

Partie II : Procédés de nettoyage des substrats de silicium

ATTENTION

ATTENTION

ATTENTION

ATTENTION

Le nettoyage des substrats fait appel aux **solvants**, **acides** et **bases**. Il est donc capital d'être bien informé sur les différents risques qui découlent de l'utilisation de ces différents produits chimiques.

Il est à noter que les **solvants sont inflammables**, les **acides** et les **bases** causent des **brulures graves** et **certaines mélanges**, comme le piranha, **sont explosifs**. Il est donc fort conseillé aux débutants de ne manipuler les produits chimiques qu'après avoir **suivi une formation** qui leur permet d'avoir une vision exhaustive sur les méthodes et techniques de manipulations des produits chimiques et les conditions requises pour exécuter une recette donnée. Dans ce contexte, il est conseillé :

- De prendre soin de bien se familiariser avec la procédure d'utilisation de la solution piranha (**mélange H_2O_2 / H_2SO_4**) avant d'entamer ce type de nettoyage.
- De prendre toutes les précautions nécessaires lors de la manipulation de **l'acide fluorhydrique (HF)**.
- De ne pas **préparer les solutions SC1 et SC2** ou de **les utiliser en même temps dans la même station chimique humide** afin d'éviter **le mélange de vapeurs** de bases et d'acides.

II.1. But des procédés de nettoyage

Le but du nettoyage est d'éliminer les différents contaminants de la surface d'un substrat pour assurer une bonne adhérence du dépôt et la qualité des interfaces.

Dans la technologie CMOS, le matériau utilisé est le silicium. Sa surface est très réactive, ce qui rend difficile l'obtention d'une surface propre et de la maintenir propre durant l'exécution d'un procédé technologique.

II.2. Importance du nettoyage

Le procédé de nettoyage est déterminant pour obtenir un dépôt de qualité ou un dispositif aux propriétés stables et reproductibles.

II.3. Types de contaminants

Les contaminants peuvent être classés en trois catégories

- Particules (Organique : Cendres et fumé, Métallique : silicate, Suspensions dans l'air, dans l'eau ou dans les produits chimiques utilisés);
- Impuretés métalliques (notamment Ca et Fe) ;
- Impuretés organiques (Résidus de photoresist).

N.B1. : Pour les procédés ULSI, la microrugosité de surface et la couche d'oxyde native sont aussi considérés comme des contaminants, notamment lorsque la couche à déposer est très minces (l'épaisseur de la couche d'oxyde dans les structures MOS est ≥ 20 nm pour la technologie $0.7 \mu\text{m}$ et < 10 nm pour la technologie $0.35 \mu\text{m}$).

N.B2. : La contamination particulaire est la contamination la plus dominante, car elle représente environ 90% des contaminants et elle est responsable d'environ 80% des défauts.

II.4. Sources de contamination

- Air ambiant ;
- Eau désionisée ;
- Produits chimiques utilisés ;

- Gaz (N_2 , O_2 , ...);
- Ustensiles de préhension (pincette);
- Récipients (bêchers, boîtes de stockage, ...);
- Equipements;
- Opérateurs.

II.4. Mécanismes de nettoyage

Les mécanismes de nettoyage mis à profit pour une bonne élimination des contaminants, notamment les contaminants particulaires, sont de quatre types, à savoir :

- Dissolution;
- Oxydation puis dissolution;
- Décapage léger de la surface du substrat;
- Répulsion électrique entre les particules et la surface du substrat.

Les deux premiers mécanismes sont réalisés à l'aide d'un agent oxydant puissant alors que les deux derniers sont réalisés avec une solution alcaline comme on va le voir par la suite.

II.5. Méthodes de nettoyage

II.5.1. Nettoyage préliminaire aux solvants

But: Enlever les contaminants organiques.

Etapas:

1. Recouvrir la surface du substrat avec de l'acétone durant 1 mn;
2. Nettoyer soigneusement la surface de la tranche avec un tampon.
3. Rincer le substrat avec de l'IPA (Iso-Propyl Alcohol= alcool isopropylique) pendant 1 mn
4. Séchez le substrat sous un jet d'azote (N_2).

Autre variante

1. Recouvrir la surface du substrat avec le Trichlo durant 1 mn;
2. Recouvrir la surface du substrat avec l'acétone durant 1 mn;
3. Rinçage avec eau DI durant 3 mn;
4. Séchez le substrat sous un jet d'azote (N_2).

II.5.2. Méthode RCA

Ce procédé de nettoyage a été développé dans les laboratoires de la "Radio Company of America" (RCA) par Kern et Puotinen en 1960 et a été publié en 1970.

Il se décompose en trois étapes qui correspondent aux actions des trois solutions chimiques suivantes :

- Oxydation en milieu basique appelée **SC1** (Standard Cleaning 1);
- Oxydation en milieu acide appelée **SC2** (Standard Cleaning 2);
- Désoxydation

Etape 1 : SC1

Elimination des contaminants organiques insolubles avec une solution de **H₂O: H₂O₂(30%): NH₄OH (29%)** dans des rapports volumiques: **5: 1: 1**, chauffée à **T=70-80 °C** pendant **15min**.

Rinçage avec eau DI pendant 1min.

Etape 2 : SC2

Elimination des contaminants d'ions métalliques lourds en utilisant une solution de **H₂O: H₂O₂(30%): HCl (37%)**: dans des rapports volumiques: **6: 1: 1**, chauffée à **T=70-80 °C**, pendant **15min**.

Rinçage avec eau DI pendant 1min.

Etape 3 : Désoxydation

Elimination de la couche mince de dioxyde de silicium où les contaminants métalliques peuvent avoir accumulé à la suite de l'étape 2, en utilisant une solution diluée de **[HF (49%): H₂O] = [1: 50]** pendant **15s** à **Température ambiante**.

Rinçage avec eau DI pendant 30 s et séchage sous un jet N2

N.B. : La durée du rinçage est de 30 s pour limiter la croissance de l'oxyde natif au contact de l'eau.

II.5.3. Méthode Nettoyage Acides

Certains remplacent le nettoyage RCA par le nettoyage acides composés des trois étapes suivantes :

Etapes:

- **Oxydation de la surface du substrat: H₂SO₄ (96%)** sans ajout chauffée à **T=140 °C** pendant **3 min**.
- **Nettoyage ionique:** L'élimination des contaminants d'ions métalliques en utilisant une solution de **HNO₃ (69%) - HCl (37%)** dans des rapports volumiques: **1: 1**. pendant **3min**.
- **Rinçage:** Eau DI pendant 3mn
- **Décapage de l'oxyde:** en utilisant une solution diluée de **[HF (49%): H₂O] = [1: 50]** tremper pendant **15s** à **Température ambiante**.
- **Rinçage et séchage:** Rinçage avec eau DI pendant **30 s** et séchage sous un jet N2

N.B. Avant le 1^{er} nettoyage avec **H₂SO₄ (96%)**, d'abord désoxyder les substrats avec la solution HF

Remarques importantes

- Pour rendre plus efficace l'étape de nettoyage SC1, il est conseillé de l'accomplir dans un bac à ultrason pour favoriser l'élimination des particules.
- Pour les procédés ULSI où les couches d'oxyde sont très minces, il est recommandé de réduire la proportion de NH₄OH dans le procédé de nettoyage SC1 afin de réduire la microrugosité.
- Certains technologues remplacent l'étape SC2 par un mélange de HF et d'eau oxygéné H₂O₂ (appelé aussi peroxyde d'hydrogène) pour éliminer l'oxyde natif et les métaux nobles.
- Pour une élimination efficace de la matière organique, on peut dissoudre de l'ozone (O₃) dans l'eau désionisée qui se décompose et devient un agent oxydant contribuant ainsi efficacement à la décomposition de la matière organique.
- Les solutions utilisées dans les procédés de nettoyage SC1 et SC2 ne sont actifs que **4 à 6 h**. Ils doivent donc être préparées **juste avant chaque utilisation**.

II.5. II.5.4. Autre variante de la méthode RCA

Etapes

- 1) Opticlear ; **5 min**
- 2) Acétone ; **5 min**
- 3) Méthanol ou IPA ; **5 min**
- 4) Rinçage eau- D.I. ; **2 min**
- 5) H₂O₂ / H₂SO₄ (1:1) ; **15 min**
- 6) Rinçage ; **2 min**
- 7) **SC-1** : H₂O:NH₄OH:H₂O₂ **5:1:1 75°C ; 15 min**
- 8) Rinçage eau- D.I. ; **2min**
- 9) H₂O: HF **50:1 ; 10 sec**
- 10) Rinçage court ; **30 sec**
- 11) **SC-2**: H₂O:H₂O₂:HCl **5:1:1 75°C ; 15 min**
- 12) Rinçage ; **1 min**
- 13) Essorage eau déionisée (**2min**)/séchage azote (**3min**)

N.B1. : OptiClear est le solvant original biodégradable non toxique, ininflammable de National Diagnostics. OptiClear est conçu pour éliminer les résidus de cire, de brai, de fondant, de graisse, de résines et de résines solubles dans les solvants des composants optiques et électroniques en verre, en céramique ou en métal.

N.B2. : Essorage eau déionisée, veut dire séchage à la tournette.