RETOUR D'EXPERIENCE SUR LA CONTAMINATION D'UNE SALLE PROPRE PAR DU SILICONE

J. SUBLET¹

¹SAFRAN ELECTRONICS & DEFENSE, julie.sublet@safrangroup.com

1. INTRODUCTION / CONTEXTE

Dans le cadre de la construction d'une nouvelle salle propre dédiée notamment au packaging et aux tests de microsystèmes, une exigence du cahier des charges n'a pas été respectée : des joints silicone ont été utilisés en quantité non négligeable pour réaliser l'étanchéité des gaines de soufflages depuis la prise d'air neuf jusqu'au soufflage en salle (y compris l'étanchéité autour des plenums). Deux mastics distincts (« gris mat » et « gris brillant ») ont été utilisés par le fournisseur.

Les joints silicone sont prohibés dans le cadre de certaines applications de Safran Electronics & Defense car ce matériau dégaze des molécules (les siloxanes) pouvant potentiellement contaminer des surfaces de façon durable et donc gêner la mise en œuvre d'un process.

La salle est classée ISO 6. La centrale fonctionne en 100% air neuf (pas de recyclage). L'air neuf est injecté au plafond par des bouches et les reprises se font au plafond et au niveau du sol dans les angles.

Les joints utilisés pour les cloisons et autres panneaux à l'intérieur de la salle sont sans silicone.

L'objectif de cette présentation est de partager un cas concret de contamination moléculaire aéroportée par des siloxanes (molécules se dégazant des silicones) : méthodes et outils pour analyser la contamination, suivi du dégazage du silicone dans le temps, solution trouvée et mise en place.

2. <u>POURQUOI LES SILOXANES FONT PARTIE DES CONTAMINATIONS</u> <u>PROBLEMATIQUES ?</u>

Les composés siloxanes présentent des pressions de vapeurs leur permettant de se retrouver en phase gazeuse à des concentrations significatives (ppbv, pptv). Ils se classent dans les « AMC » pour Airborne Molecular Contaminants.

Les molécules observées correspondent au relargage du monomère du polymère silicone qui n'a pas réticulé lors de l'application du mastic ainsi qu'à une dégradation du polymère silicone (sous l'action de l'agent de réticulation restant) [1]. Les composés généralement observés sont des dimethylcyclosiloxanes [(CH₃)₂(SiO)]n ou Dn et des siloxanes linéaires CH₃-[(CH₃)₂(SiO)]n-CH₃ ou Ln (cf. Tableau 1 et Figure 1 pour exemples).

Molécule	Température ébullition (°C)	Masse molaire (g.mol ⁻¹)
TMS*	70	90
L2	107	162
L3	153	237
L4	194	311
L5	230	385
L6	245-246	459
L7	-	533
D3	134	222
D4	175	296
D5	210	370
D6	245	444

Tableau 1 : point d'ébullition et masse molaire de composés siloxane.

*TMS : Triméthylsilanol



 CH_3 CH₃ $-O-Si-O-Si-CH_3$

xane cyclique D4Siloxane linéaire L3Figure 1 : Exemples de siloxanes cycliques et linéaires

Les siloxanes sont qualifiés de facilement condensables sur des surfaces telles que des wafers en silicium ou quartz.

Ils présentent une température d'ébullition élevée (molécules peu volatiles) ce qui leur confère une forte adsorption de surface [2].

Les probabilités de collage « sticking probability » sont particulièrement utiles pour exprimer la facilité d'adhérence d'une molécule atteignant une surface. Le tableau cidessous présente quelques probabilités de collage issues de la littérature. Ces coefficients dépendent des conditions de mesure et calcul. Selon les sources, les siloxanes présentent des coefficients de collage supérieurs aux hydrocarbures. Des coefficients plus élevés sont obtenus pour les phtalates et les phosphates.

	Probabilité de collage (x10 ⁻³)		
Source	[1] surfaces non précisées	[3] (sur wafer silicium)	[4] deux études sous différentes conditions, surfaces non précisées
Di (2-ethyl hexyl) phtalate	10		
Trichloro ethyl phosphate	5		
Cyclosiloxanes	2,5		
Hydrocarbures aromatiques	0,017		
Diethylphtalate (DEP)		0,09	0,003
DiOctylPhtalate (DOP)	10		0,03 ; 2 et 7
Dibutylphtalate (DBP)		0,18	0,17
Siloxane D3-D6			<0,1 et 0,03

Tableau 2 : Probabilités de collage de différents composés.

Les siloxanes répondent à un mécanisme d'adsorption appelé « fruit basket phenomenon » [1], [4]. Ce phénomène s'illustre par l'adsorption rapide aux temps courts sur une surface de wafer de composés organiques à faible température d'ébullition (molécules volatiles très présentes dans l'air). Ces derniers sont progressivement remplacés par des composés organiques présentant de plus hautes températures d'ébullition comme les siloxanes, les phtalates ou les phosphates par exemple (molécules plus adhésives) [3].

Le dépôt de molécules telles que les siloxanes peut avoir des effets néfastes pour certains process, par exemple :

- Modification de l'énergie de surface pouvant engendrer des problèmes de collage
- Formation de voile (haze) pouvant être critique pour les optiques de l'équipement de photolitographie

C'est pour ces raisons que la présence de molécules telles que les siloxanes est à prohiber en salle propre selon les process et produits exposés.

L'ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) a ainsi édité une recommandation exigeante pour les siloxanes (100 pptv) dans le cadre des process de photolitographie.

3. EXPERTISE MENEE ET DISCUSSION

3.1. Matériels et méthodes

Dans la cadre de cette étude plusieurs techniques d'analyses ont été employées pour caractériser la contamination en siloxanes dans la salle propre.

3.1.1. Safran Electronics & Defense

Safran Electronics & Defense dispose tout d'abord en interne d'un ATD GCMS (Automated ThermoDesorption GasChromatography MassSpectrometer) de marque Perkin. Cet appareil d'analyse permet de thermodésorber des tubes de prélèvements qui libèrent sous l'action de la température les COV piégés durant le prélèvement. Ces COV sont ensuite quantifiés sur chromatographie en phase gazeuse et identifiés à l'aide du spectromètre de masse.

Il est également possible de faire dégazer directement des matériaux pour étudier la nature des composés émis. Ces analyses ont notamment été réalisées sur les mastics silicone mis en œuvre dans la salle propre.

Les prélèvements d'air ont été réalisés sur tube Tenax TA à un débit de 100 mL/min pendant 4 h (soit 24 L de prélevé). Le Tenax TA est une phase adsorbante constituée de résine polymère poreuse en Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide) qui vient piéger les COV.

3.1.2. Maître d'œuvre de la salle propre

Des analyses ont également été sous-traitées par le maître d'œuvre de la salle propre. Les prélèvements d'air ont été réalisés sur tube Tenax GR à un débit de 100 ml/min pendant 4h également. Le Tenax GR est constitué de Tenax TA (70%) et de graphite (environ 30%).

3.1.3. Tera Environnement

Enfin, nous avons sous-traité des analyses de contaminations sur wafer silicium exposés durant 7 jours en salle propre. Ces analyses ont été réalisées par WOS (Wafer Outgassing System) ATD GCMS chez Tera Environnement.

3.2. Résultats et discussions

3.2.1. Tenax TA vs Tenax GR

Les tubes de prélèvement employés sont de natures différentes entre Safran et le prestataire du maître d'œuvre.

Le volume de perçage (L.g⁻¹ litre par gramme d'adsorbant) détermine la limite après laquelle la quantité de produit fixée dans le tube n'est plus directement proportionnelle au volume échantillonné. C'est le volume d'air nécessaire à l'élution d'un composé, de l'entrée du tube de prélèvement jusqu'à sa sortie [5].

D'après la littérature, le Tenax TA présente de faibles volumes de perçage pour les siloxanes de bas poids moléculaire, comme l'illustre leTableau 3 et la Figure 2.

Composé	Point d'ébullition (°C)	Volume de perçage du
		Tenax TA (L/g)
TMS (Trimethylsilanone)	99	0,2
L2	100,5	0,44
L3	153	2
D3	134	0,3
D4	175	20
D5	210	35
D6	245	54

 Tableau 3 : Volumes de perçage de différents siloxanes pour le Tenax TA [5]



Figure 2 : Comparaison des concentrations de siloxanes obtenues pour différents adsorbants [5]

L'utilisation du Tenax TA sous-estime la concentration des siloxanes tels que TMS et L2 notamment, par contre la collecte des siloxanes de plus haut poids moléculaire (supérieur au L3 et D3) est tout à fait correcte [6].

Le Tenax GR présente théoriquement de plus gros volumes de perçage pour les composés de bas poids moléculaire. Une étude a néanmoins montré que cet adsorbant n'est pas efficace sur des siloxanes légers tels que TMS, L2 et D3 [6]. Mais cela reste à confirmer car il y a moins de données disponibles sur des études menées avec le Tenax GR.

De fait, les résultats obtenus par le prestataire du maître d'œuvre sur Tenax GR ont donné des valeurs quantifiées de siloxanes plus importantes que celles obtenues d'après les résultats de Safran E&D (cf. Figure 3). Pour ces résultats, la teneur en D3 n'était pas indiquée dans le rapport du prestataire, néanmoins on constate que les valeurs quantifiées en siloxanes par le prestataire sont plus importante (4 à 6 fois plus) que celles de Safran quel que soit le siloxane. Nous supposons que ces différences sont plutôt dues à des différences d'étalonnage, d'appareillage ou de méthodes.



Figure 3 : Comparaison des résultats de quantification en siloxanes D4, D5 et D6 dans l'air obtenus par Safran et le prestataire (même lieu, date rapprochée).

3.2.2. Dégazage des mastics silicone

Afin d'identifier la nature des composés émis par les mastics silicones employés, ils ont été caractérisés sur ATD GCMS par Safran Electronics & Defense.

Les analyses ont été réalisées directement sur l'appareil dans des tubes en verre garnis de laine de verre. Ils ont été dégazés 10 min à température ambiante.

Les chromatogrammes obtenus sont différents pour les deux mastics (cf. Figure 4). Le mastic gris mat diffère notamment par la présence d'un massif principalement composés de dérivés hydrocarbures.





Le mastic brillant présente les siloxanes D3 à D8 ainsi que d'autres siloxanes. Les D7 et D8 (11,72 et 13,01 min respectivement) sont majoritaires.

Le mastic gris mat présente également les siloxanes D3 à D8 ainsi que le massif d'hydrocarbures (entre D6 et au-delà de D8) qui rend la quantification des siloxanes difficiles même si ils sont bien détectés. Une analyse de l'air extérieur a également été réalisée pour vérifier l'absence de siloxanes dans la mesure où c'est l'air qui est injecté dans la salle propre (rappel : CTA fonctionnant en 100% air neuf).

Les analyses réalisées par Safran Electronics & Defense ont montré une concentration totale en COV de 1,3 μ g/m³ dont 0,08 μ g/m³ de D3 à proximité de la prise d'air de la CTA (faible signal). Aucun autre siloxanes n'est détectés.

Les analyses menées par le prestataire du maître d'œuvre n'ont pas fait apparaître la présence de siloxanes lourds dans l'air ni de D3.

3.2.3. Evolution de la nature des composés dans la salle propre

Deux prélèvements d'air ont été réalisés dans la salle propre environ deux à trois semaines après la pose des mastics silicone :

Un prélèvement à proximité d'une bouche de soufflage
 COV totaux : 56,6 μg/m³, présence d'un massif d'hydrocarbures et de siloxanes
 Siloxanes totaux : 1,6 μg/m³

Un prélèvement dans la même pièce et à hauteur de travail
 COV totaux : 75,2 μg/m³, présence d'un massif d'hydrocarbures et de siloxanes
 Siloxanes totaux : 1,5 μg/m³

Les siloxanes D3 à D8 sont présents dans les chromatogrammes, on retrouve également le massif issu du mastic gris mat (cf. Figure 5 et Figure 6). Ce dernier a notamment été utilisé pour l'étanchéité des plenums en salle.



Figure 5 : Comparaison des chromatogrammes obtenus pour le prélèvement d'air sous la bouche de soufflage et pour les mastics silicone.



Figure 6 : Comparaison des chromatogrammes obtenus pour le prélèvement d'air à hauteur de travail et pour les mastics silicone.

La présence des siloxanes initialement trouvée par Safran Electronics & Defense a été confirmée par les analyses du prestataire du maître d'œuvre qui, selon sa méthode, a trouvé une concentration en siloxanes totaux dix fois plus élevée (de l'ordre de 10 à 15 μ g/m³).

Par la suite, d'autres prélèvements ont été réalisés et ont montré une baisse importante de la concentration en siloxanes au cours du premier mois (cf. Figure 7).



Figure 7 : Evolution de la concentration en siloxanes dans la salle propre (prélèvements réalisés au même endroit par Safran Electronics & Defense).

Cette baisse rapide traduit la diminution du dégazage des mastics silicones, soumis au flux d'air neuf important de la CTA qui a contribué à rapidement éliminer une grande partie des composés volatiles des mastics.

Ce phénomène a également été constaté par le prestataire du maître d'œuvre qui a vu la concentration en siloxanes totaux divisée par 10 en l'espace de 1 mois (passage de 10 à 1 μ g/m³).

Le prélèvement d'air du 22/04/2016 a été accompagné de l'exposition de deux wafers silicium durant 7 jours dans la salle propre. Ces wafers ont ensuite été analysés en WOS ATD GCMS chez Tera Environnement pour identifier la nature des composés présents sur la surface.

La contamination majoritairement retrouvée sur les wafers est constituée de composés oxygénés. La couverture en siloxanes est de l'ordre de quelques pourcents (environ 1 ng/cm²) et les siloxanes principaux sont plus lourds que le D6. Les analyses de l'air ont montré des teneurs comparables pour les siloxanes légers et lourds mais cela reste un instantané par rapport aux 7 jours d'exposition des wafers. A cela s'ajoute le mécanisme d'adsorption « fruit basket phenomenon » qui traduit plutôt une adsorption des composés lourds aux temps longs.

3.2.4. Mise en place de filtres moléculaires

Même si la contamination aérienne en siloxanes a diminué très fortement au cours du premier mois, elle constituait un risque potentiel pour les applications prévues dans cette salle. La mise en place de filtration moléculaire a donc était réalisée.

Les analyses réalisées par Safran Electronics & Defense ont permis de mettre en évidence l'abaissement de la teneur en siloxanes après la pause des filtres moléculaires (cf. Figure 7).

La comparaison des chromatogrammes est également significative. Il est à noter l'apparition de 3 pics de dérivés benzéniques au début du chromatogramme (joints des filtres ?).



Figure 8 : comparaison des chromatogrammes obtenus par Safran sur les prélèvements d'air réalisés avant mise en place des filtres moléculaires et après mise en place des filtres moléculaires.

Les analyses menées par le prestataire du maître d'œuvre avant et après pose des filtres moléculaires a également mis en évidence l'abaissement de la concentration en siloxanes : la concentration en siloxanes est divisée par 10 jusque 50 selon les zones de prélèvement. La concentration en siloxanes obtenues est devenue moins risquée pour nos applications.

4. CONCLUSION

Cette problématique a constitué un retour d'expérience intéressant et enrichissant. Dans ce cadre, plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour quantifier la concentration aérienne et de surface des siloxanes émis par les mastics silicones : prélèvements d'air sur tube adsorbant puis analyse en ATD GCMS et analyse en WOS ATD GCMS de wafers exposés durant 7 jours. Les méthodes sont adaptées pour la caractérisation et la quantification des contaminations recherchées. La comparaison des résultats ne peut cependant se faire que pour une même méthode.

Il apparait que la configuration de la CTA fonctionnant en 100% air neuf a été favorable à la réduction des teneurs en siloxanes dans l'air du fait du non recyclage de l'air. De plus le taux de renouvellement a permis de contribuer à la dilution et à l'évacuation rapide des siloxanes vers l'extérieur.

Enfin l'utilisation de filtres moléculaires a permis d'abaisser de façon significative la concentration résiduelle en siloxanes. Des analyses sont en cours pour évaluer la fréquence de changement des filtres moléculaires.

De façon plus générale et à la vue de cette expérience, il nous parait essentiel de spécifier des classes de contaminations moléculaires ISO AMC pour de futurs cahiers des charges de construction de salles propres.

Par ailleurs, les recommandations actuelles pour la fabrication visent essentiellement à spécifier les éléments à l'intérieur de la salle, mais les exigences portées sur les systèmes d'amenées d'air ne sont pas ou peu abordées sur le plan de la contamination chimique. Un paragraphe complémentaire décrivant les précautions à prendre sur toute la chaine de ventilation extérieure à la salle permettrait de fixer un cadre.

Je remercie Hervé FONTAINE (CEA LETI Grenoble) pour son aide dans la compréhension des mécanismes de contamination des siloxanes et son regard critique sur les analyses.

5. <u>REFERENCES</u>

- [1] T. Fujimoto, K. Takeda, et T. Nonaka, « 6 Airborne Molecular Contamination: Contamination on Substrates and the Environment in Semiconductors and Other Industries », in *Developments in Surface Contamination and Cleaning*, Rajiv Kohli et K.L. Mittal, Éd. Norwich, NY: William Andrew Publishing, 2008, p. 329-474.
- [2] N. Hayeck, Contamination des wafers et de l'atmosphère des salles blanches de la micro-électronique : développement analytique et étude in-situ. Aix-Marseille, 2015.
- [3] M. Veillerot, A. Danel, S. Cetre, et F. Tardif, « Deposition kinetic of airborne organic contamination on wafers measured by TD-GC/MS », *Mater. Sci. Eng. B*, vol. 102, nº 1– 3, p. 385-389, sept. 2003.
- [4] W. Den, H. Bai, et Y. Kang, « Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms A Review », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, nº 2, p. G149-G159, févr. 2006.
- [5] L. Lamaa, « Mise au point d'une méthode de mesure des siloxanes méthyliques volatils dans le biogaz et dans l'air ambiant et étude de leur impact sur les systèmes photocatalytiques », phdthesis, Université Claude Bernard Lyon I, 2013.
- [6] J. M. Lobert, C. M. Miller, A. Grayfer, et A. M. Tivin, « Measurement of low molecular weight silicon AMC to protect UV optics in photo-lithography environments », 2009, vol. 7272.