formation and Dissociation in P-Type Silicon. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 275-281 (1993).
37. ZOTH, G. et BERGHOLZ, W. A Fast, Preparation-Free Method to Detect Iron in Silicon. Journal of Applied Physics, Vol. 67, 6764-6771 (1990).
38. LAGOWSKI, J., KONTKIEWICZ, A. M., HENLEY, W., DEXTER, M., JASTRZEBSKI, L. et EDELMAN, P. Iron Detection in the Part Per Quadrillion Range in Silicon Using Surface Photovoltage and Photodissociation of Iron-Boron Pairs. Applied Physics Letters, Vol. 63, 3043-3045 (1993).

39. MISHRA, K. Identification of Cr in p-type Silicon Using the Minority Carrier Lifetime Measurement by the Surface Photovoltage Method. Applied Physics Letters, Vol. 68, 3281-3283 (1996).
40. GOODMAN, A. M. A Method for the Measurement of Short Minority Carrier Diffusion Lengths in Semiconductors. Journal of Applied Physics, Vol. 32, 2550-2552 (1961).
41. LAGOWSKI, J., KONTKIEWICZ, A. M. et JASTRZEBSKI, L. Method for the Measurement of Long Minority Carrier Diffusion Lengths Exceeding Wafer Thickness. Applied Physics Letter, Vol. 63, 2902-2904 (1993).
42. CHIANG, C.L. et WAGNER, S. On the Theoretical Basis of the Surface Photovoltage Technique. IEEE Transactions on Electron Devices, Vol. ED-32, 1722-1726 (1985).
43. CHOO, S. C., TAN, L. S. et QUEK, K. B. Theory of the Photovoltage at Semiconductor Surfaces and its Application to Diffusion Length Measurement. Solid-State Electronics, Vol. 35, 269-283 (1992).
44. CHOO, S. C., TAN, L. S. et SEE, H.H. Theory of Surface Photovoltage in a Semiconductor with Deep Impurities. Solid-State Electronics, Vol. 36, p. 989-999, (1993).
45. WALZ, D., LE CARVAL, G., JOLY, J-P. et KAMARINOS, G. An in-Depth Analysis of the 'Elymat' Technique for Characterizing Metallic Microcontamination in Silicon: Experimental Validation for Iron Contamination in p-type Wafers. Semiconductor Science and Technology, Vol. 10, 1022-1033 (1995).

46. FALTER, T., HELLMANN, D. et EICHINGER, P. Photocurrent Imaging of Silicon Wafers Using Electrolyte Contacts. SPIE, Vol. 2337, 104-111 (1994).
47. CARSTENSEN, J., LIPPIK, W. et FÖLL, H. Mapping of Defect-Related Silicon Properties With the Elymat Technique in Three Dimensions. Materials Science Forum, Vol. 173-174, 159-164 (1995).
48. FISCH, E. E., GAYLORD, R. H. et ESTES, S. A. Metal Contamination Monitoring in a Semiconductor Manufacturing Environment. IBM Microelectronics, Technical Paper, 515-521 (Octobre 1993).
49. KLOCKENKÄMPER, R. Total-Reflection X-ray Fluorescence Spectrometry: Principles and Applications. Spectroscopy International, Vol. 2, 26-36 (1989).
50. NEUMANN, C. et EICHINGER, P. Ultra-trace Analysis of Metallic Contamination on Silicon Wafer Surfaces by Vapor Phase Decomposition/Total Reflection X-Ray Fluorescence (VPD/TXRF). Spectrochimica Acta, Vol. 46B, 1369-1377 (1991).
51. SHIMAZAKI, A. Chemical Analysis of Silicon Wafer Surface Contamination. Proceedings of the Second Symposium on Defects in Silicon: Defects in Silicon II, Vol. 91-9, 47-53 (1992).
52. TAN, H. Application of Vapor Phase Decomposition Techniques (VPD/AAS and ICP-MS) for Trace Element Analysis in Oxide Coatings on Silicon. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, Vol. 99, 458-461 (1995).
53. ABASE, C. M., LENGKEEK, H. P. et HENDRIKS, M. A Comparative Study of Surface Particle Counters. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, 3061-3070 (1989).

54. CHAE, S. K., LEE, H. et LIU, B. Y. H. Size Response Characteristics of a Wafer Surface Scanner for Nonideal, Real-world Particles. Journal of the IES, 45-52 (Novembre/Décembre 1992).
55. Surfscan 4500, Instruction Manual. Tencor Instruments.
56. Surface Analysis System PMS Model SAS 3600, Operating and Servicing Manual. Particle Measuring Systems Inc.
57. KERN, W. Hydrogen Peroxide Solutions for Silicon Wafer Cleaning. RCA Engineer, Vol. 28, 99-105 (1983).
58. KERN, W. The Evolution of Silicon Wafer Cleaning Technology. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 137, 1887-1892 (1990).
59. ENGELSBERG, A. C. The Use of Deep Ultraviolet Photons to Remove Surface Contaminants. Proceedings of the Second International Symposium on Ultra-clean Processing of Silicon Surfaces, 181-184.
60. BURGGRAAF, P. Keeping the RCA in Wet Chemistry Cleaning. Semiconductor International, 87-90 (Juin 1994).
61. KERN, W. et PUOTINEN, D. A. Cleaning Solutions Based on Hydrogen Peroxide for use in Silicon Semiconductor Technology. RCA Review, 187-206 (Juin 1970).
62. KERN, W. Radiochemical Study of Semiconductor Surface Contamination: I. Adsorption of Reagent Components. RCA Review, 207-233 (Juin 1970).
63. KERN, W. Radiochemical Study of Semiconductor Surface Contamination: II. Deposition of Trace Impurities on Silicon and Silica. RCA Review, 234-264 (Juin 1970).

64. KERN, W. Purifying Si and SiO<sub>2</sub> Surfaces with Hydrogen Peroxide. Semiconductor International, 94-99 (Avril 1984).
65. MOUCHE, L., TARDIF, F. et DERRIEN, J. Mechanisms of Metallic Impurity Deposition on Silicon Substrates Dipped in Cleaning Solution. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, 2395-2401 (1995).
66. MORINAGA, H., SUYAMA, M. et OHMI, T. Mechanism of Particle Growth and Metal-Induced Pitting on Si Wafer Surface in Wet Chemical Processing. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 141, 2834-2841 (1994).
67. WILLITS, G. Spin Rinser Dryers Take on the 0.25  $\mu$ m Challenge. Semiconductor International, 91-94 (Août 1995).
68. PARKS, H. G., HISKEY, J. B. et YONESHIGE, K. Mechanistic Study of the Deposition of Metals from HF Solutions Onto Silicon Wafers. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 318, 245-256 (1994).
69. MORINAGA, H. Metallic Particle Growth on Si Wafer Surfaces in Wet Chemical Processing and its Prevention. Proceedings of the Institute of Environmental Science, 332-337 (1994).
70. MORINAGA, H., TAKASHI, F., OHMI, T., FUCHITA, E., ODA, M. et HAYASHI, C. Behavior of Ultrafine Metallic Particles on Silicon Wafer Surface. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 142, 966-970 (1995).
71. SHWARTZMAN, S., MAYER, A. et KERN, W. Megasonic Particle Removal from Solid-State Wafers. RCA Review, Vol. 46, 81-105 (1985).

72. OHMI, T., IMAOKA, SUGIYAMA, I. et KEZUKA, T. Metallic Impurity Segregation at Interface Between Si Wafer and Liquid during Wet Cleaning. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 139, 3317-3335 (1992).
73. OHMI, T., IMAOKA, T., KEZUKA, T., TAKANO, J. et KOGURE, M. Segregation and Removal of Metallic Impurity at Interface of Silicon and Fluorine Etchant. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 140, 811-818 (1993).
74. O'BRIEN, S., HURD, T. Q. et TIPTON, C. The Dilute HCl Integrated Pre-Gate Clean. Proceedings of the Institute of Environmental Science, 435-439 (1995).
75. KAGEYAMA, M., MIYASHITA, M. et KUBOTA, H. Metal Removal from a Silicon Surface by UV Irradiation in Pure Water. Extended Abstracts of the 1994 International Conference on Solid State Devices and Materials, Yokohama, 425-427 (1994).
76. ENGELSBERG, A. C. Removal of Microcontamination from Surfaces Using a Chemical-Free, Laser-Assisted Process. Materials Research Society Symposium Proceedings, Vol. 344, 235-239 (1994).
77. ENGELSBERG, A. C. et DEHAIS, J. A. Reduction of Wet Chemical and Water Consumption Using the Radiance Process. Proceedings of SEMICON, Environment and Safety Conference, 61-67 (Janvier 1995).
78. LU, Y. et AOYAGI, Y. Laser-Induced Dry Cleaning in Air - A New Surface Cleaning Technology in Lieu of Carbon Fluorochloride (CFC) Solvents. Japanese Journal of Applied Physics, Vol. 33, L430-L433 (1994).
79. BECK, S. E., BOHLING, D. A., FELKER, B. S., GEORGE, M. A., GILICINSKI, A. G. et IVANKOVITS, J. C. Chemical Vapor Cleaning Technologies for Dry Processing

- in Semiconductor Manufacturing. Proceedings of the Third International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 253-263 (1994).
80. LIMB, Y., NGUYEN, B. et TOBIN, P. Removal of Fe and Al by Pyrochemical Cleaning. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 409-415 (1992).
81. GLUCK, R. M. Vapor Phase Cleaning of Metallic Impurities on Silicon Using Nitric Oxide Based Reactions. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 48-57 (1992).
82. RIDLEY, R. et RUZYLLO, J. In-Situ Pre-Oxidation Thermal Cleaning of Silicon in NO/HCl. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 98-104 (1992).
83. IVANKOVITS, J. C., BOHLING, D. A., LANE, A. et ROBERTS, D. A. Chemical Vapor Cleaning for the Removal of Metallic Contamination from Wafer Surfaces Using 1,1,1,5,5,5-HEXAFLUORO-2,4-PENTANEDIONE. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 105-109 (1992).
84. BECK, S. E., GILICINSKI, A. G., FELKER, B. S. et LANGAN, J. G. The Effects on Surfaces of Silicon and Silicon Dioxide Exposed to 1,1,1,5,5,5-HEXAFLUORO-2,4-PENTANEDIONE. Proceedings of the Third International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 264-271 (1994).

85. ZAZZERA, L. A. et MOULDER, J. F. XPS and SIMS Study of Anhydrous HF and UV/Ozone-Modified Silicon (100) Surfaces. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, 484-491 (1989).
86. SYVERSON, D. J. et DURANKO, G. T. Contamination of Anydrous HF Gas Processing. Solid State Technology, 101-104 (Octobre 1988).
87. WONG, M., LIU, D. K. Y. et MOSLEHI, M. M. Preoxidation Treatment Using HCl/HF Vapor. IEEE Electron Device Letters, Vol. 12, 425-426 (1991).
88. SATO, Y., SUGINO, R. et ITO, T. Photoexited Processes for Semiconductors II: Dry Cleaning and Dry Etching. FUJITSU Science and Technology Journal, Vol. 27, 317-328 (1991).
89. SATO, Y., SUGINO, R., OKUNO, M., NAKANISHI, T. et ITO, T. Electrical Characteristics of Silicon Devices after UV-Excited Dry Cleaning. IEICE Trans. Electron., Vol. E76C, 41-45 (1993).
90. SUGINO, R., OKUNO, M., SHIGENO, M., SATO, Y., OHSAWA, A., ITO, T. et OKUI, Y. UV-Excited Dry Cleaning of Silicon Surfaces Contaminated with Iron and Aluminum. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 73-78 (1992).
91. ELSMORE, C., MEURIS, M., MERTENS, P. W., HURD, T. Q. et HEYNS, M. M. Development of an Environmentally-Friendly Hcl Gas-Phase Clean. Proceedings of the Institute of Environmental Sciences, 487-493 (1995).



92. FRYSTAK, D. C. et RUZYLLO, J. Pre-Oxidation Cleaning of Silicon Using Remote Plasma. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 58-71 (1992).
93. RUZYLLO, J., HOFF, A. M., FRYSTAK, D. C. et HOSSAIN, S. D. Electrical Evaluation of Wet and Dry Cleaning Procedures for Silicon Device Fabrication. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 136, 1474-1476 (1989).
94. CHANANA, R. K., DWIVEDI, R. et SRIVASTAVA, S. K. Silicon Wafer Cleaning with  $\text{CF}_4/\text{H}_2$  Plasma and its Effect on the Properties of Dry Thermally Grown Oxide. Solid-State Electronics, Vol. 35, 1417-1421 (1992).
95. FRYSTAK, D. C. et RUZYLLO, J. Surface Damage During Remote Plasma Cleaning of Silicon Wafers. Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, 129-140 (1992).
96. BOWLING, R. A., O'BRIEN, S., LOEWENSTEIN, L. M., BENNETT, M. H. et BOHANNON, B. K. MMST Wafer Cleaning. Solid State Technology, 61-65 (Janvier 1994).
97. ITO, T. Sequential Dry Cleaning System for Highly-Controlled Silicon Surfaces. IEICE Trans. Electron., Vol. E79C, 375-381 (1996).
98. LAYDEN, L. et WADLOW, D. High Velocity Carbon Dioxide Snow for Cleaning Vacuum System Surfaces. Journal of Vacuum Science and Technology A, Vol. 8, 3881-3883 (1990).
99. SHERMAN, R., GROB, J. et WHITLOCK W. Dry Surface Cleaning Using  $\text{CO}_2$  Snow. Journal of Vacuum Science and Technology B, Vol. 9, 1970-1977 (1991).

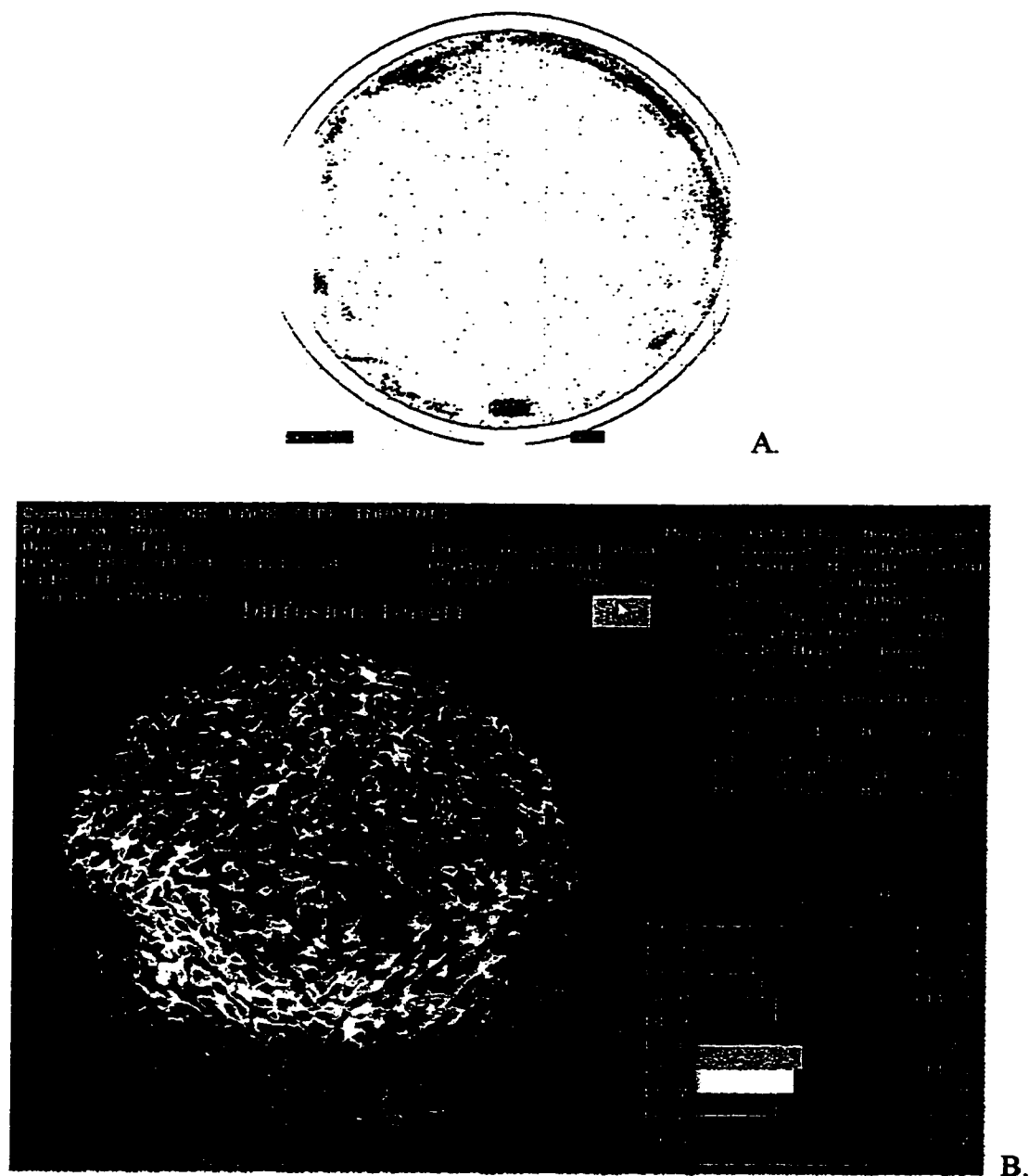
100. TAM, A. C., LEUNG, W. P., ZAPKA, W. et ZIEMLICH, W. Laser-Cleaning Technique for Removal of Surface Particulates. Journal of Applied Physics, Vol. 71, 3515-3523 (1992).
101. ZAPKA, W., ZIEMLICH, W., LEUNG, W. P. et TAM, A. C. Laser Cleaning Removes Particles from Surfaces. Microelectronic Engineering, Vol. 20, 171-183 (1993).
102. MAGEE, T. J. et LEUNG, C. S. Scanning UV Laser Removal of Contaminants from Semiconductor and Optical Surfaces. Particles on Surfaces 3, K. L. Mittal, Plenum Press, N. Y., 307-316 (1991).
103. ZEHNER, D. M., WHITE, C. W. et OWNBY, G. W. Preparation of Atomically Clean Silicon Surfaces by Pulsed Laser Irradiation. Applied Physics Letters, Vol. 36, 56-59 (1980).
104. SHI, M. K., SACHER, E. et MEUNIER, M. Excimer-Laser Removal of Organic Contaminants from Silicon Wafer Surfaces. Proceeding of the Adhesion Society, Vol. 20, 385 (1997).
105. TAM, A. C., ZAPKA, W. et ZIEMLICH, W. Efficient laser cleaning of small particulates using pulsed laser irradiation synchronized with liquid-film deposition. SPIE, Lasers in Microelectronic Manufacturing, Vol. 1598, 13-18 (1991).
106. LEUNG, P. T., DO, N., KLEES, L., LEUNG, W. P. et TONG, F. Transmission Studies of Explosive Vaporization of a Transparent Liquid Film on an Opaque Solid Surface Induced by Excimer-Laser-Pulsed Irradiation. Journal of Applied Physics, Vol. 72, 2256-2263 (1992).

107. DO, N., KLEES, L., TAM, A. C., LEUNG, P. T. et LEUNG, W. P. Photodeflection Probing of the Explosion of a Liquid Film in Contact with a Solid Heated by Pulsed Excimer Laser Irradiation. Journal of Applied Physics, Vol. 74, 1534-1538 (1993).
108. KELLEY, J. D. et HOVIS, F. E. A Thermal Detachment Mechanism for Particle Removal from Surfaces by Pulsed Laser Irradiation. Microelectronic Engineering, Vol. 20, 159-170 (1993).
109. KELLEY, J. D., STUFF, M. I. et HOVIS, F. E. Removal of Small Particles from Surfaces by Pulsed Laser Irradiation: Observations and a Mechanism. SPIE, Modeling and Simulation of Laser Systems II, Vol. 1415, 211-219 (1991).
110. HÉROUX, J. B., BOUGHABA, S., RESSEJAC, I., SACHER, E. et MEUNIER, M. CO<sub>2</sub> Laser-Assisted Removal of Submicron Particles from Solid Surfaces. Journal of Applied Physics, Vol. 79, 2857-2862 (1996).
111. BOUGHABA, S., WU, X., SACHER, E. et MEUNIER, M. Liquid Explosive Evaporative Removal of Submicron Particles from Hydrophilic Oxidized Silicon Surfaces. Journal of Adhesion, Vol. 61, 293-307 (1997).
112. LEE, S. J., IMEN, K. et ALLEN, S. D. Laser-Assisted Particle Removal from Silicon Surfaces. Microelectronic Engineering, Vol. 20, 145-157 (1993).
113. IMEN, K., LEE, S. J. et ALLEN, S. D. Laser-Assisted Micron Scale Particle Removal. Applied Physics Letters, Vol. 58, 203-205 (1991).
114. HARTTTI, B., SLAOUI, A., MULLER, J. C. et SIFFERT, P. The Use of Rapid Thermal Annealing for Studying Contamination in Silicon. Materials Science and Engineering, Vol. B10, L11-L14 (1991).

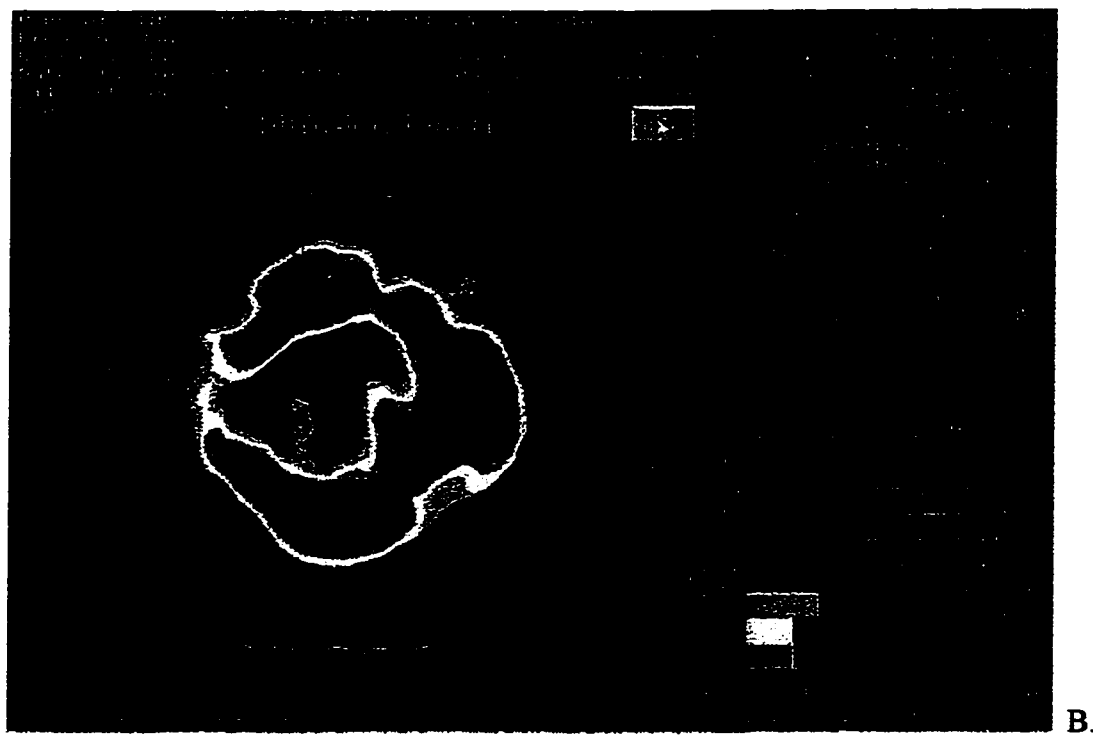
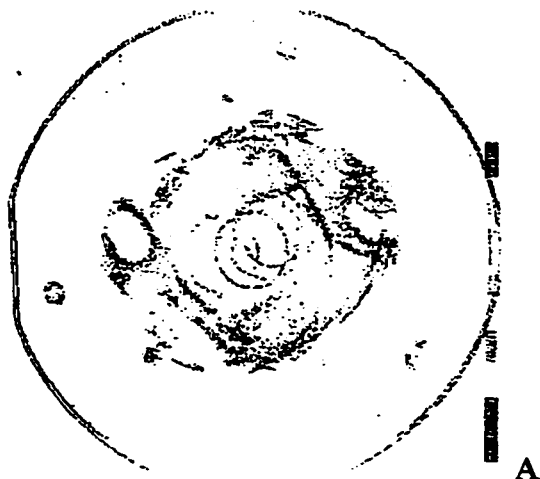
115. Particle Generator PMS Model PG-100, Operating Manual. Particle Measuring Systems Inc.
116. BOWLING, R. A. An Analysis of Particle Adhesion on Semiconductor Surfaces.  
Journal of the Electrochemical Society, 2208-2214 (Septembre 1985).
117. TSAI, C. J., PUI, D. Y. H. et LIU, B. Y. H. Elastic Flattening and Particle Adhesion.  
Aerosol Science and Technology, Vol. 15, 239-255 (1991).
118. KRUPP, H. Advances in Colloid Interface Science, Vol. 1, 111-239 (1967).

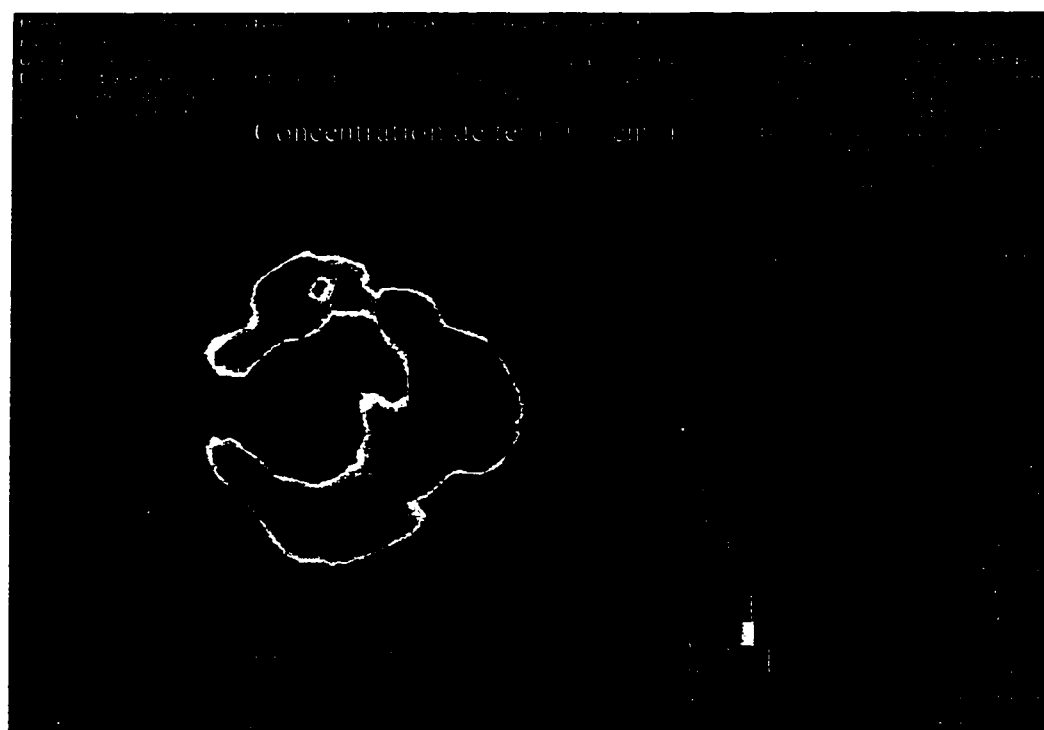
## A Transfert de la contamination métallique

### **A.1 402 AME**



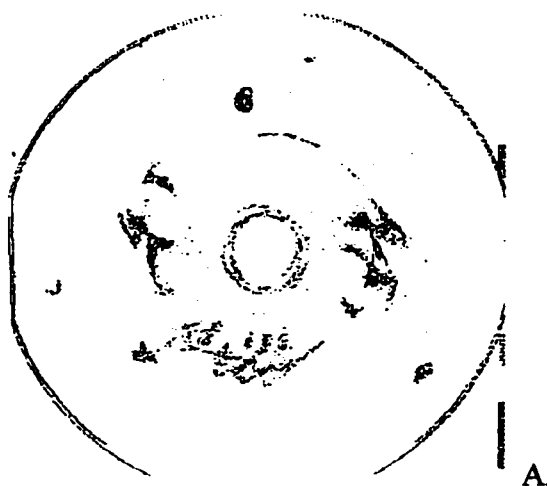
**Figure A.1: 402 AME** A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion.

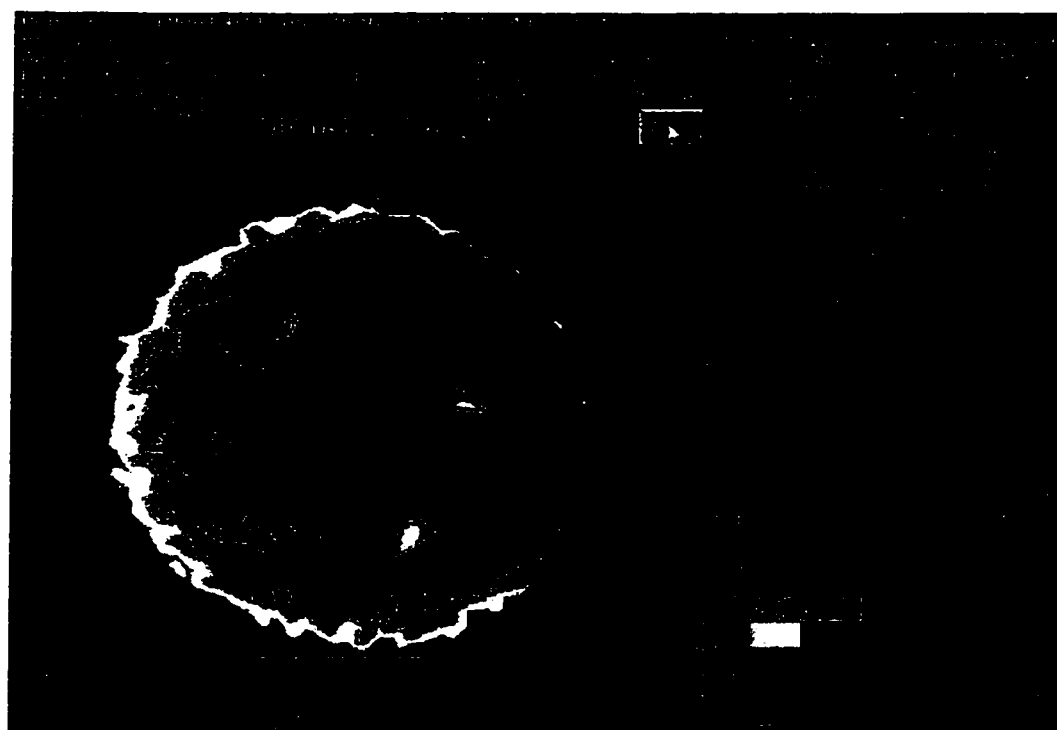
**A.2 401 RAIN**



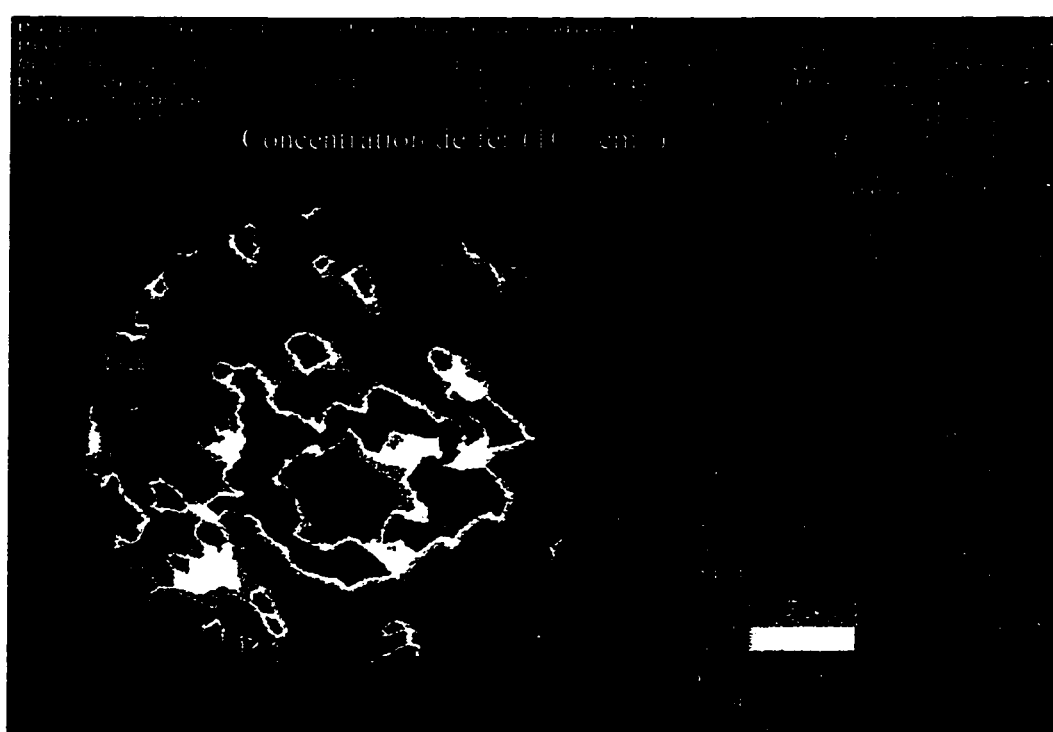
**Figure A.2:** 401 RAIN A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

### A.3 402 RAIN





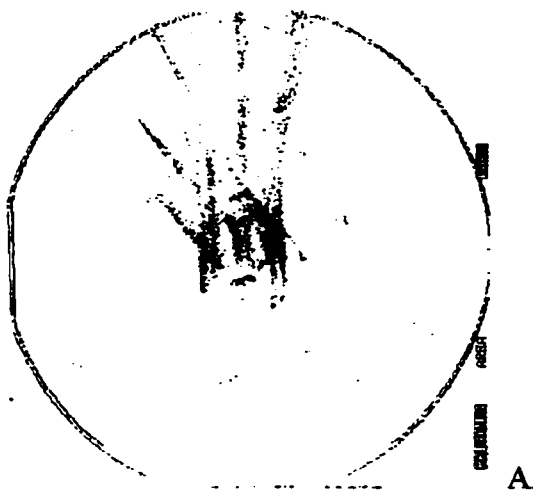
B.



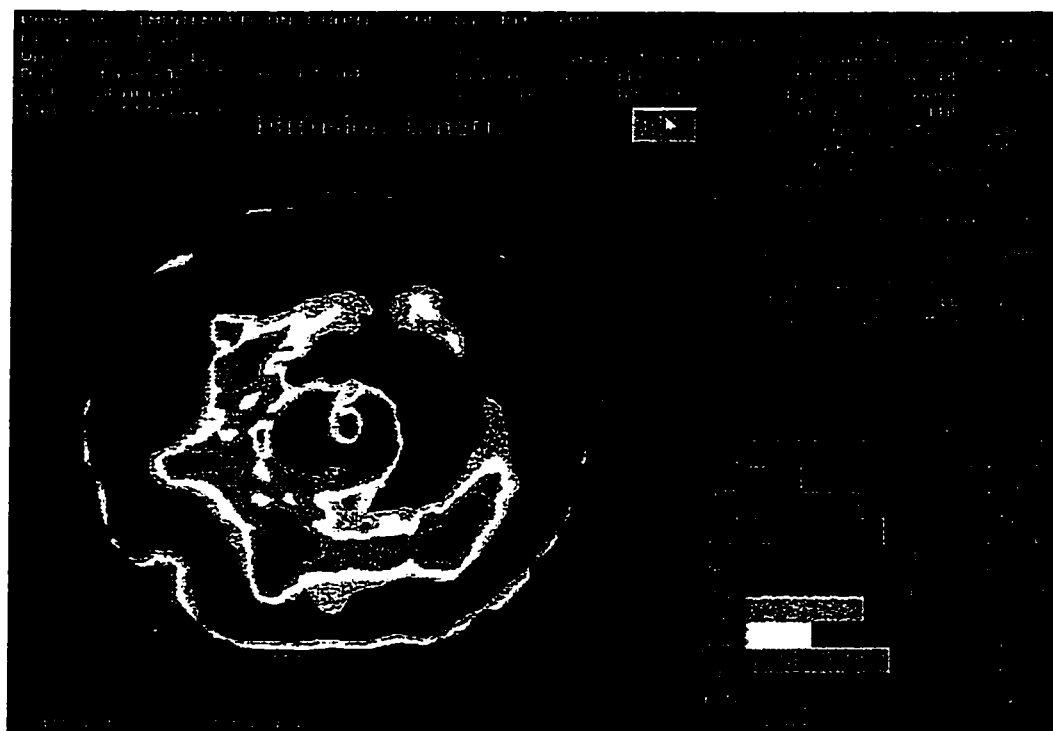
C.

**Figure A.3:** 402 RAIN A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

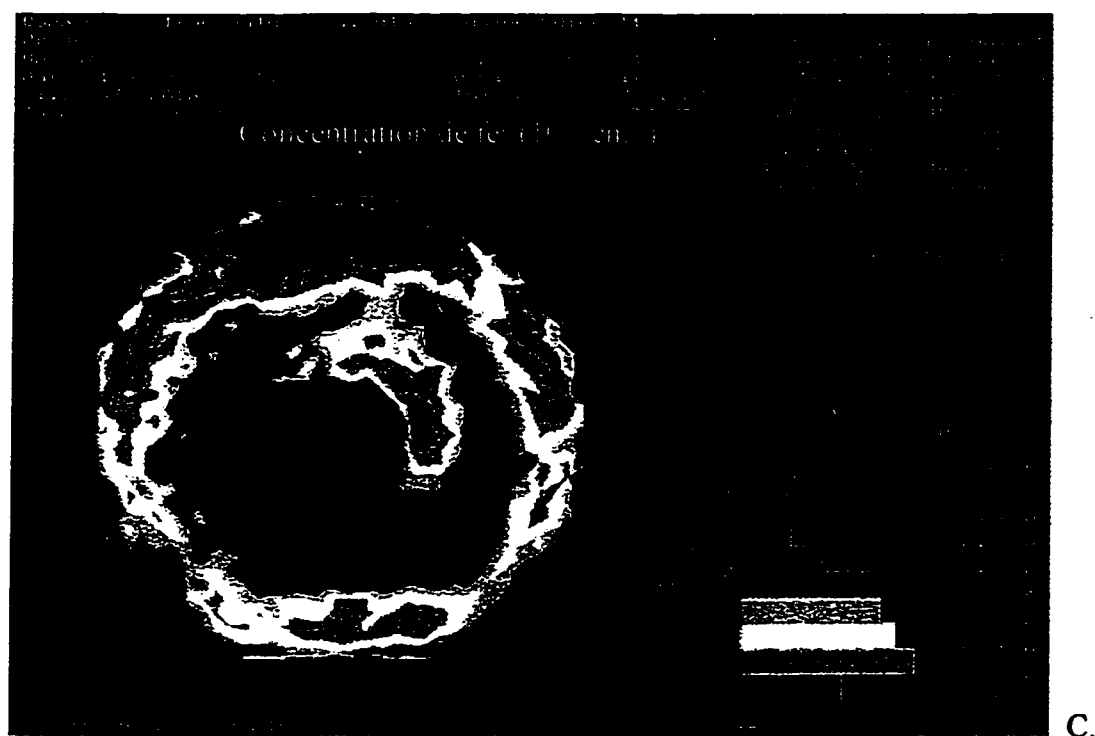


**A.4 401 STRIP**

A.

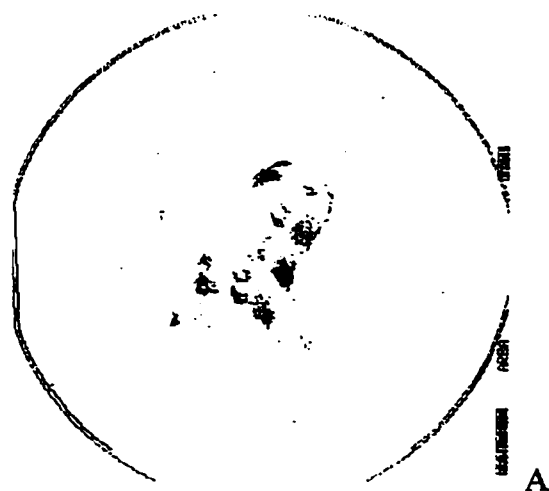


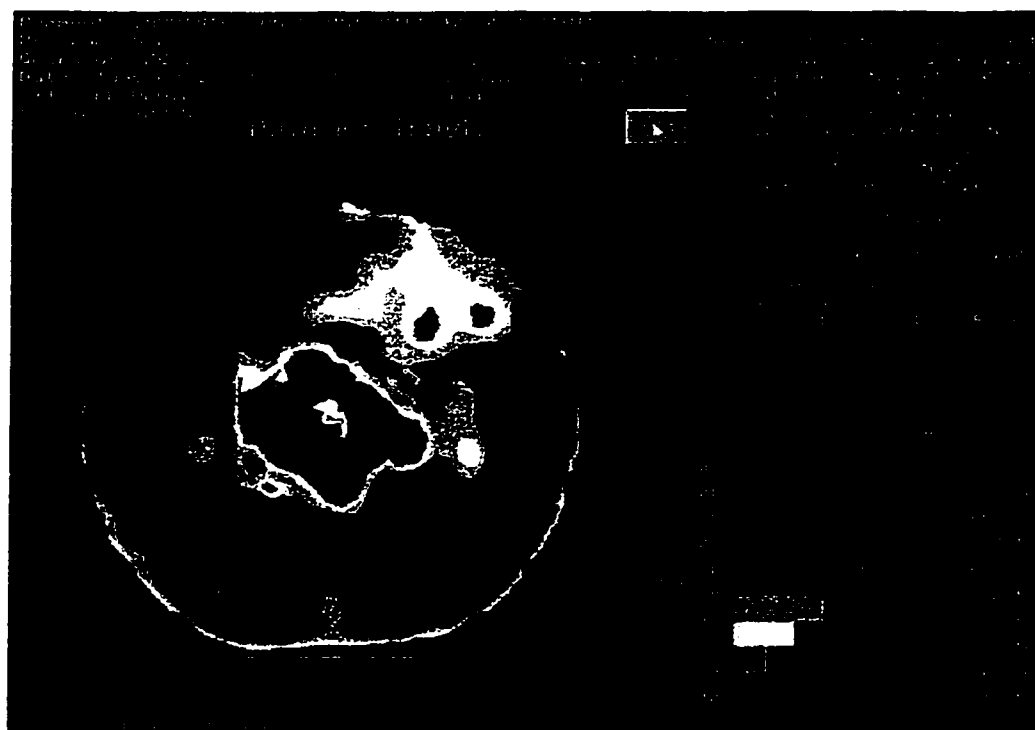
B.



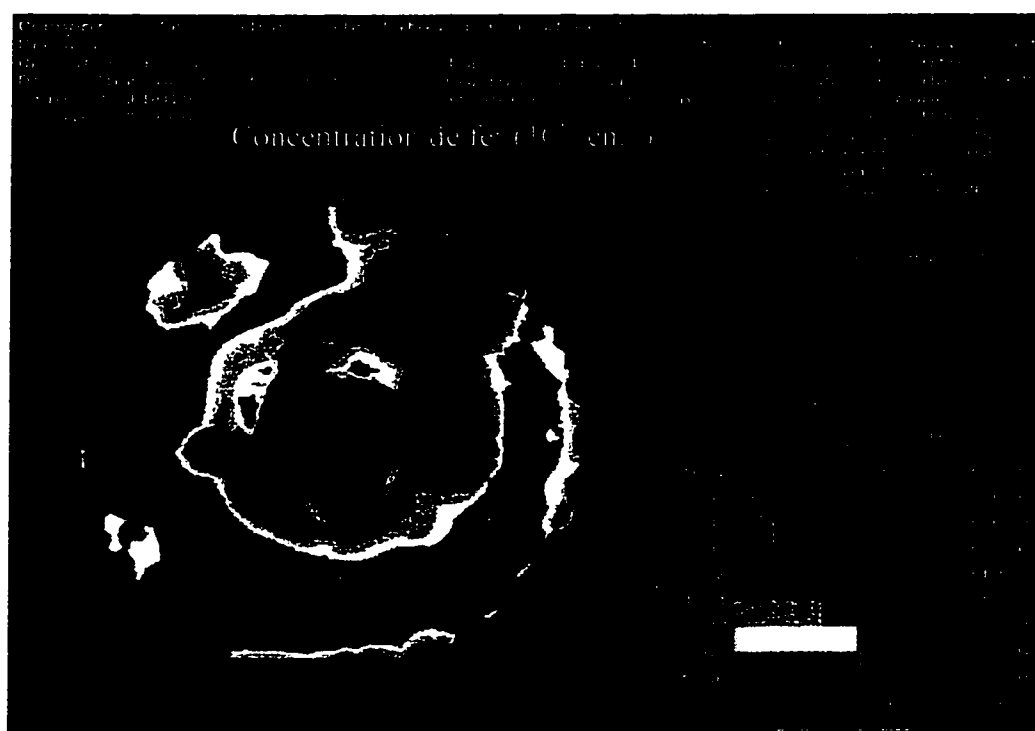
**Figure A.4:** 401 STRIP A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

#### **A.5 402 STRIP**



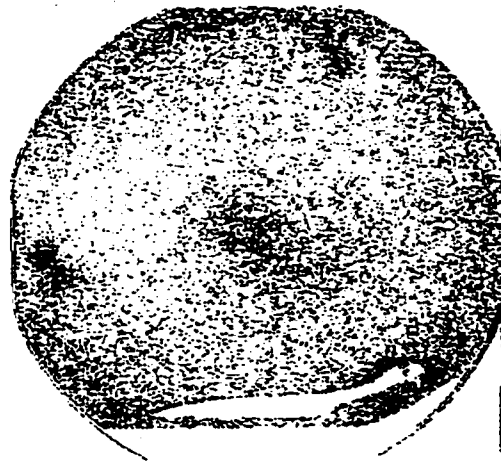


B.

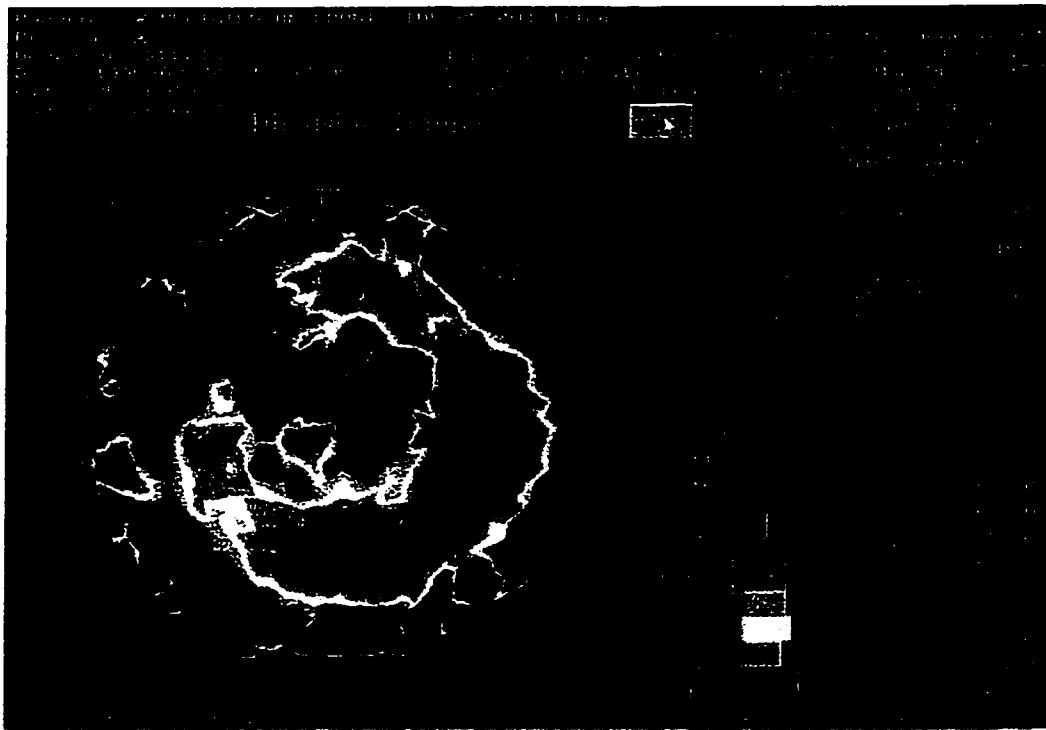


C.

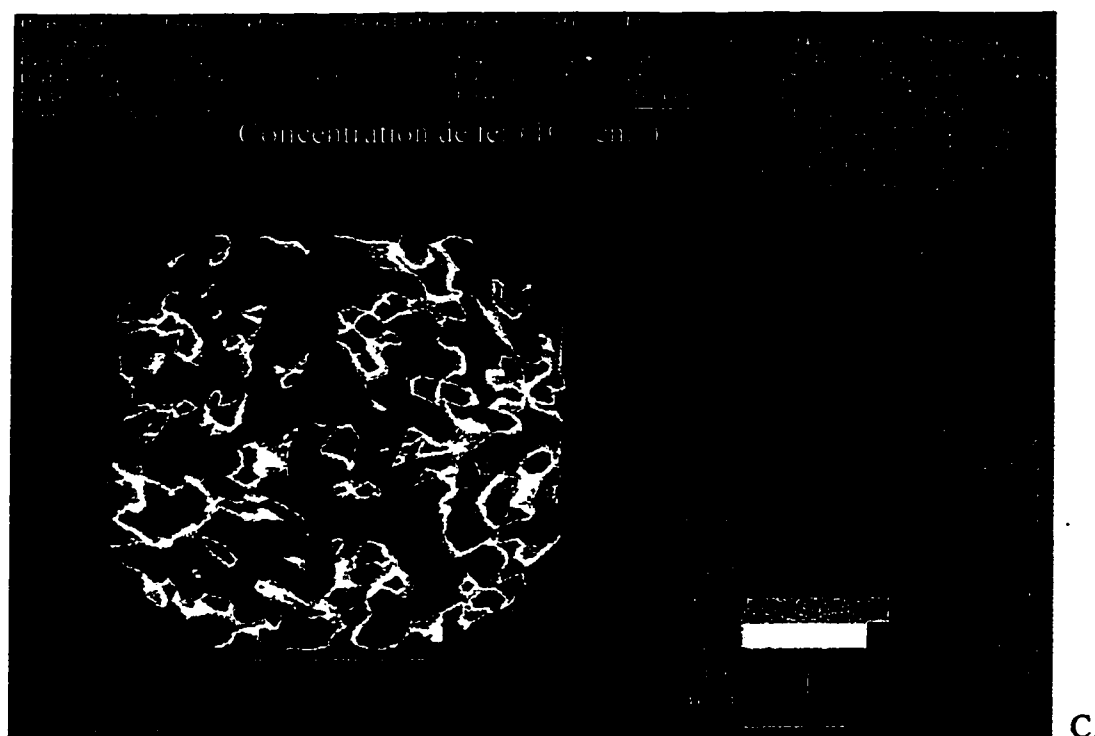
**Figure A.5: 402 STRIP** A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

**A.6 401 TEGAL**

A.

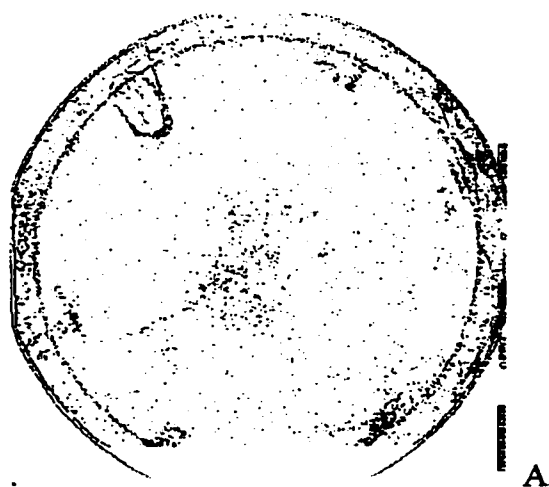


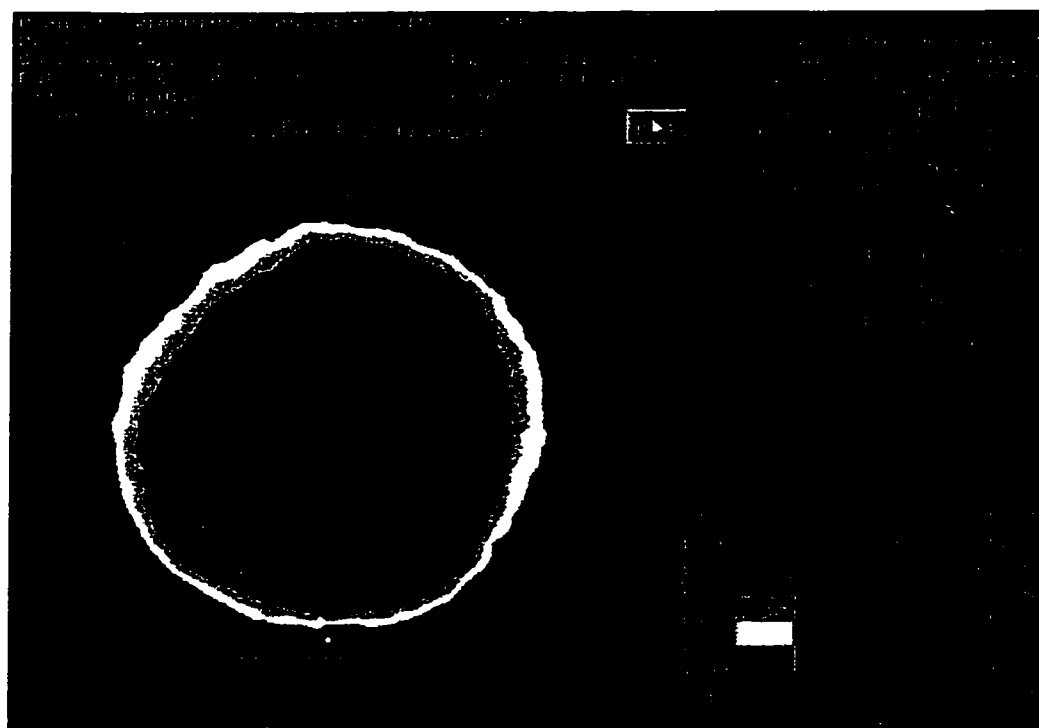
B.



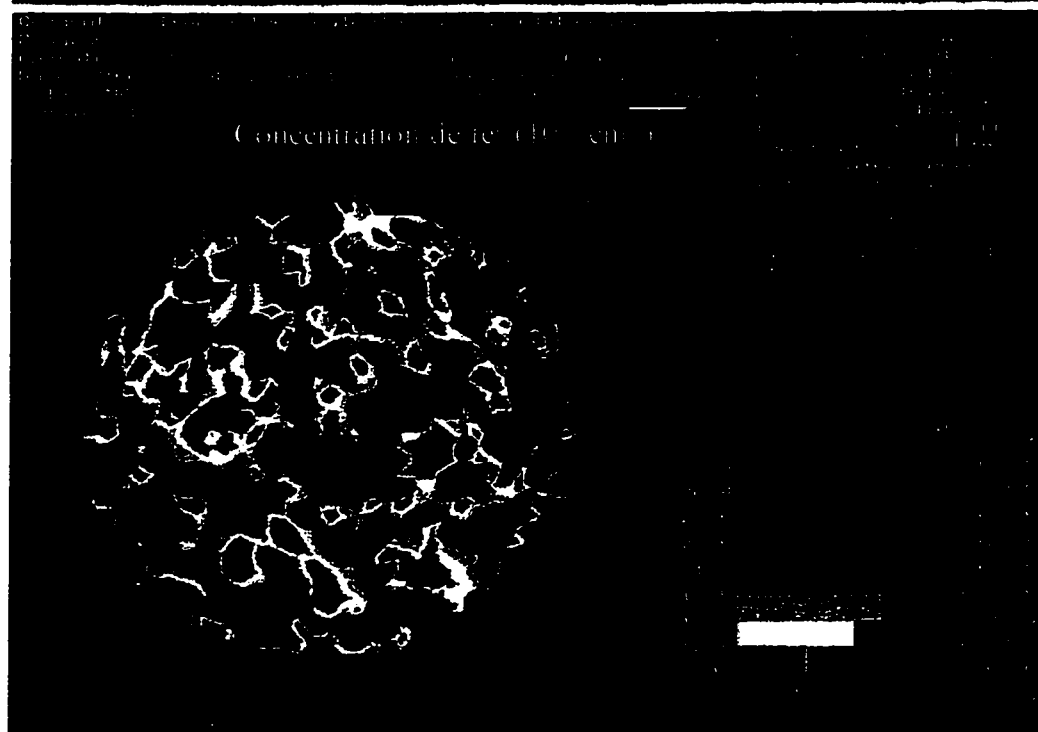
**Figure A.6:** 401 TEGAL A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

#### **A.7 402 TEGAL**



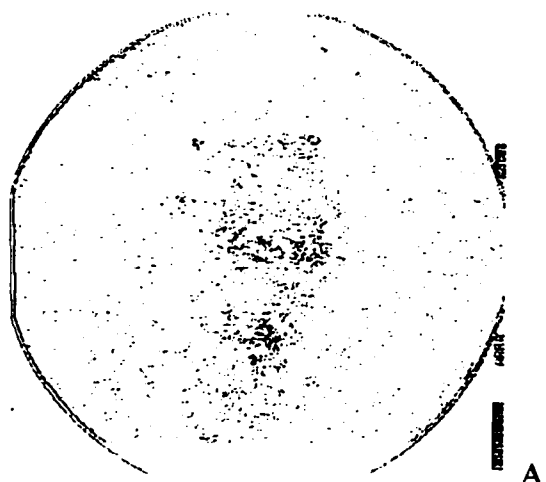


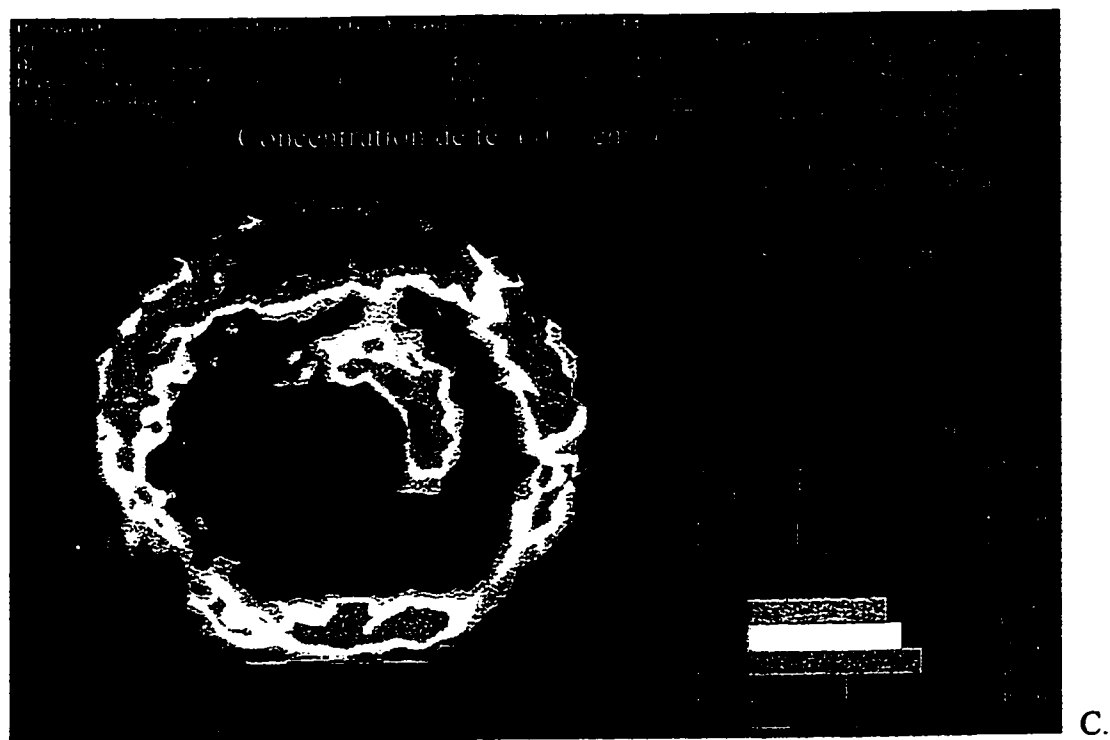
B.



C.

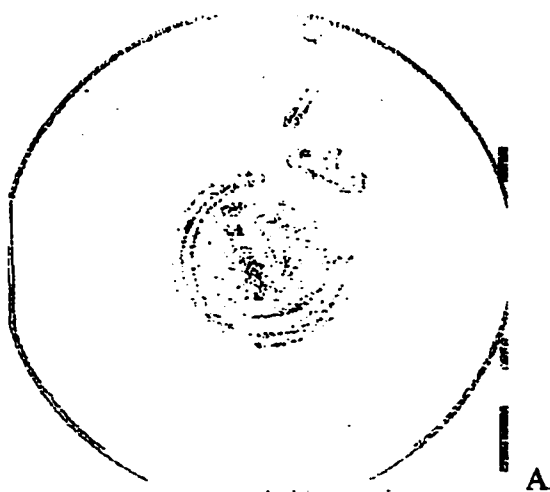
**Figure A.7:** 402 TEGAL A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

**A.8 401 ULVAC**

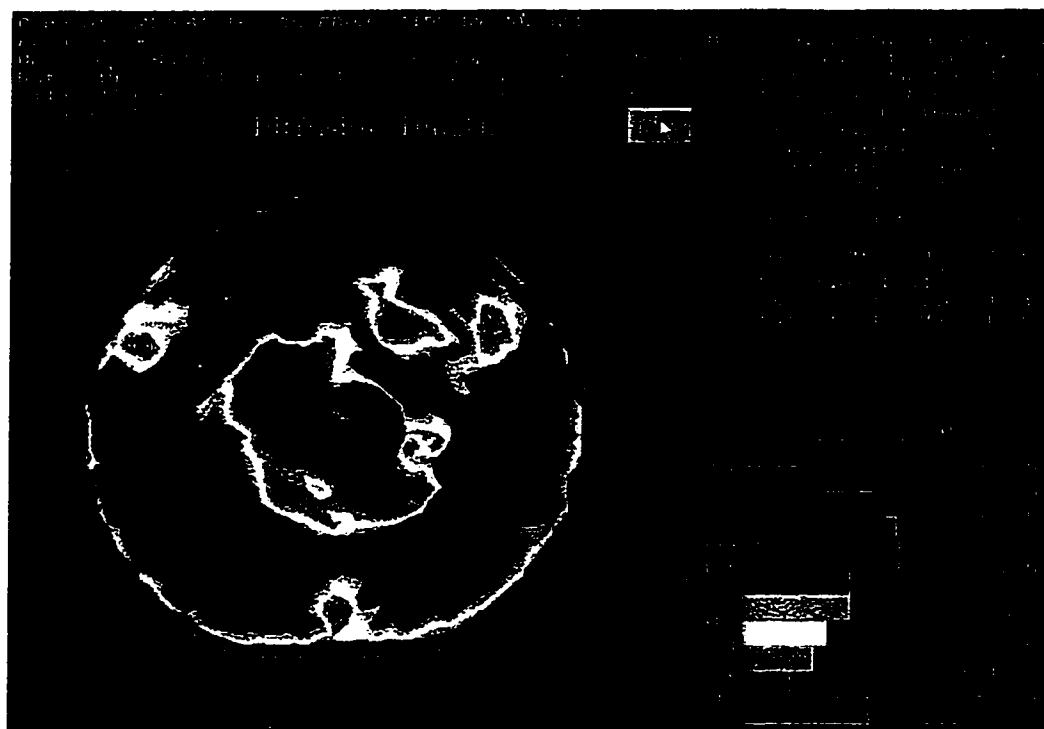


**Figure A.8:** 401 ULVAC A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

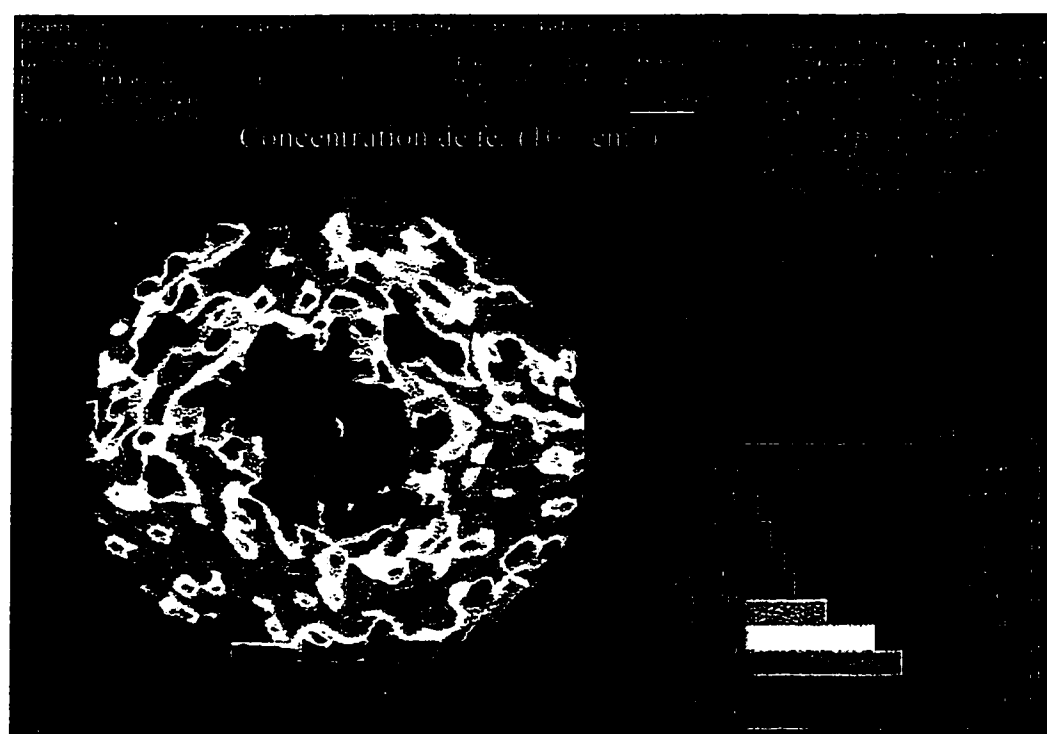
#### A.9 402 WED





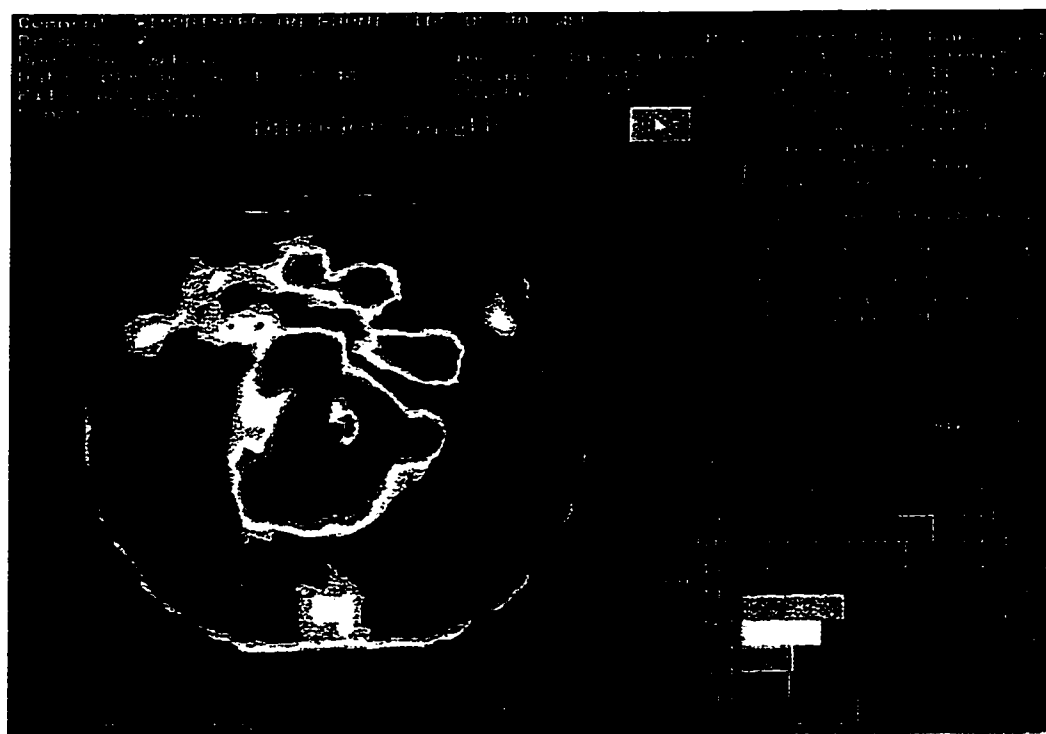
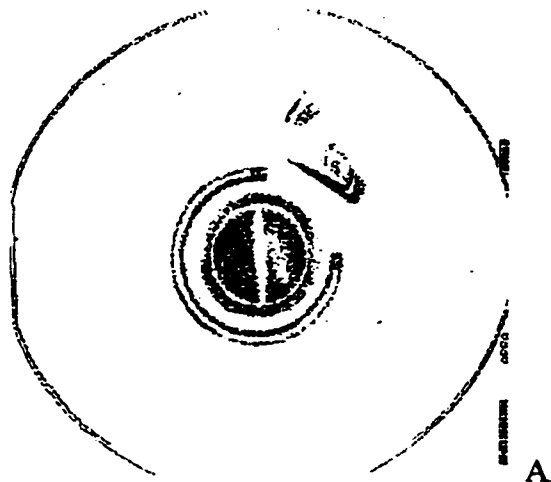


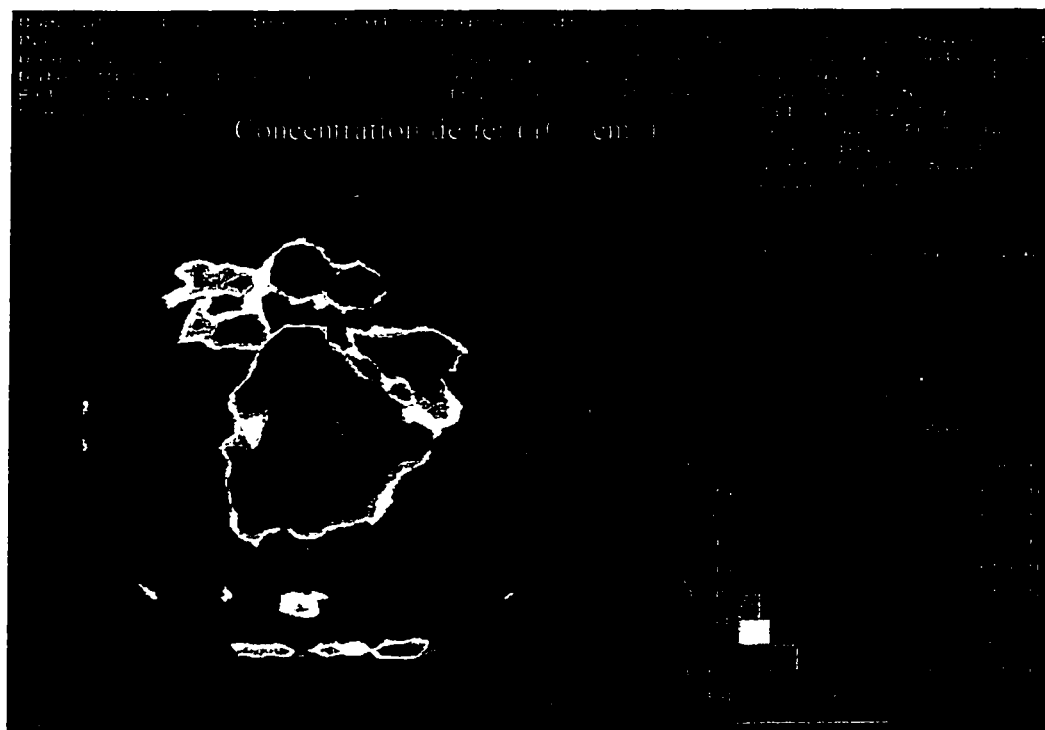
B.



C.

**Figure A.9:** 402 WED A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

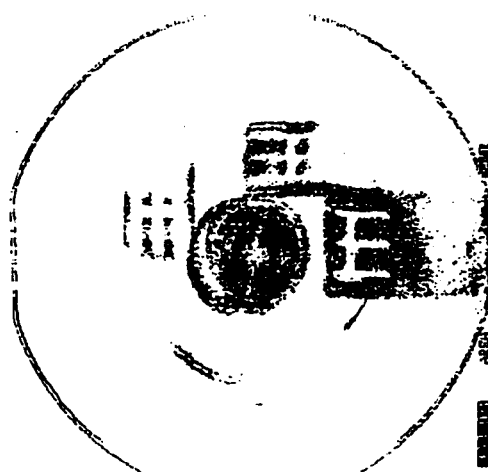
**A.10 403 WED**



C.

**Figure A.10:** 403 WED A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

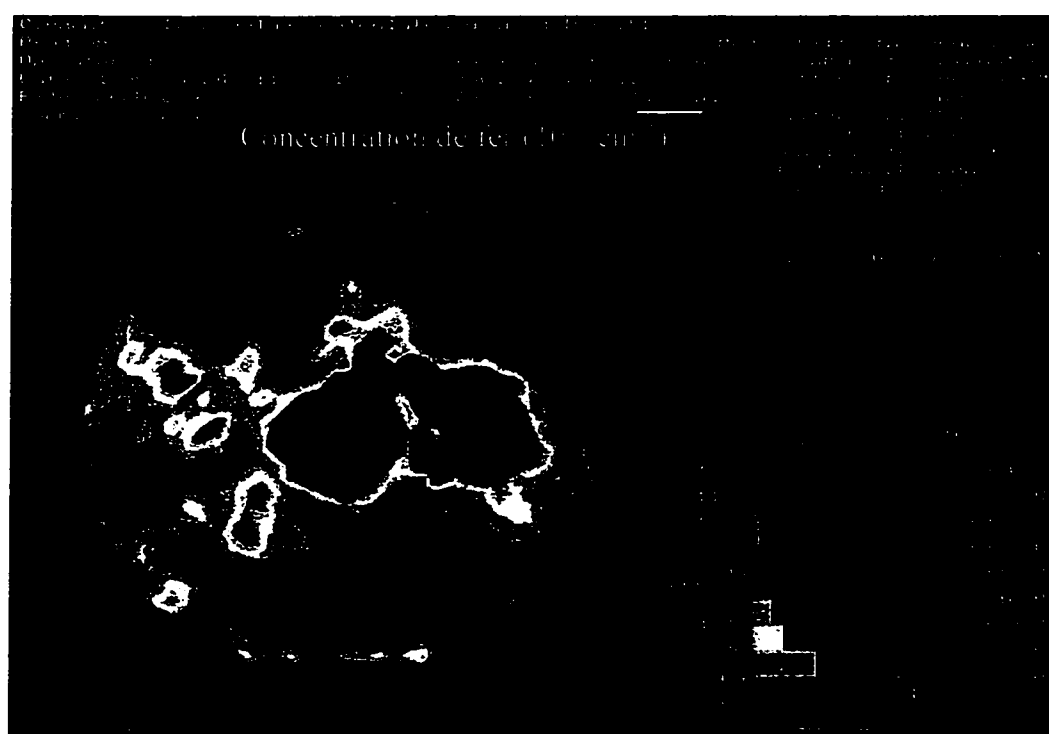
### **A.11 Front-end Zeiss**



A.



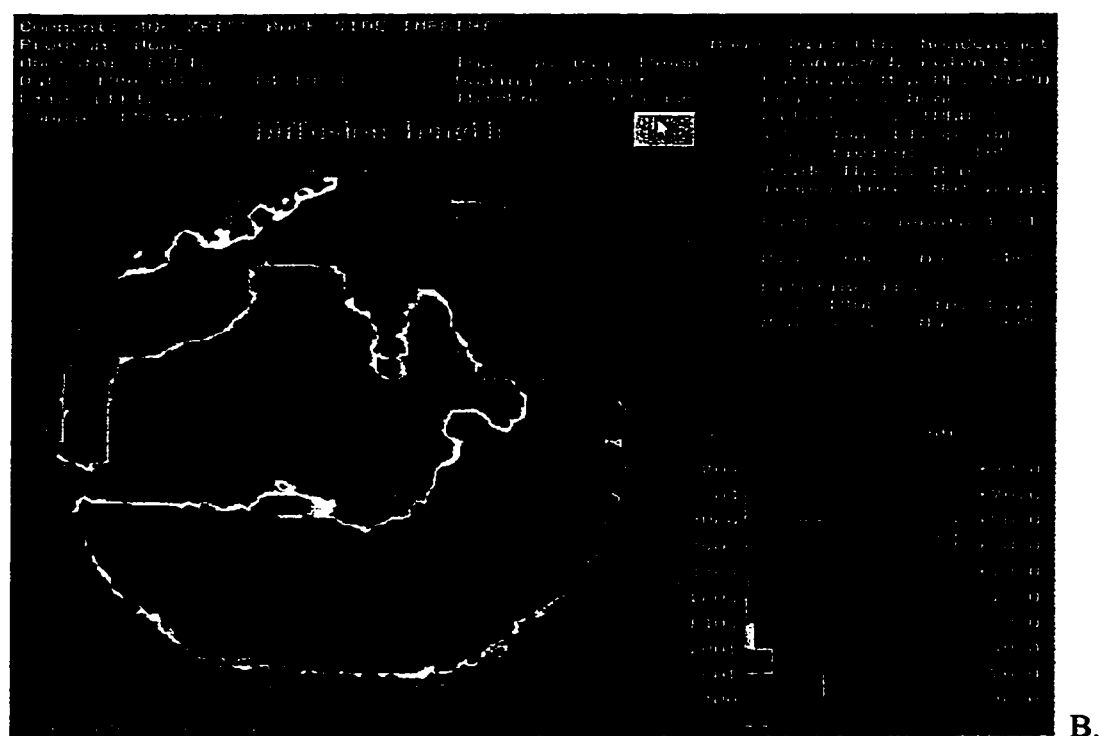
B.



C.

**Figure A.11:** Front-end Zeiss A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion. C. Carte des concentrations de fer.

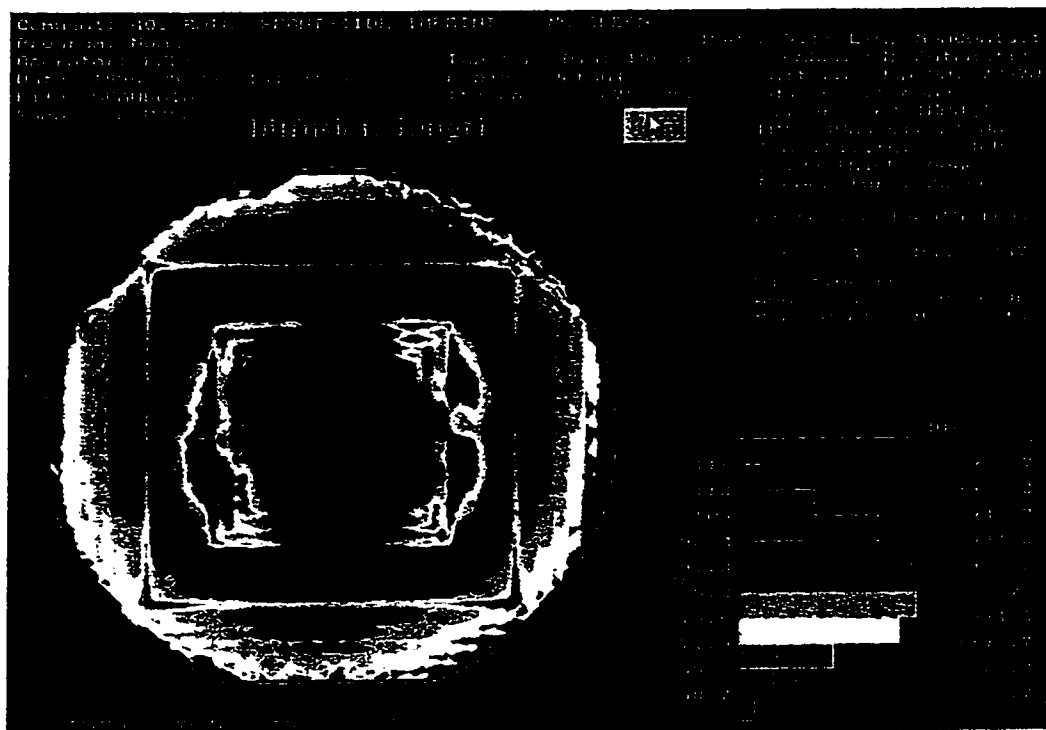
### A.12 406 Zeiss

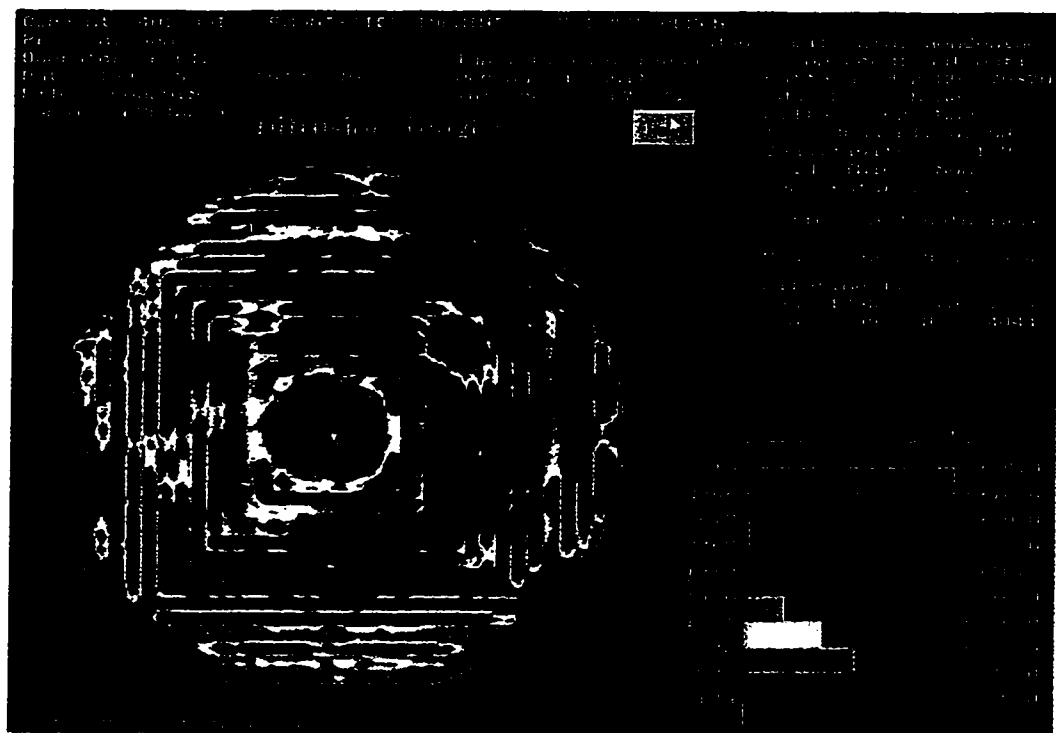


**Figure A.12:** 406 Zeiss A. Carte des particules. B. Carte des longueurs de diffusion.

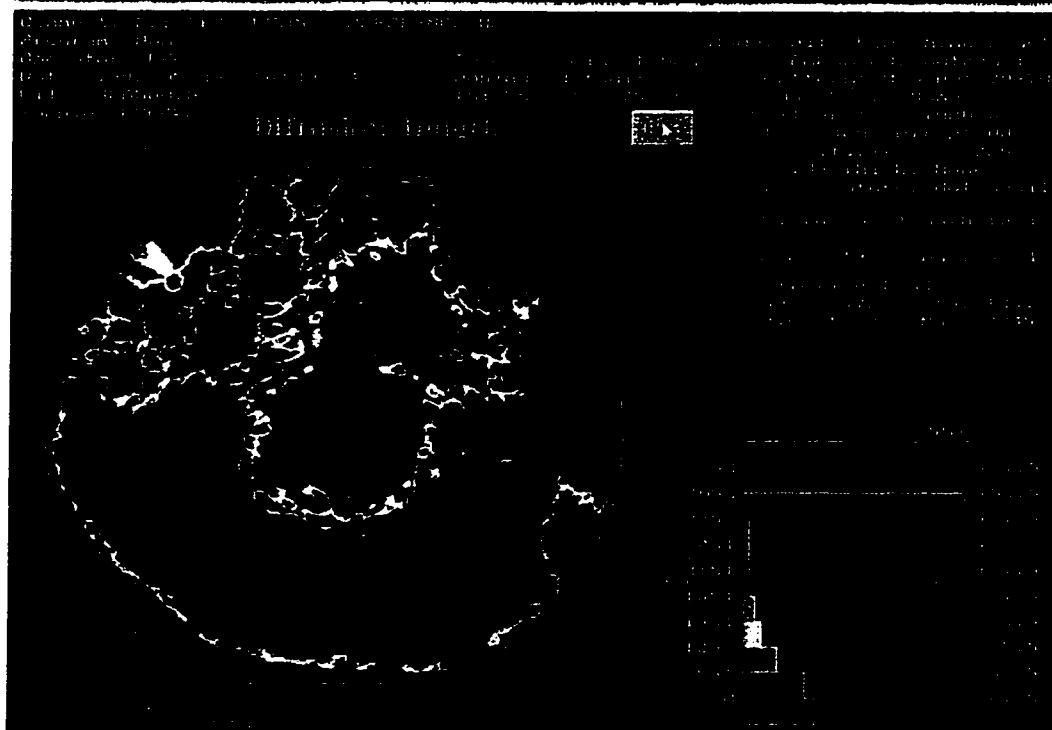
## **B Nettoyage conventionnel de la contamination métallique**

### ***B.1 FSI "B" de la surface polie sur 401 RAIN***





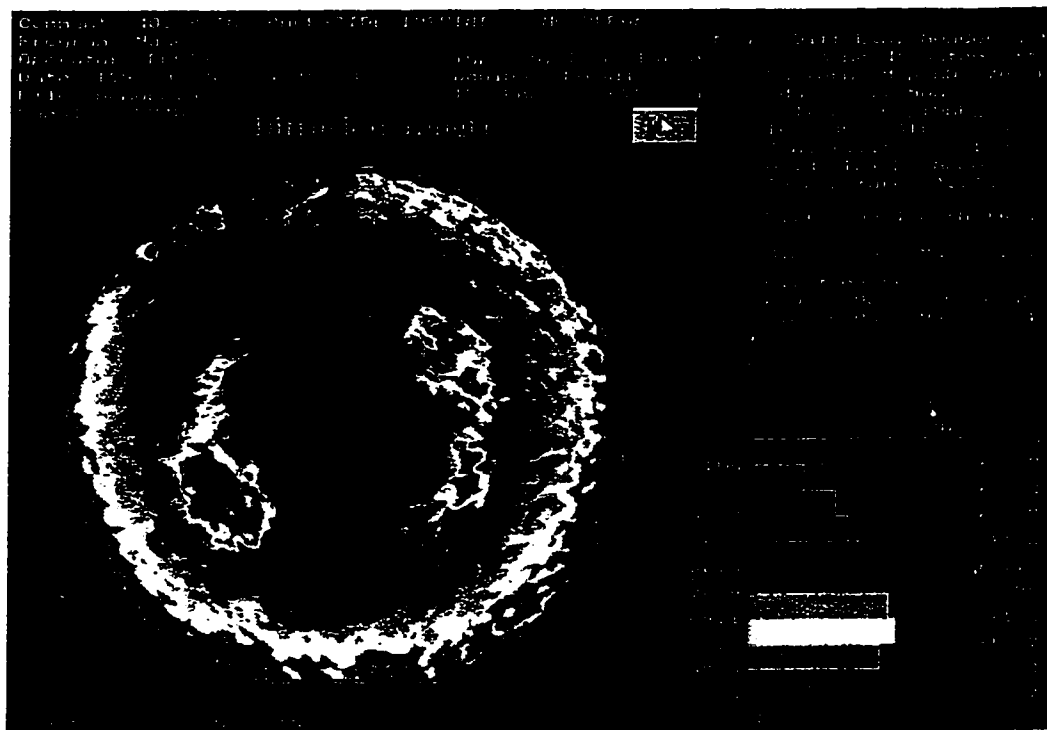
B.



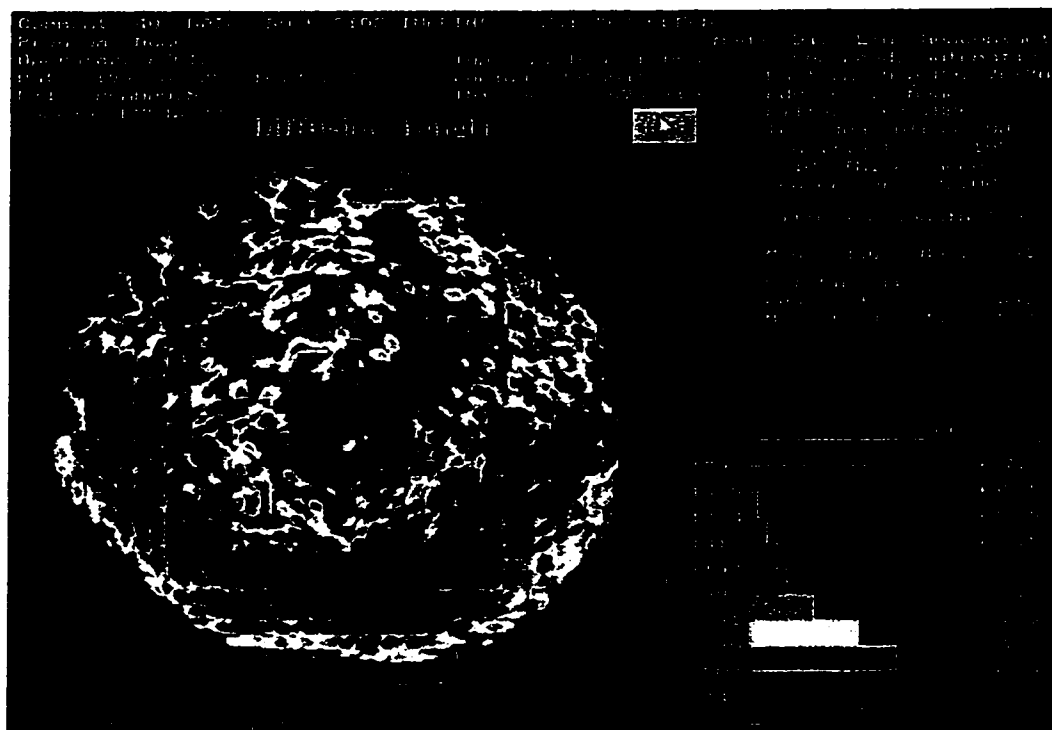
C.

**Figure B.1:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface polie sur 401 RAIN; B. FSI "B" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. FSI "B" d'une pastille de référence.

## B.2 FSI "B" de la surface rugueuse sur 401 RAIN

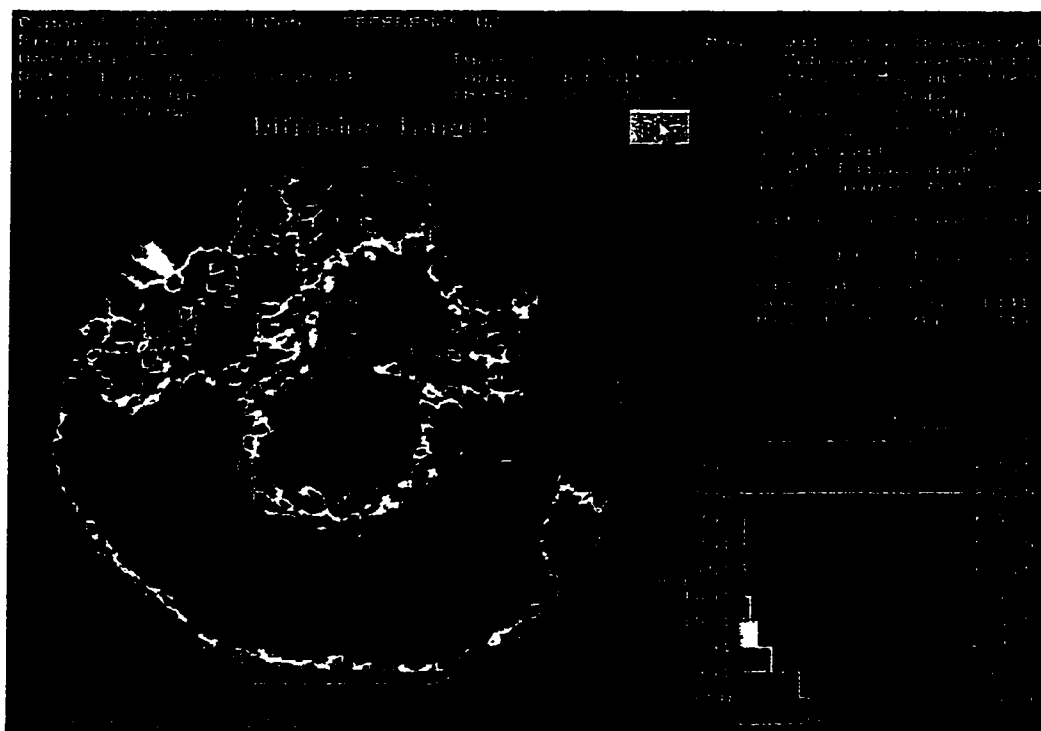


A.



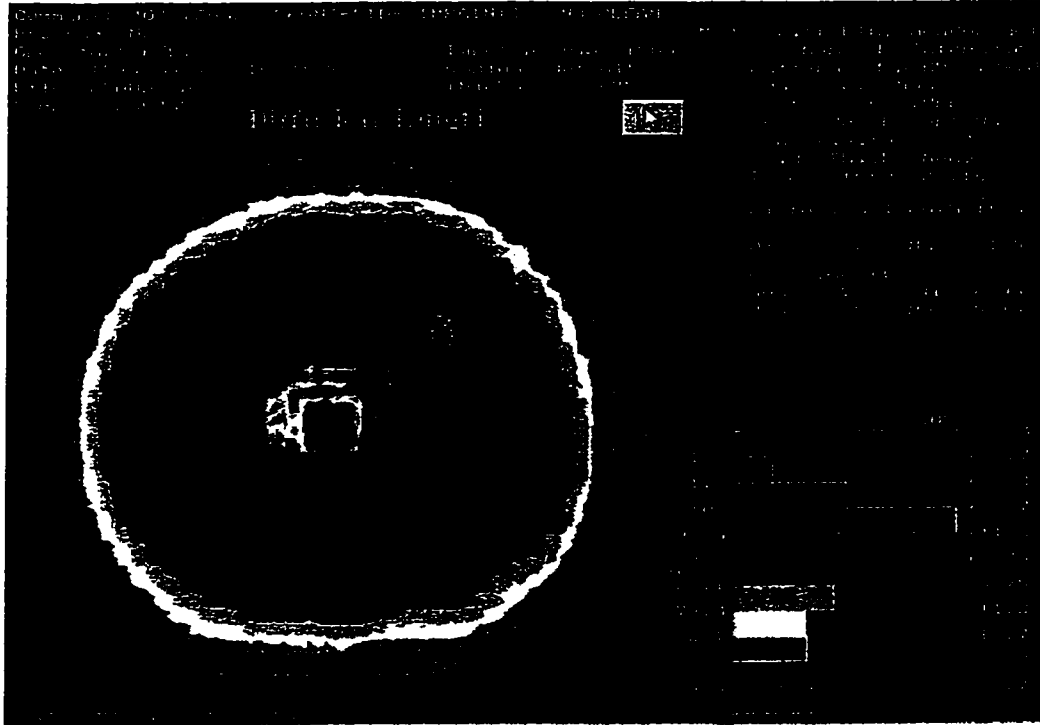
B.



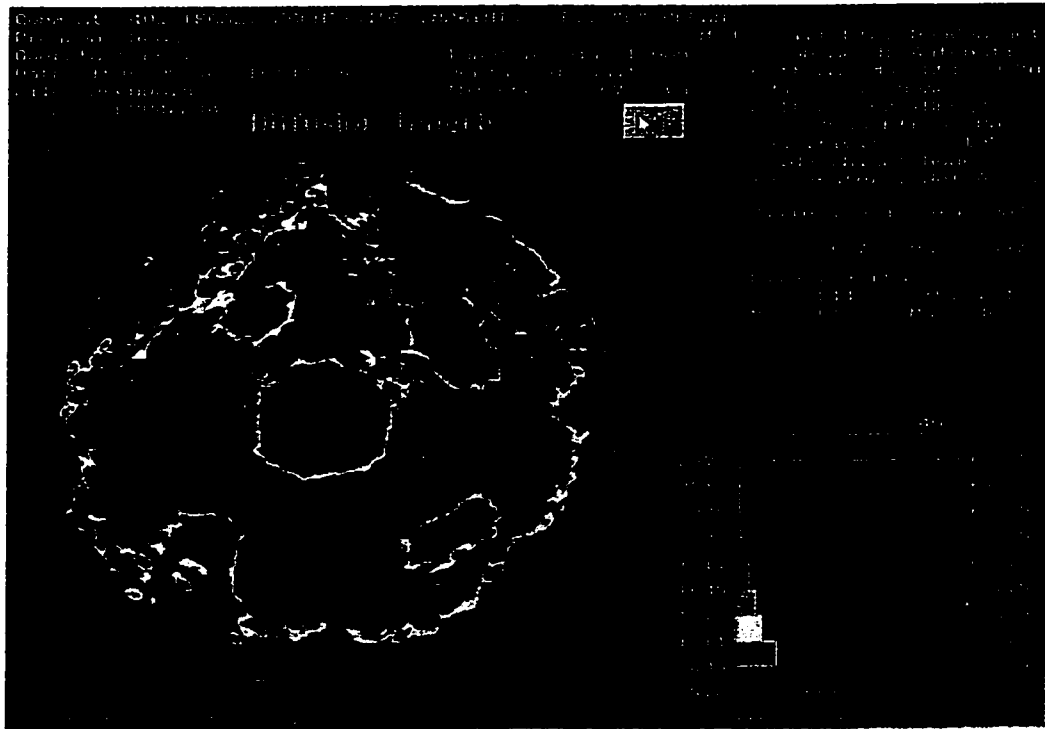


**Figure B.2:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface rugueuse sur 401 RAIN; B. FSI "B" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. FSI "B" d'une pastille de référence.

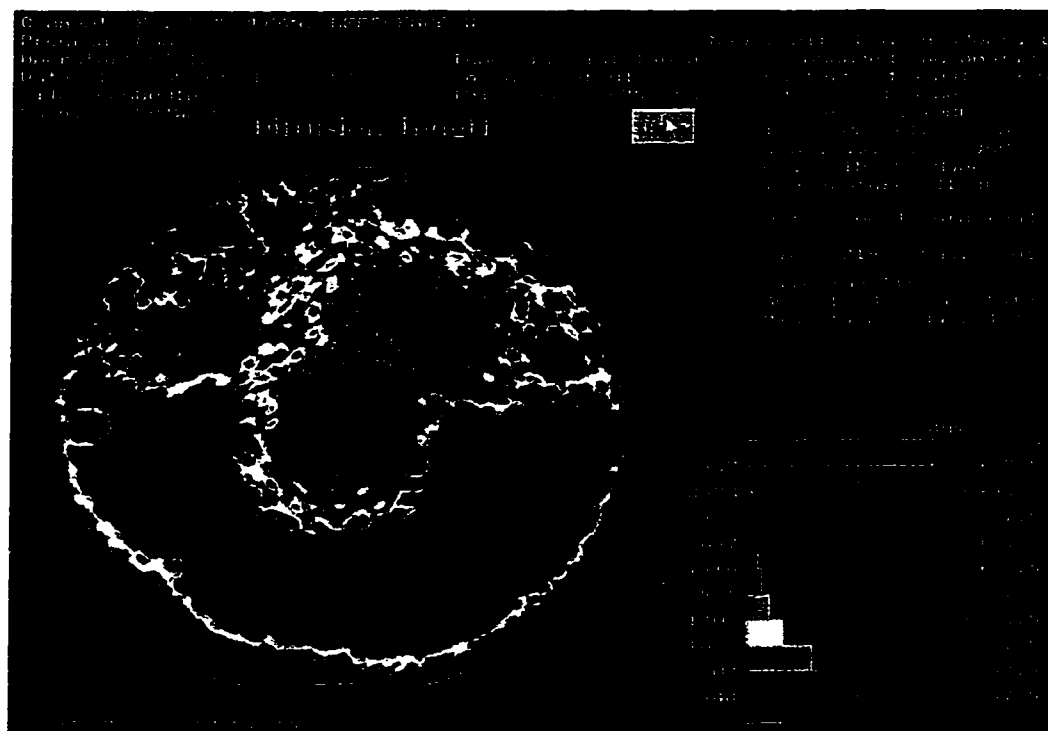
### B.3 FSI ``B`` de la surface polie sur 402 TEGAL



A.



B.



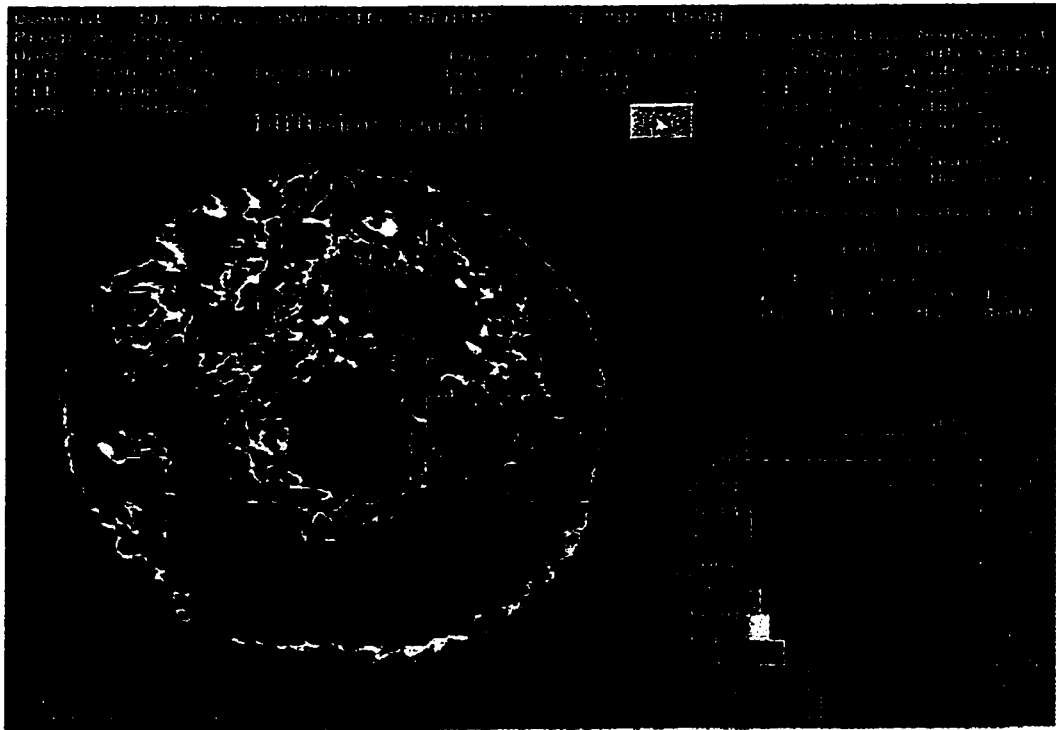
C.

**Figure B.3:** Carte des longueurs de diffusion A. Surface polie sur 402 TEGAL; B. FSI ``B`` d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. FSI ``B`` d'une pastille de référence.

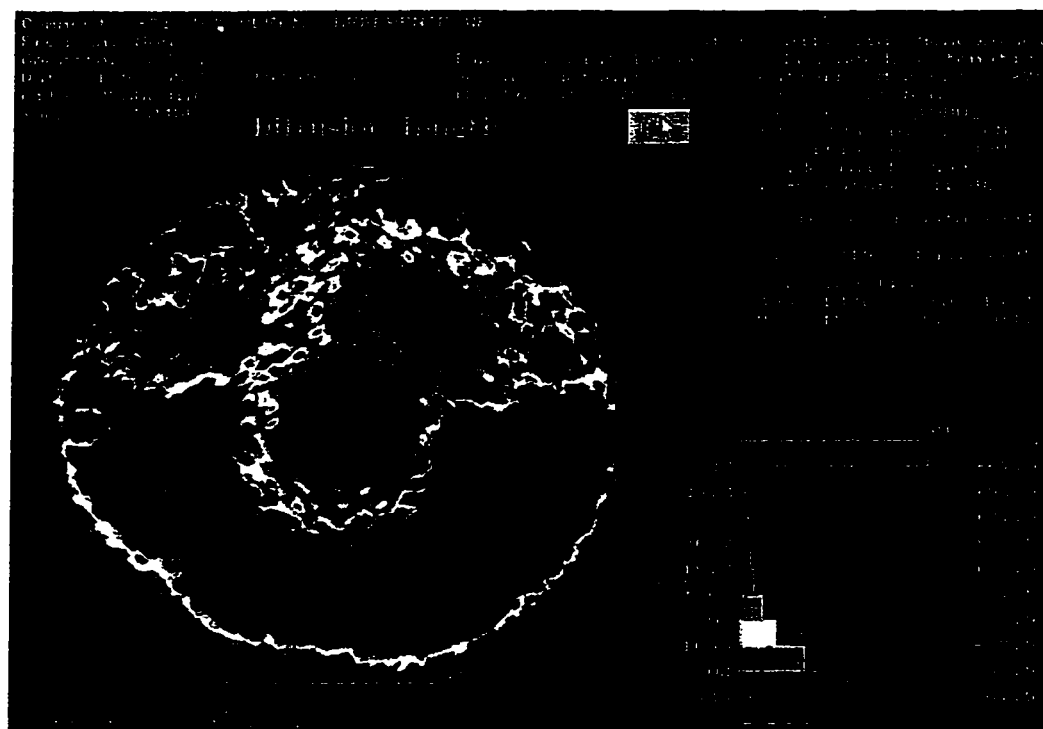
# **B.4 FSI "B" de la surface rugueuse sur 402 TEGAL**



A.



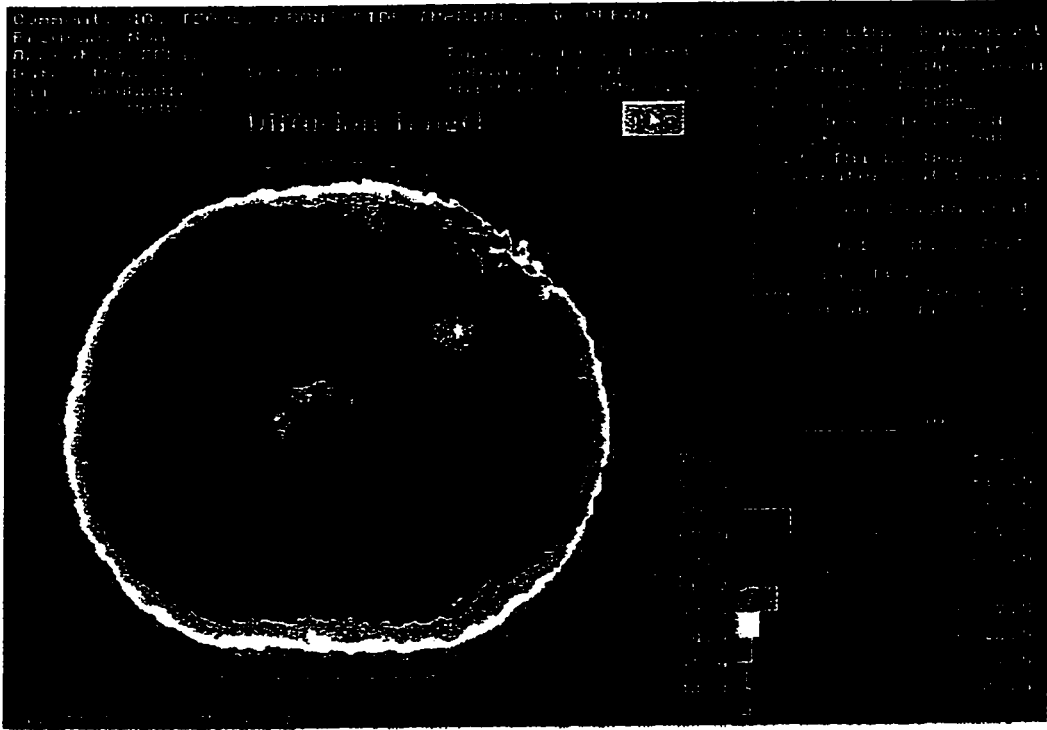
B.



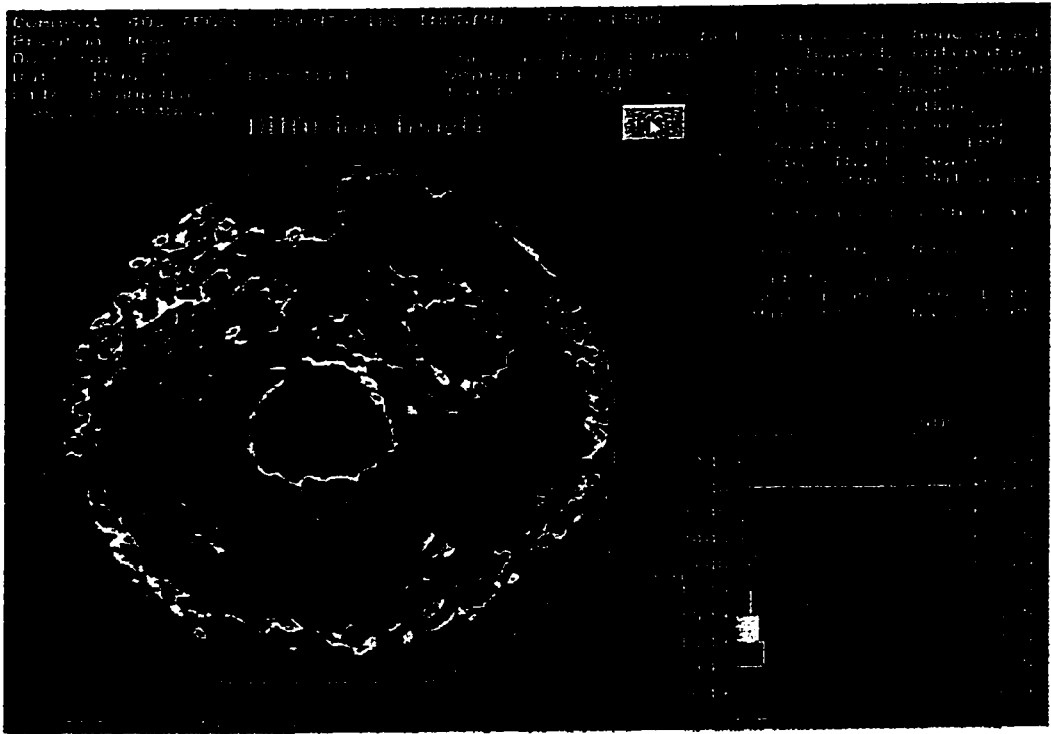
C.

**Figure B.4:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface rugueuse sur 402 TEGAL; B. FSI "B" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. FSI "B" d'une pastille de référence.

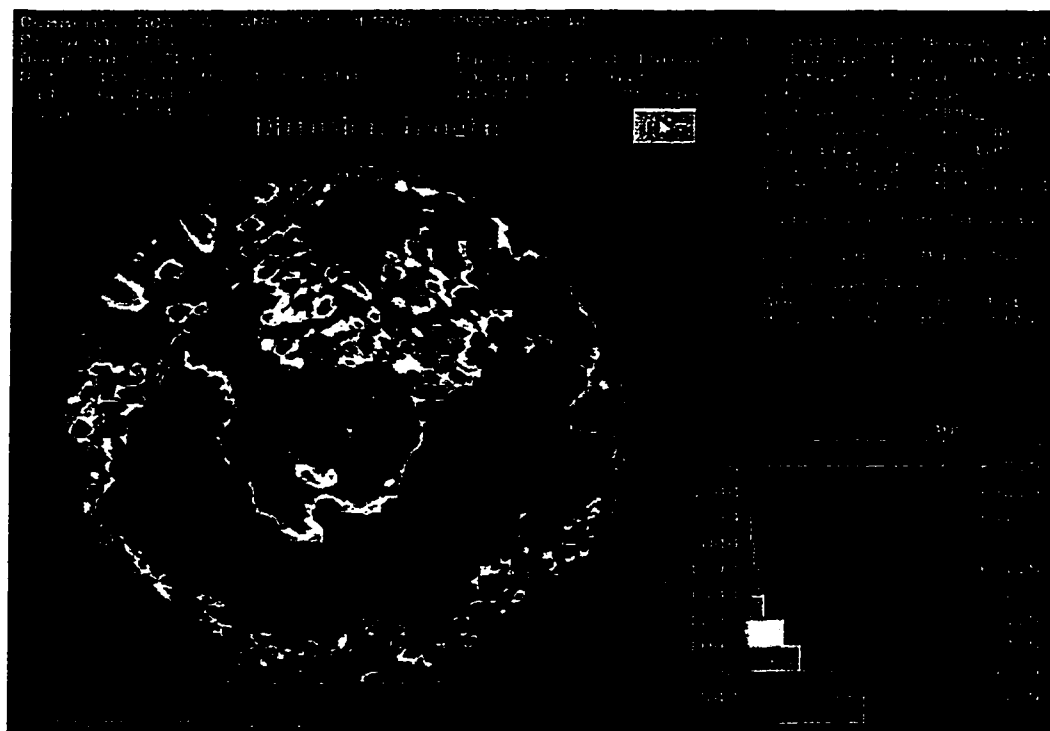
**B.5 RCA "A" et "C" de la surface polie sur 402 TEGAL**



A.



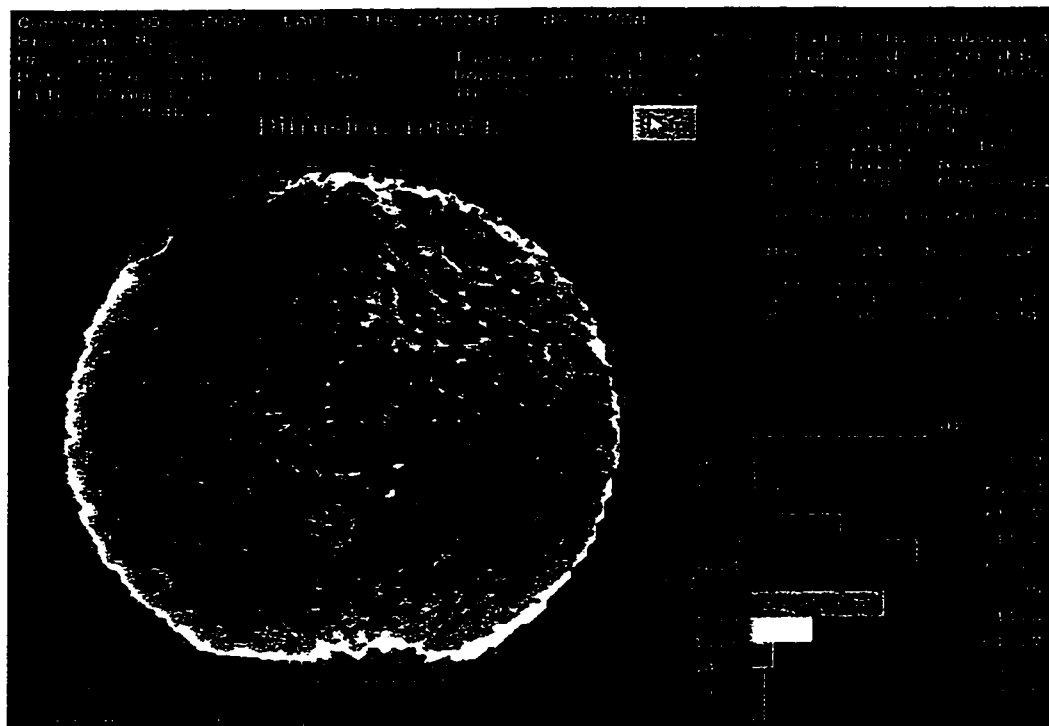
B.



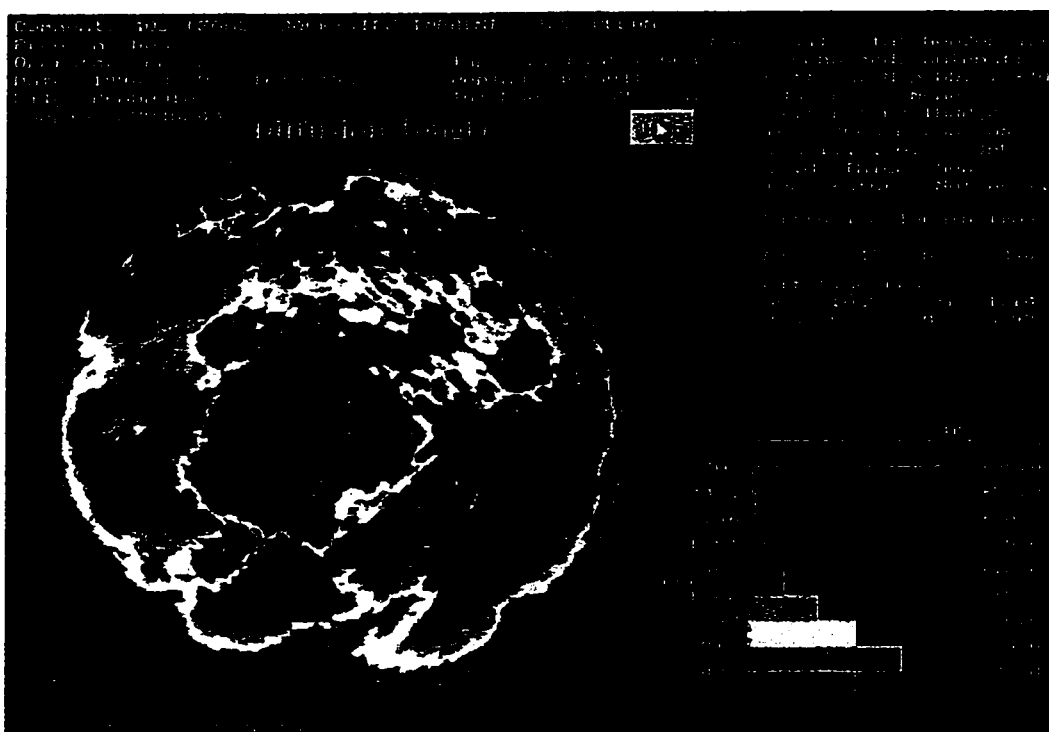
C.

**Figure B.5:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface polie sur 402 TEGAL; B. RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. RCA "A" et "C" d'une pastille de référence.

# **B.6 RCA "A" et "C" de la surface rugueuse sur 402 TEGAL**

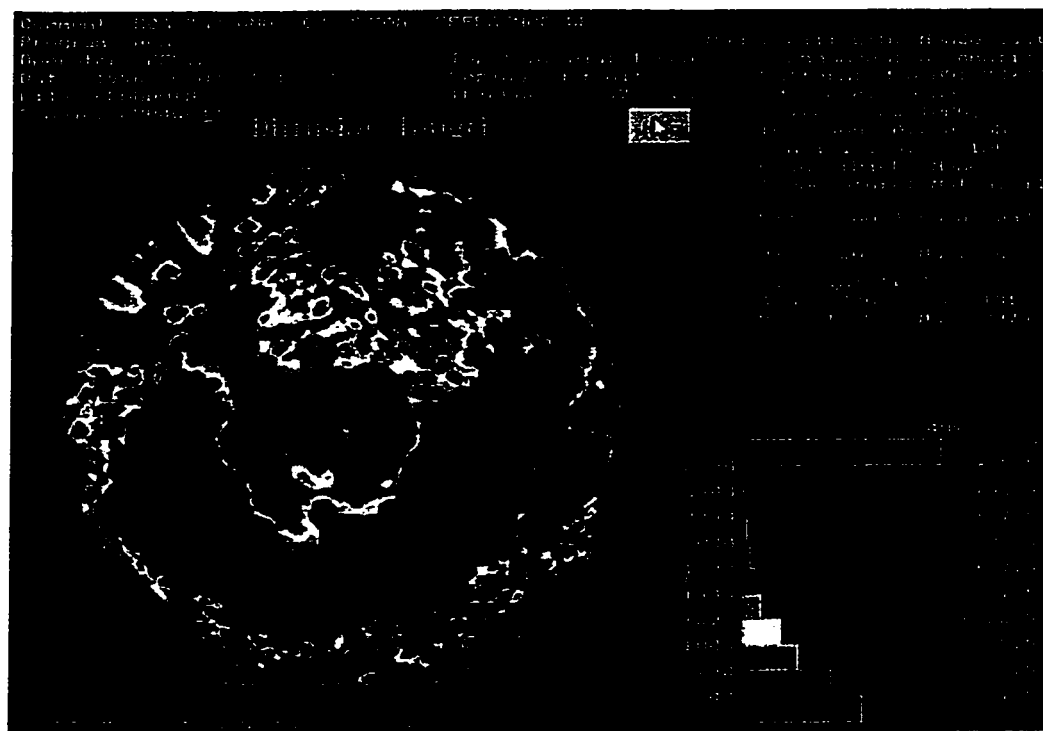


A.



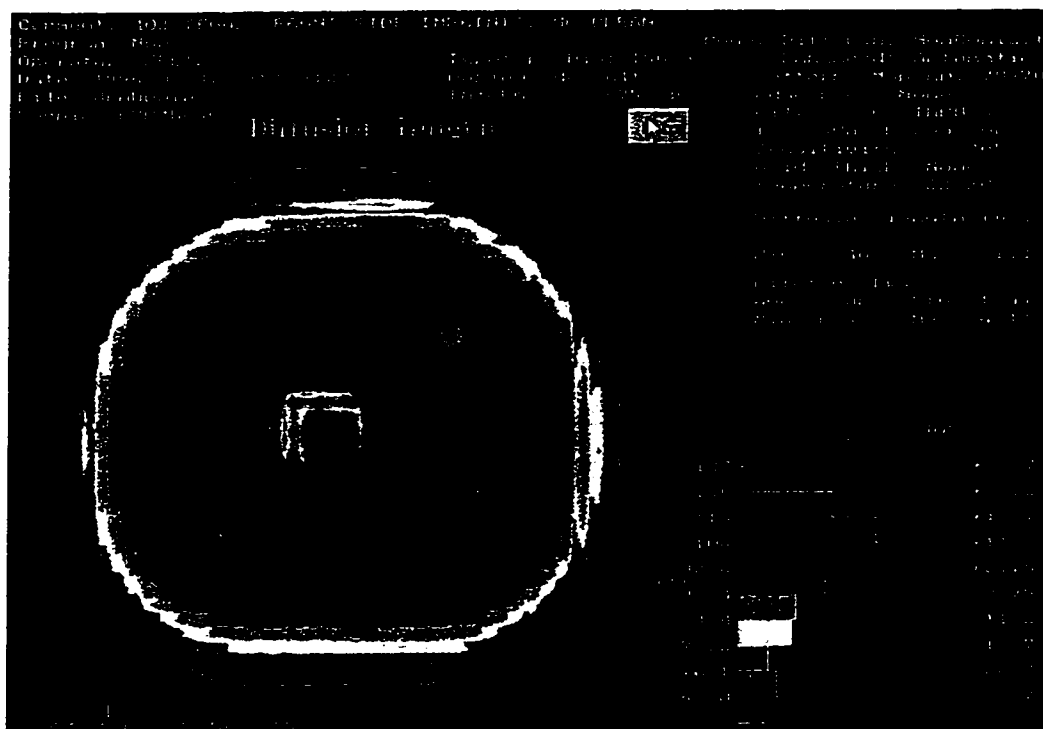
B.



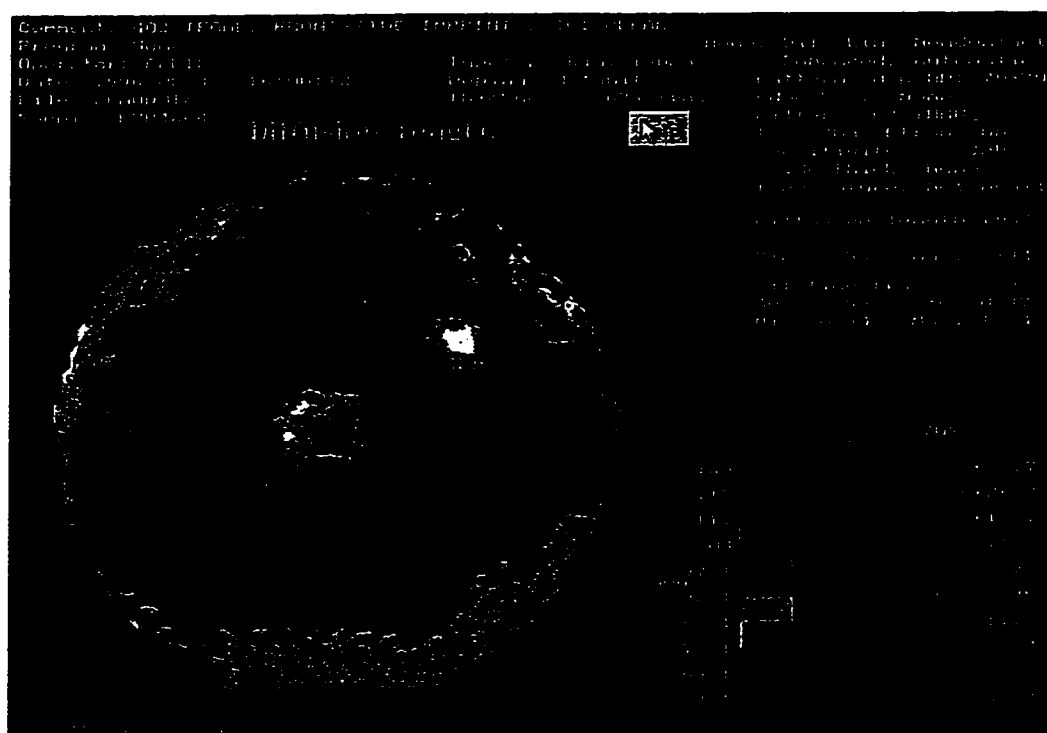


**Figure B.6:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface rugueuse sur 402 TEGAL; B. RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. RCA "A" et "C" d'une pastille de référence.

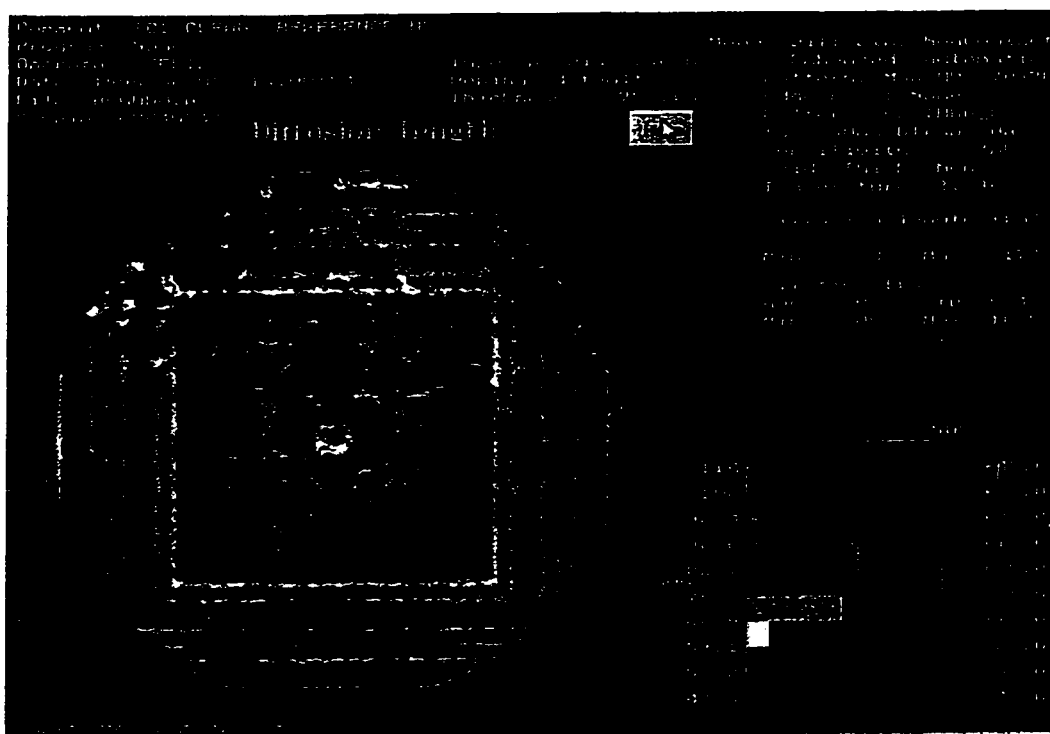
### B.7 SC1 de la surface polie sur 402 TEGAL



A

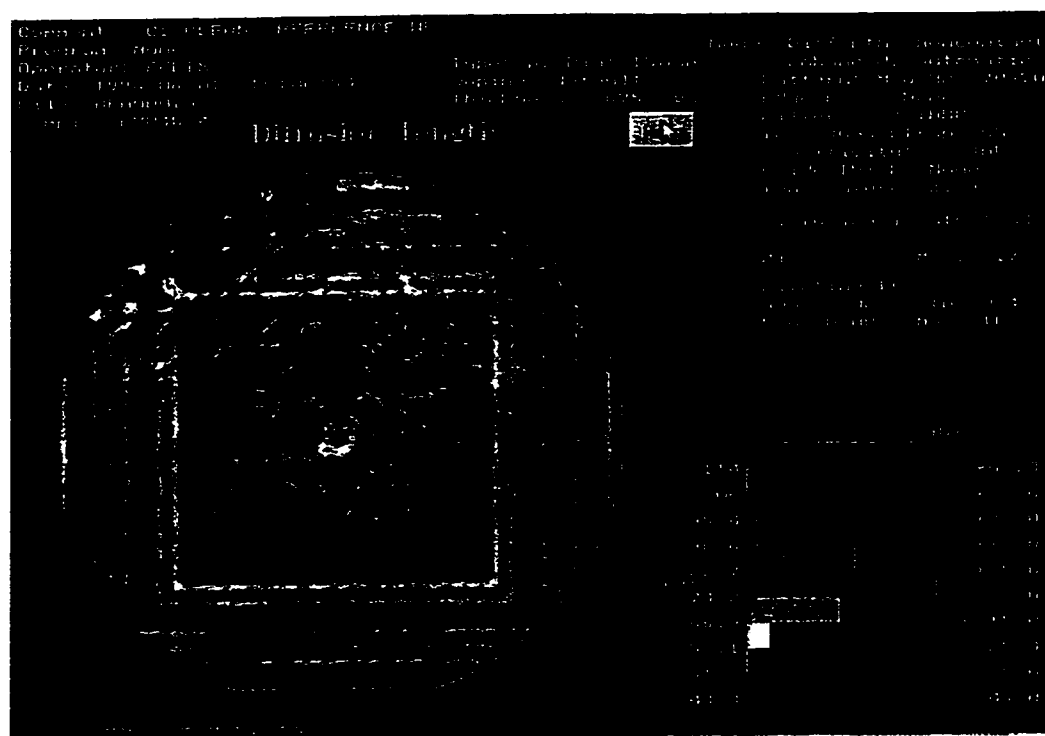


**B.**



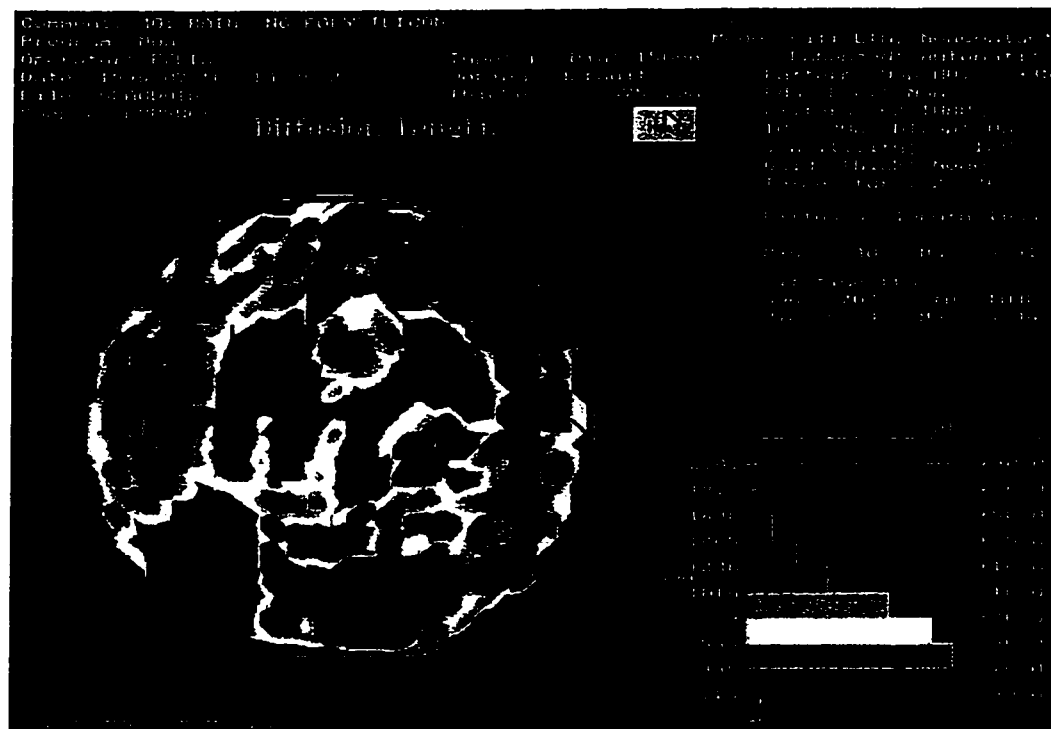
**Figure B.7:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface polie sur 402 TEGAL; B. SC1 d'une pastille traitée de façon identique qu'en A; C. SC1 d'une pastille de référence.



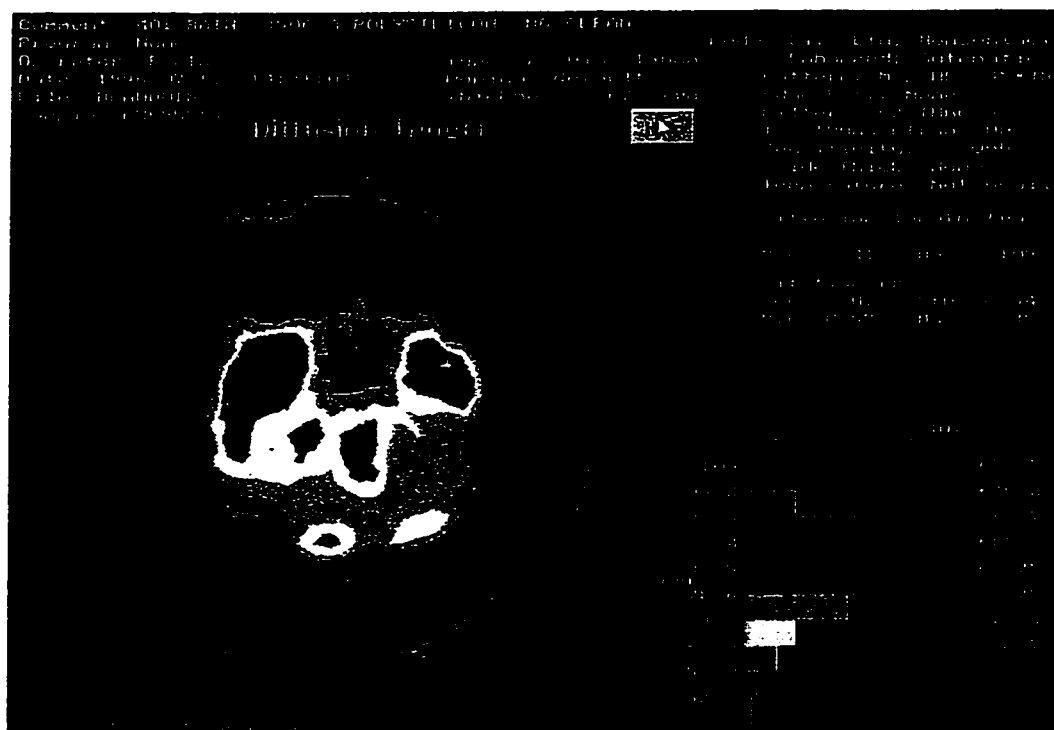


**Figure B.8:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface rugueuse sur 402 TEGAL; B. SC1 d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. SC1 d'une pastille de référence.

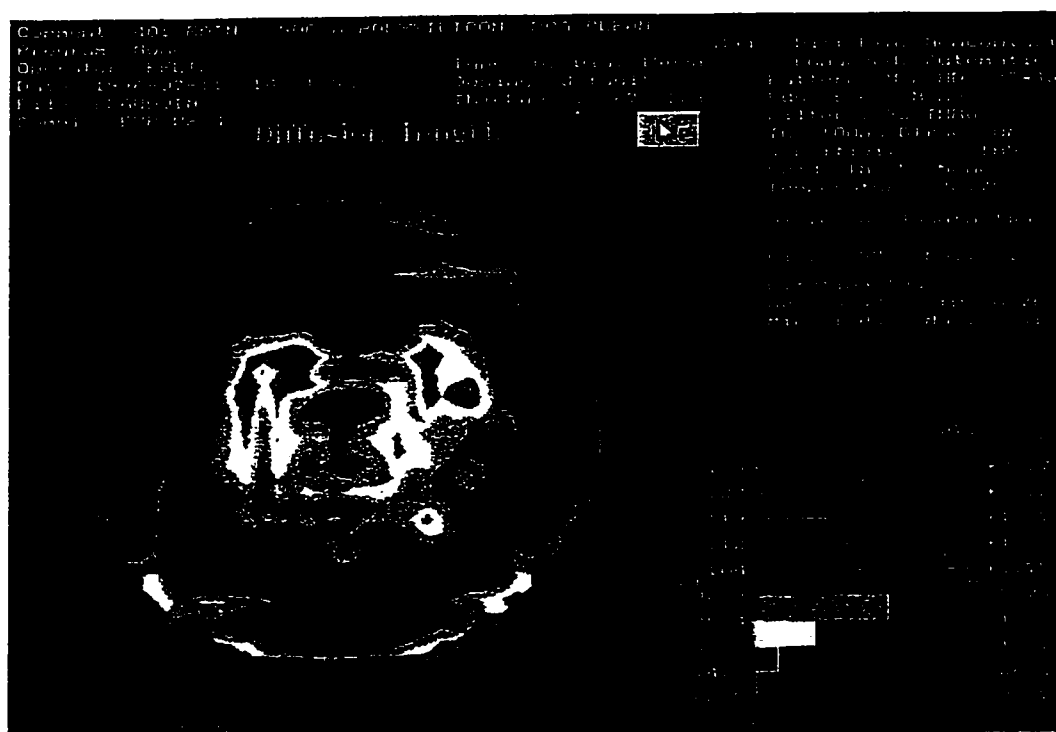
### B.9 RCA "A" et "C" d'une surface de polysilicium sur 401 RAIN



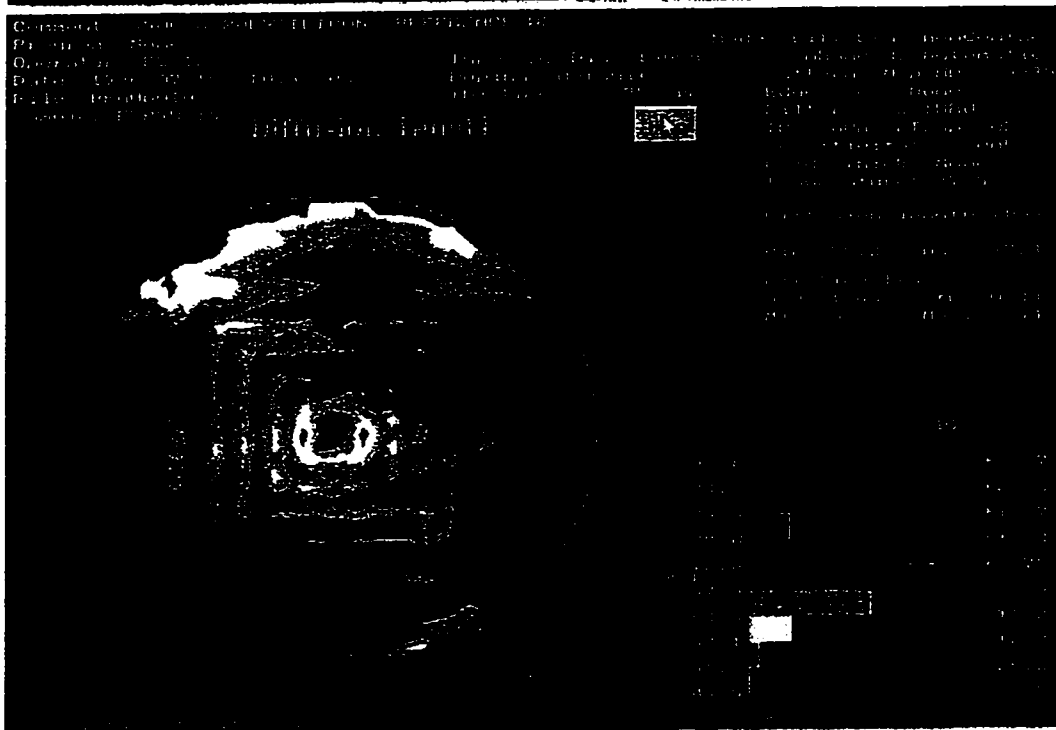
A.



B.



C.

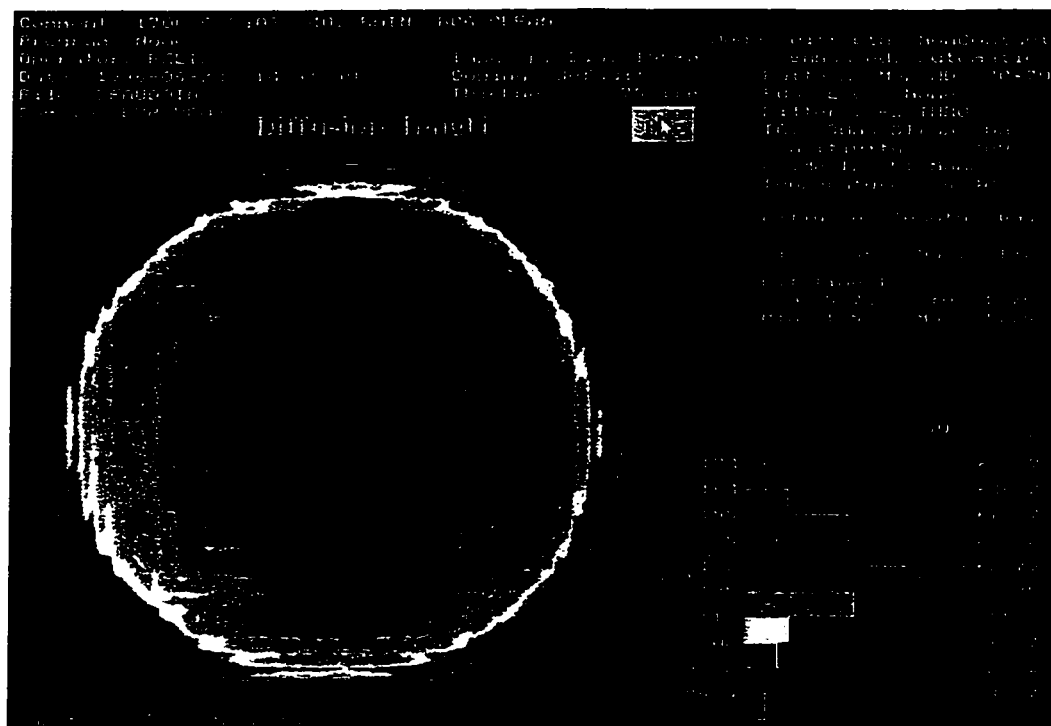


D.

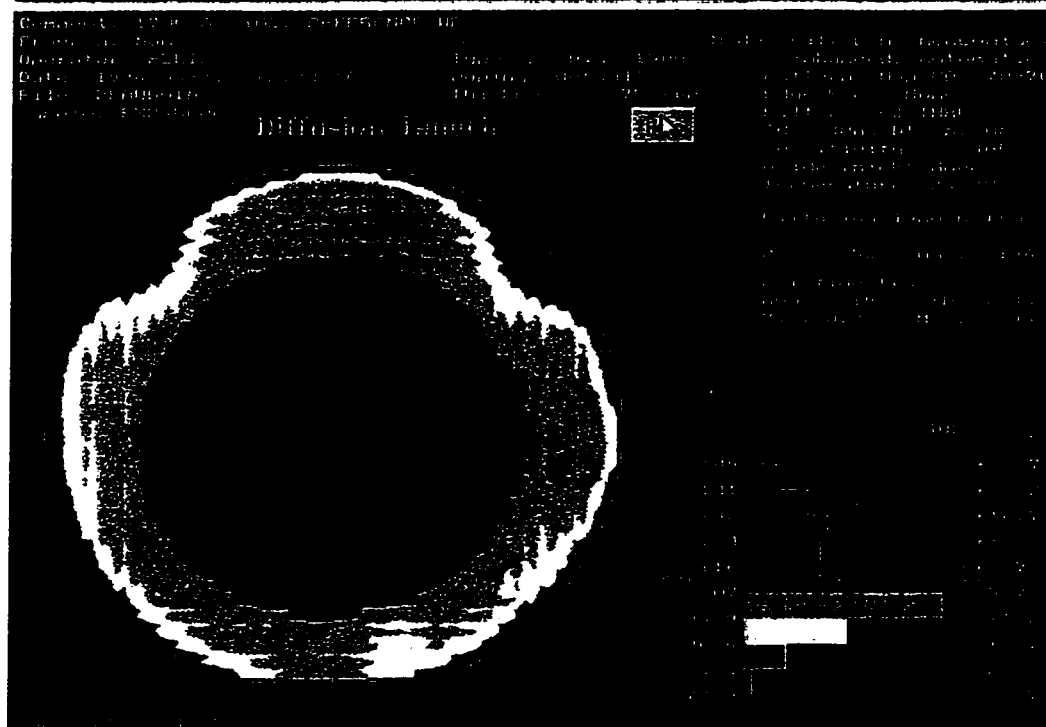
**Figure B.9:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface de silicium sur 401 RAIN; B. Surface de polysilicium sur le même appareil; C. RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en B.; D. RCA "A" et "C" d'une pastille de référence recouverte de polysilicium.







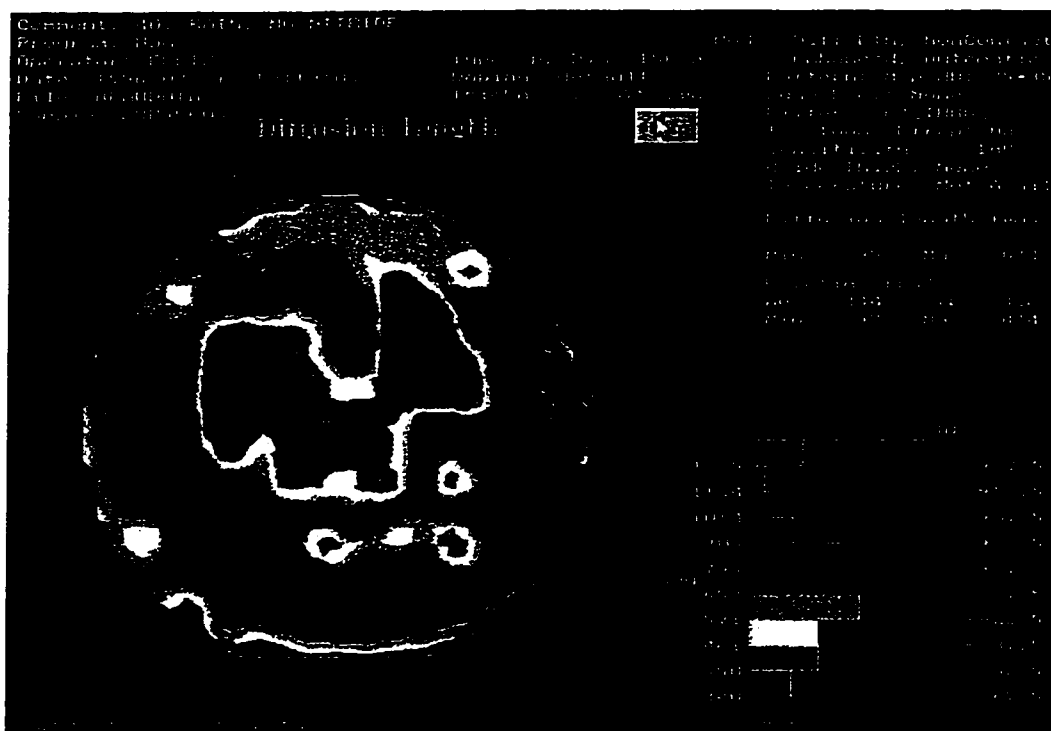
C.



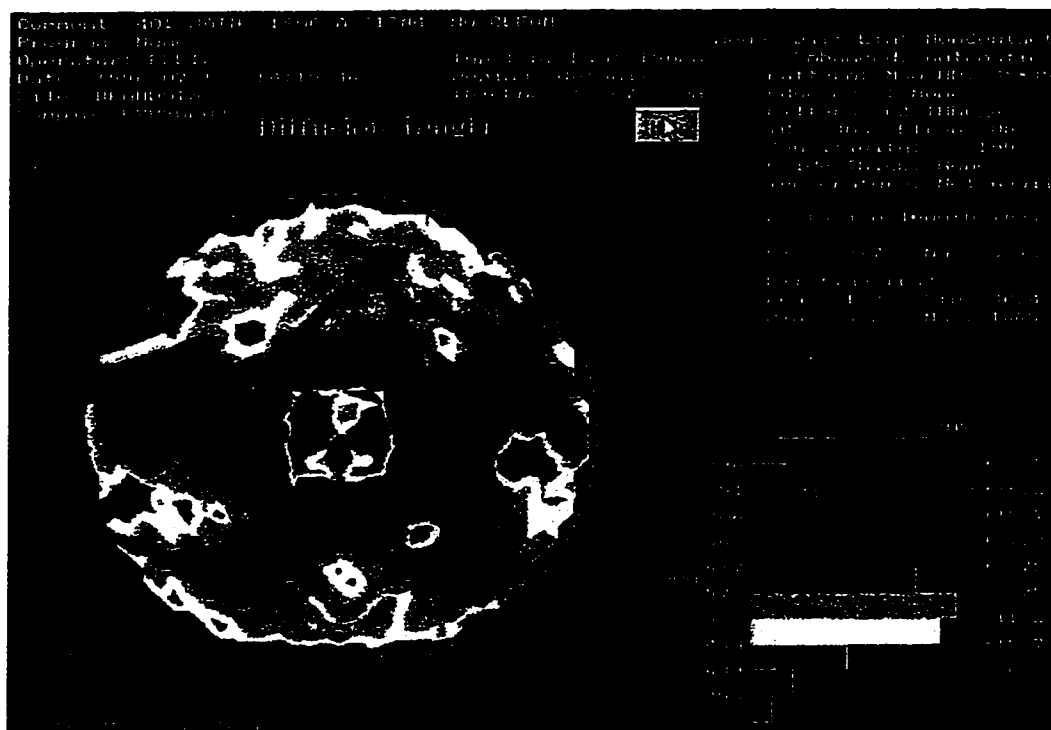
D.

**Figure B.10:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface de silicium sur 401 RAIN; B. Surface de  $\text{SiO}_2$  sur le même appareil; C. RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en B.; D. RCA "A" et "C" d'une pastille de référence recouverte de  $\text{SiO}_2$ .

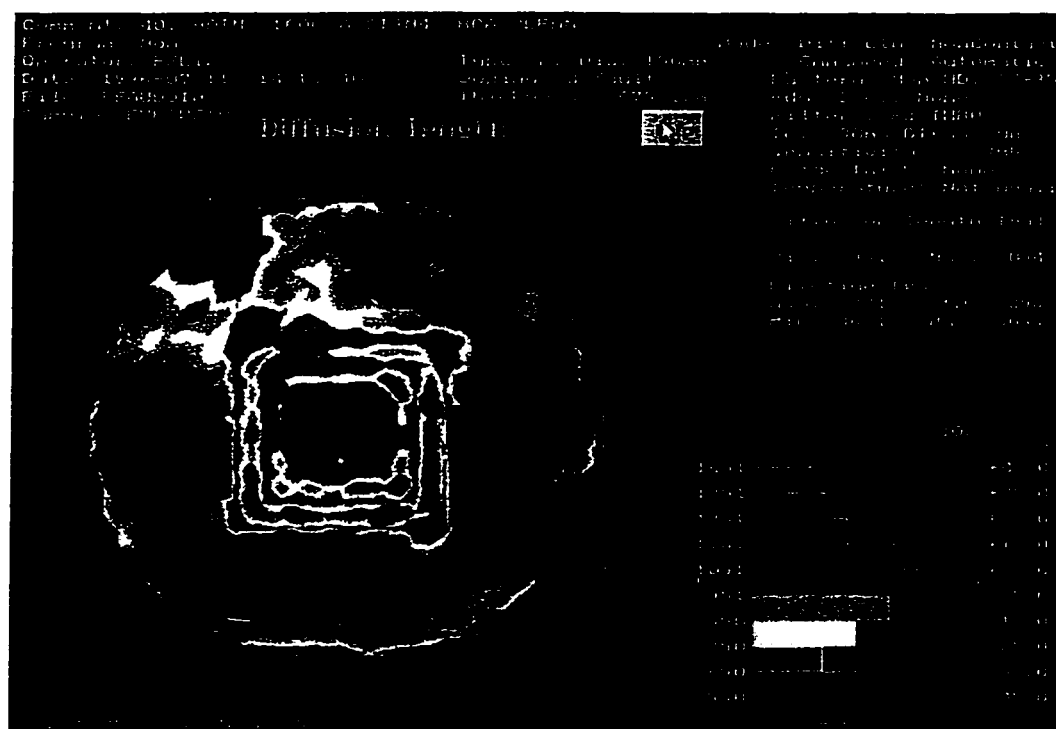
### B.11 RCA "A" et "C" d'une surface de $\text{Si}_3\text{N}_4$ sur 401 RAIN



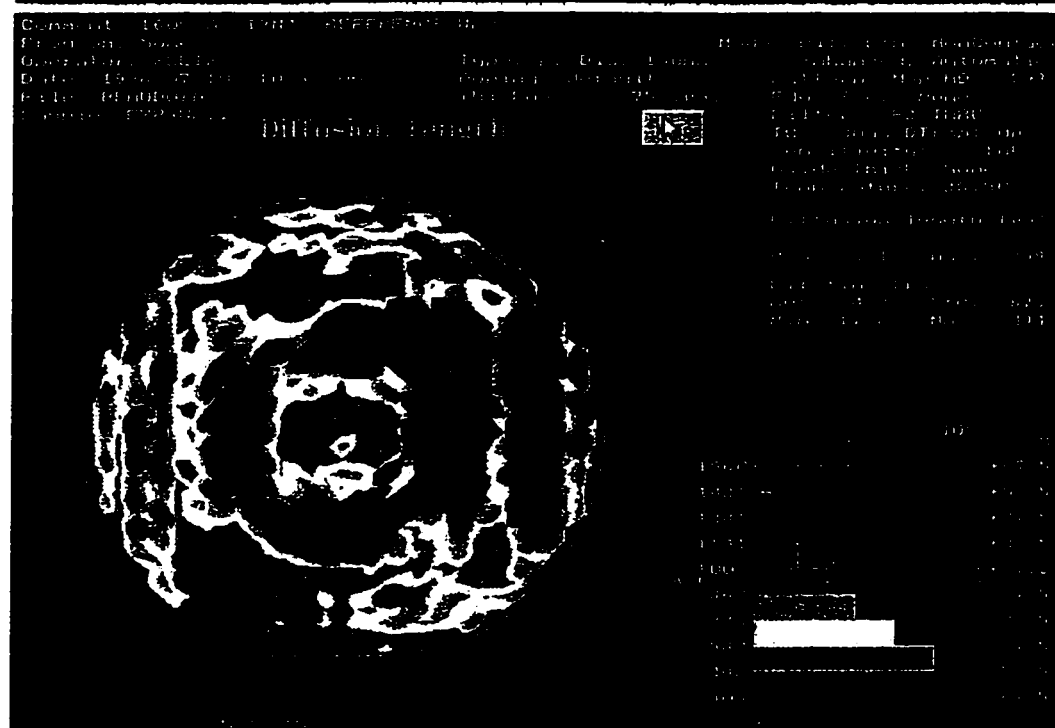
A



**B.**



C.

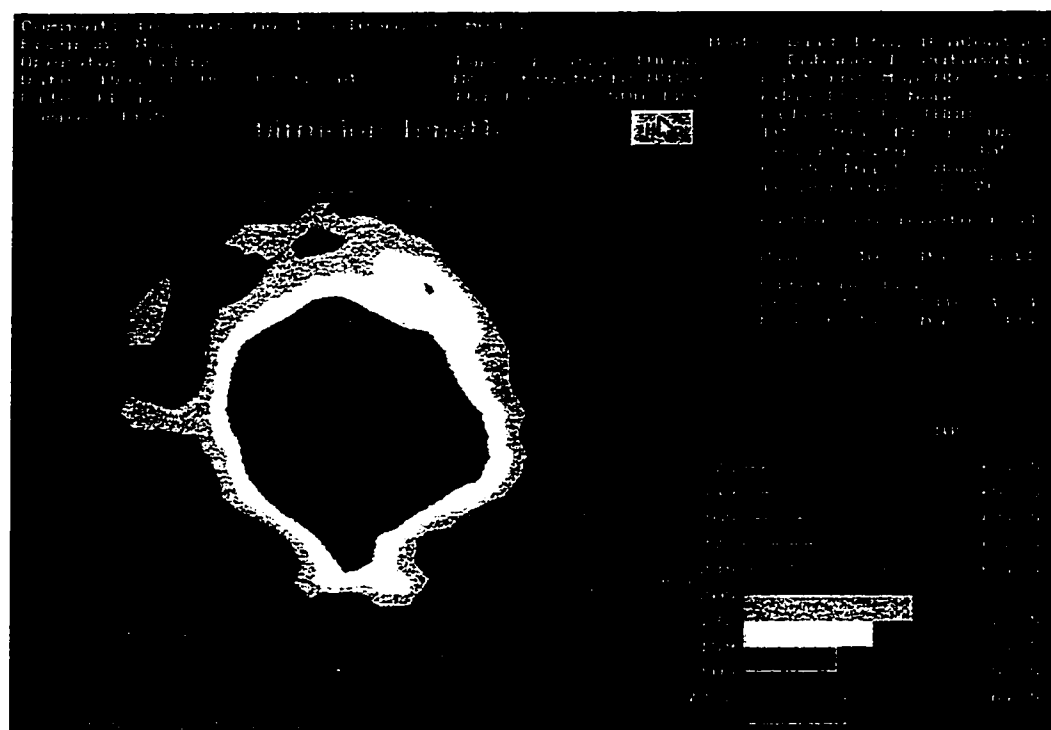


D.

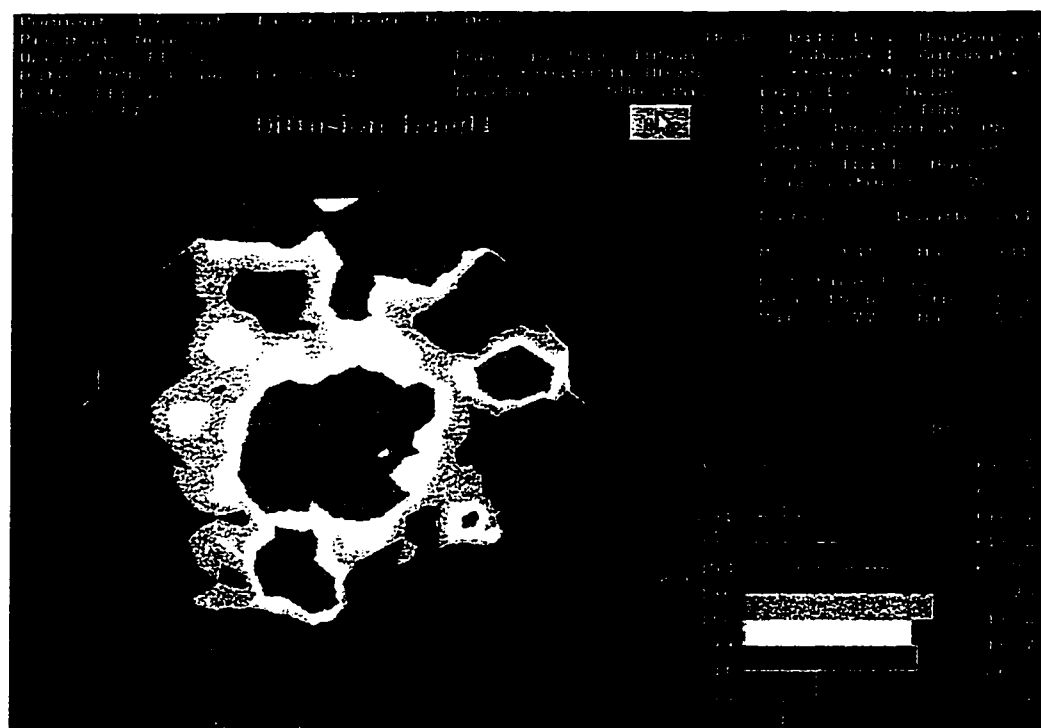
**Figure B.11:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface de silicium sur 401 RAIN; B. Surface de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  sur le même appareil; C. RCA "A" et "C" d'une pastille traitée de façon identique qu'en B.; D. RCA "A" et "C" d'une pastille de référence recouverte de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

## C Nettoyage par laser excimère de la contamination métallique

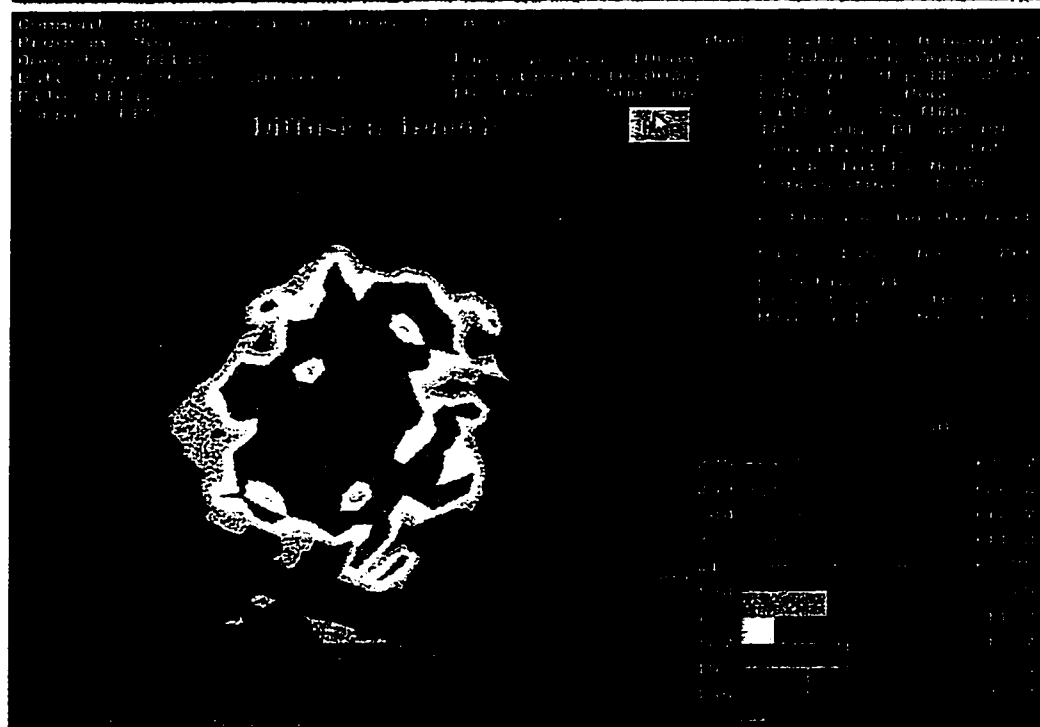
### *C.1 Nettoyage laser des particules $Fe_2O_3$ de la surface polie*



A.



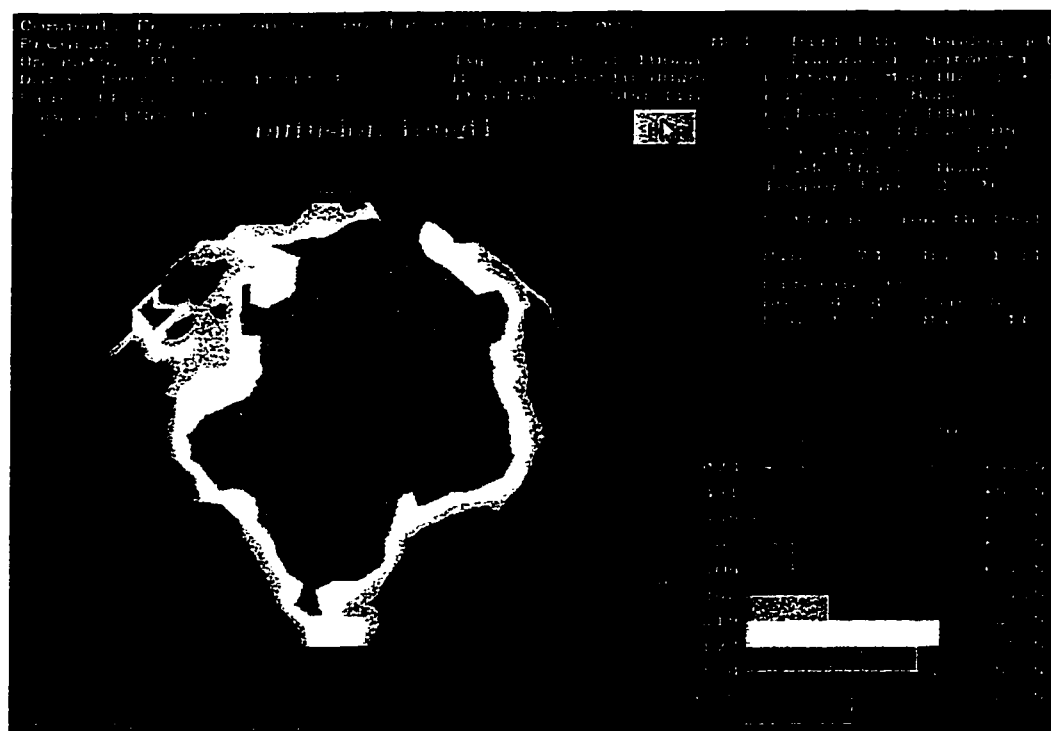
B.



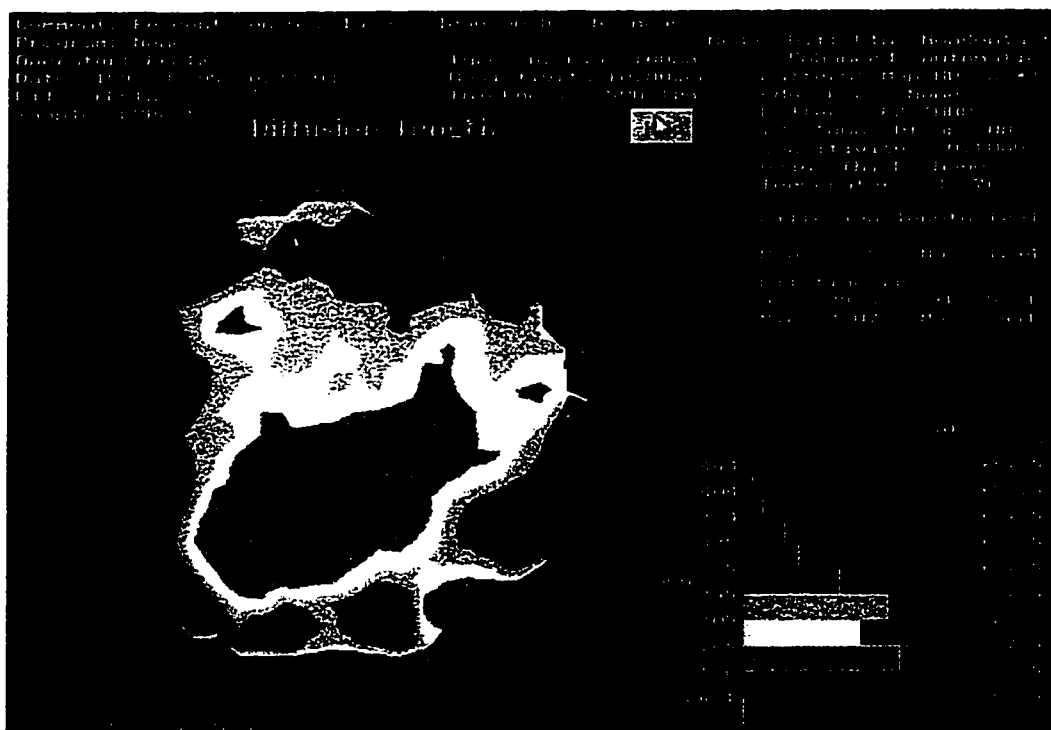
C.

**Figure C.1:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface polie contaminée par des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; B. Trois nettoyages laser humide ( $200 \text{ mJ/cm}^2$ ) d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. Même nettoyage qu'en B. pour une pastille de référence non contaminée.

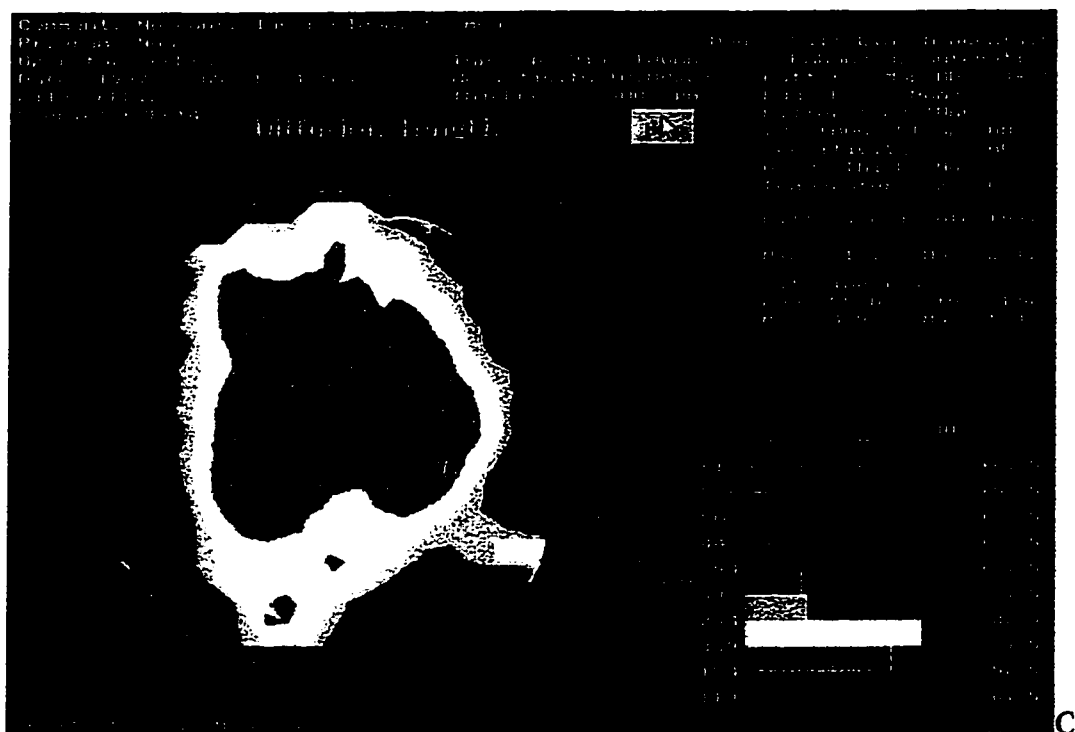
## C.2 Nettoyage laser des particules $\text{Fe}_2\text{O}_3$ de la surface rugueuse



A.

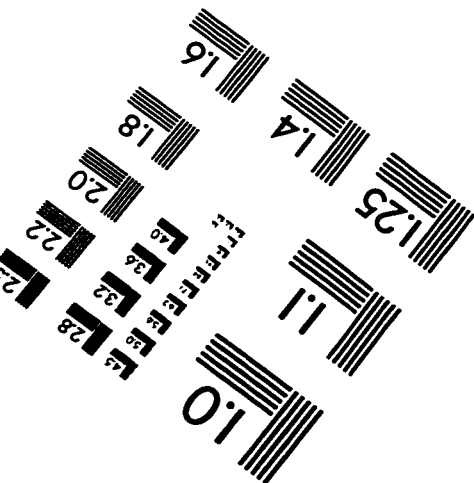
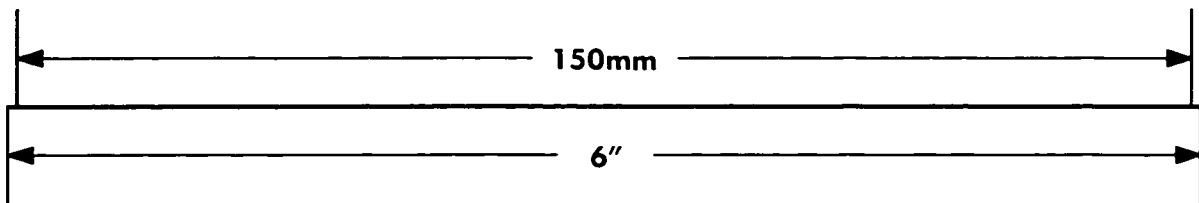
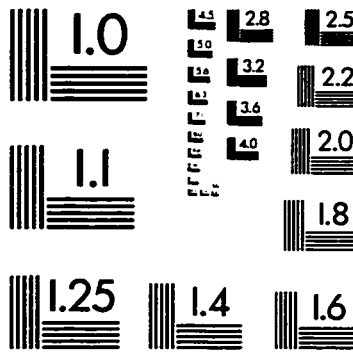
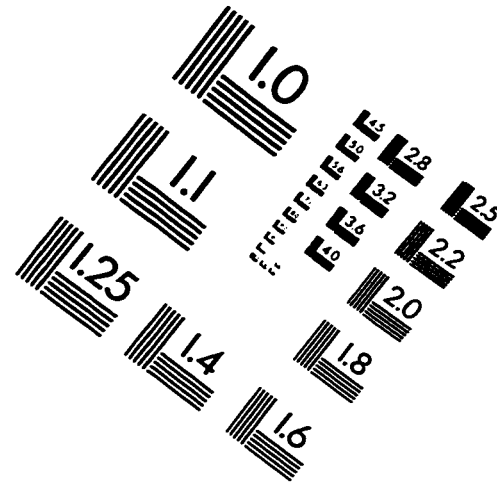
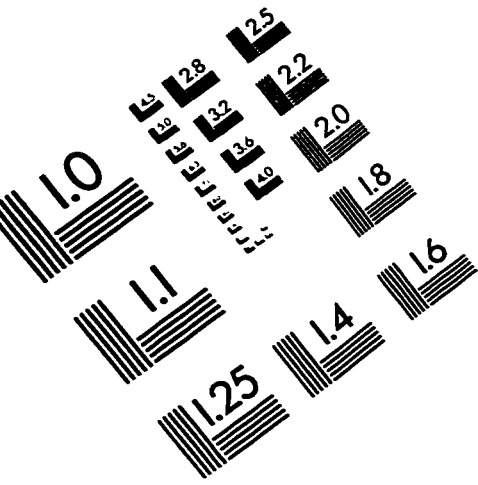


B.



**Figure C.2:** Cartes des longueurs de diffusion A. Surface rugueuse contaminée par des particules  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ; B. Trois nettoyages laser humide ( $200 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ ) d'une pastille traitée de façon identique qu'en A.; C. Même nettoyage qu'en B. pour une pastille de référence non contaminée.

# IMAGE EVALUATION TEST TARGET (QA-3)



APPLIED IMAGE, Inc  
1653 East Main Street  
Rochester, NY 14609 USA  
Phone: 716/482-0300  
Fax: 716/288-5989

© 1993, Applied Image, Inc.. All Rights Reserved

