



Pour la prévention et l'étude
de la contamination



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

—
Julie SUBLET
28/03/2019



- 1. Contexte et problématique des silicones**
- 2. Matériels et méthodes pour l'analyse des siloxanes**
- 3. Résultats et solution mise en œuvre**
- 4. Synthèse**



1

CONTEXTE ET PROBLÉMATIQUE DES SILICONES

Contexte et problématique des silicones

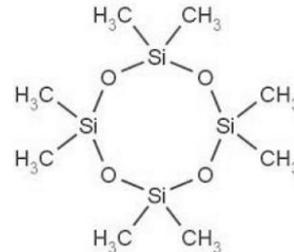
Construction d'une nouvelle salle propre

- ◆ Classées ISO 6, CTA 100 % air neuf,
- ◆ Mais non respect du cahier des charges : utilisation de deux types de mastic silicone pour l'étanchéité des gaines de soufflage (prise d'air neuf → soufflage en salle)

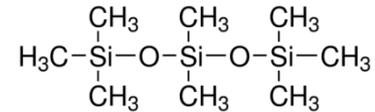
Problématique des silicones

Siloxanes linéaires (Ln) ou cycliques (Dn)

Relargage monomère
+ dégradation polymère



D4



L3

AMC à température d'ébullition élevée (>150°C pour la majorité) et facilement condensables

Contexte et problématique des silicones

Problématique des siloxanes

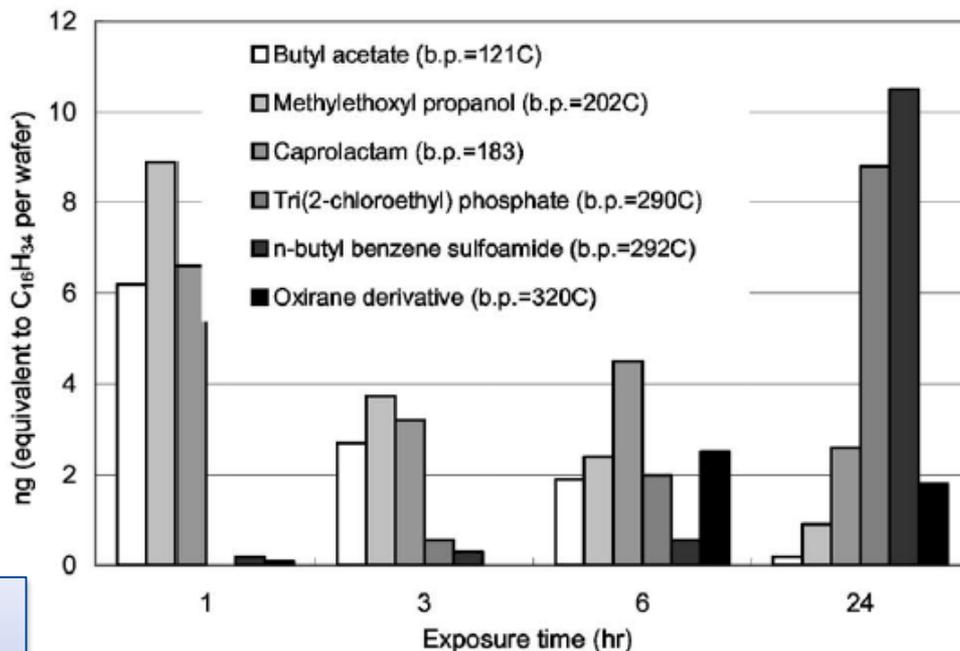
- ◆ Probabilité de collage (sticking probability, $\times 10^{-3}$) :

Hydrocarbures $0,017 <$ siloxanes $2,5 <$
phosphates 5 et phtalates 10

- ◆ Fruit basket phenoménom



Les siloxanes vont se condenser sur les surfaces et peuvent générer des problèmes sur certains process (collage par exemple)



W. Den, H. Bai, et Y. Kang, « Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms A Review », *J. Electrochem. Soc.*, vol. 153, n° 2, p. G149-G159, févr. 2006.

2

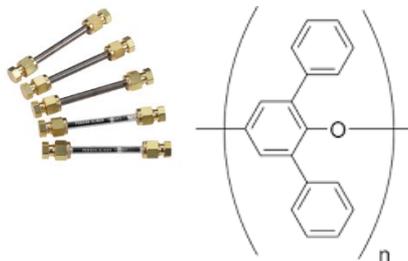
MATÉRIELS ET MÉTHODES POUR L'ANALYSE DES SILOXANES



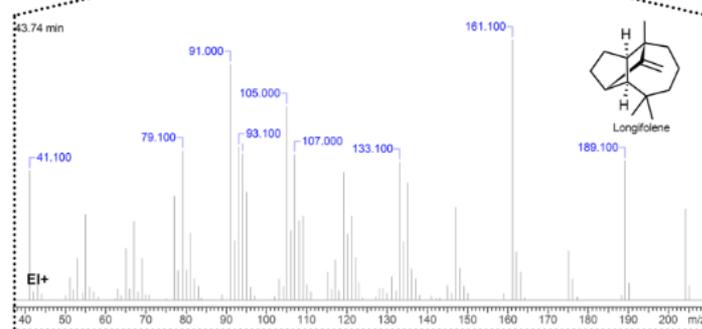
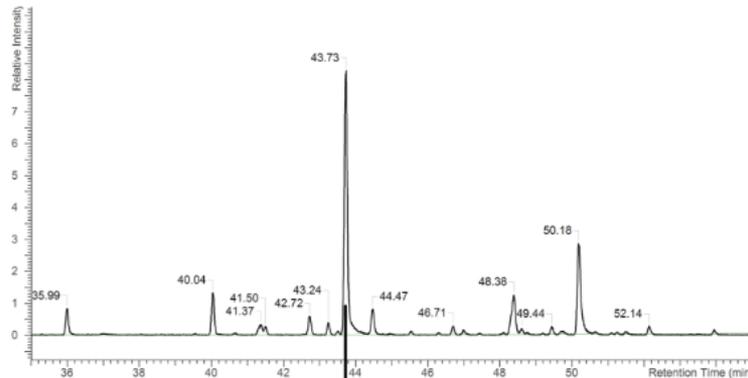
Analyses de l'air pour caractérisation et quantification des siloxanes

Laboratoire Safran Electronics & Defense

- ◆ ATD GCMS (Automated ThermoDesorption GCMS)
 - Prélèvement d'air sur tubes Tenax TA
 - Dégazage de matériaux
- ◆ Spectrométrie Infrarouge (identification rapide des mastics silicones)



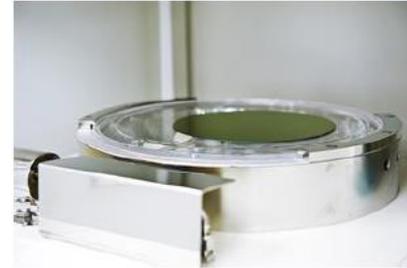
Poly(2,6-diphenyl-p-phenylene oxide)



Analyses de l'air pour caractérisation et quantification des siloxanes

Tera Environnement

- ◆ Sous-traitance par Safran d'analyses de wafer silicium par WOS (Wafer Outgassing System) ATD GCMS
 - Dégazage du wafer à 400°C pendant 30 min et collecte sur Tenax TA



Maître d'œuvre

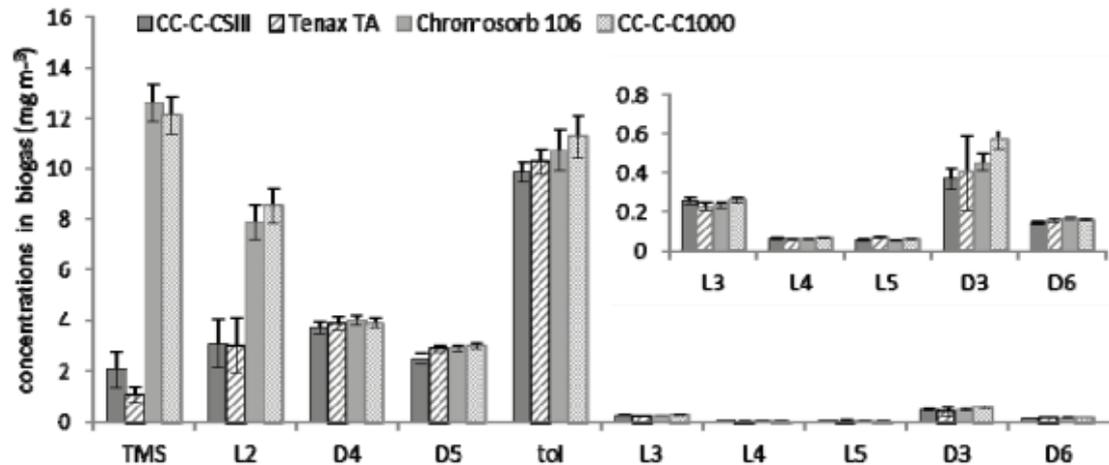
- ◆ ATD GCMS
 - Prélèvement d'air sur tubes Tenax GR (= Tenax TA + env. 30% graphite)

Tenax TA VS. Tenax GR ?

◆ Faible volume de perçage pour Tenax TA pour les siloxanes légers : TMS, L2, D3, L3

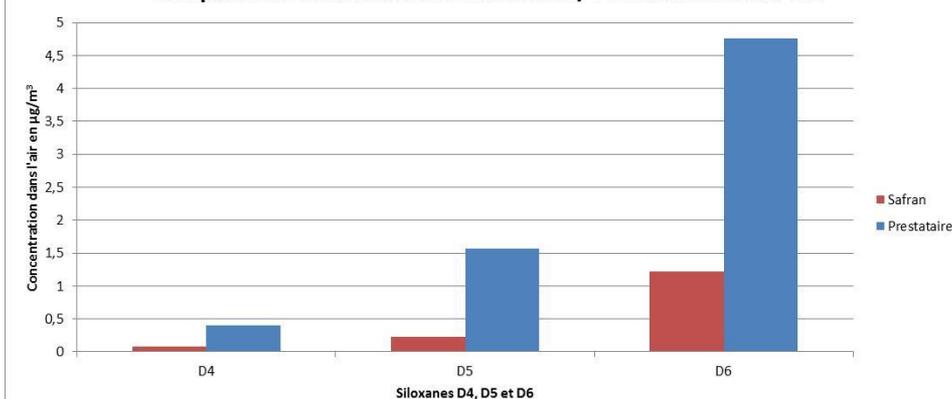
→ TMS 0,2 L/g vs. D6 54L/g

◆ Peu de données trouvées sur Tenax GR



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.

Comparaison résultats Safran Tenax TA / Prestataire Tenax GR



Comparaison nécessaire sur le même appareil

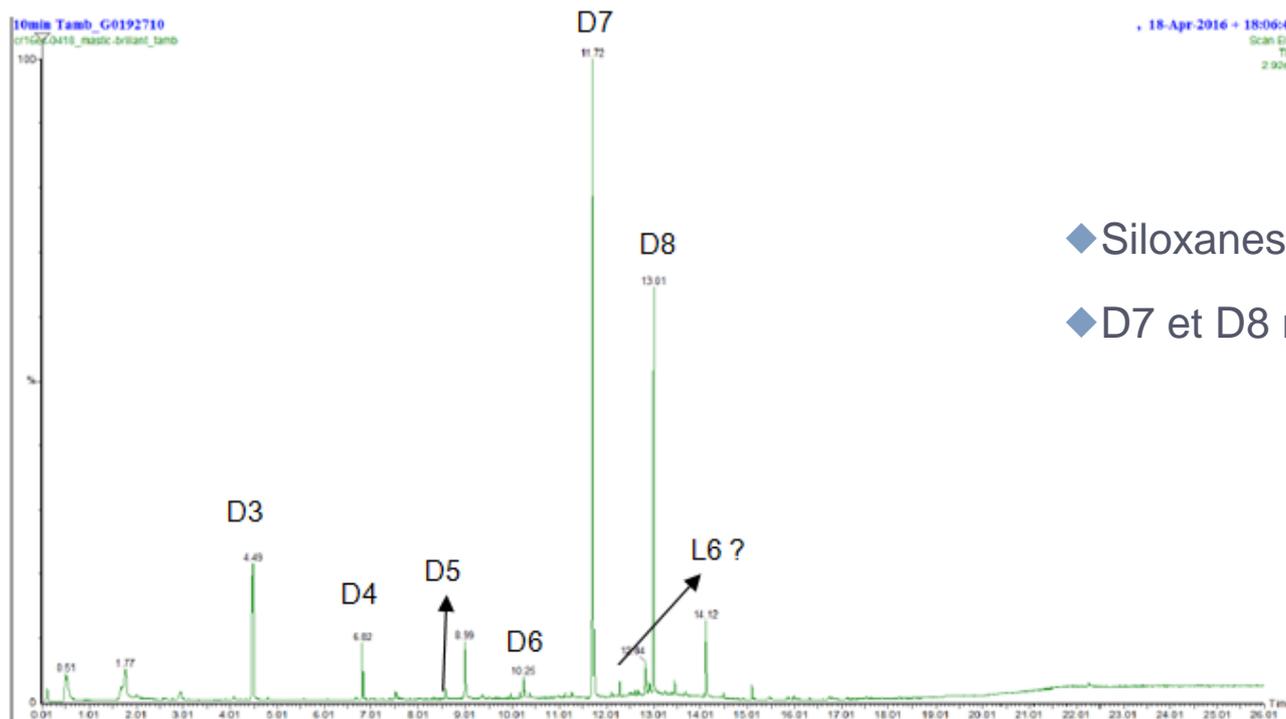
3

RÉSULTATS DES ANALYSES ET SOLUTION MISE EN ŒUVRE



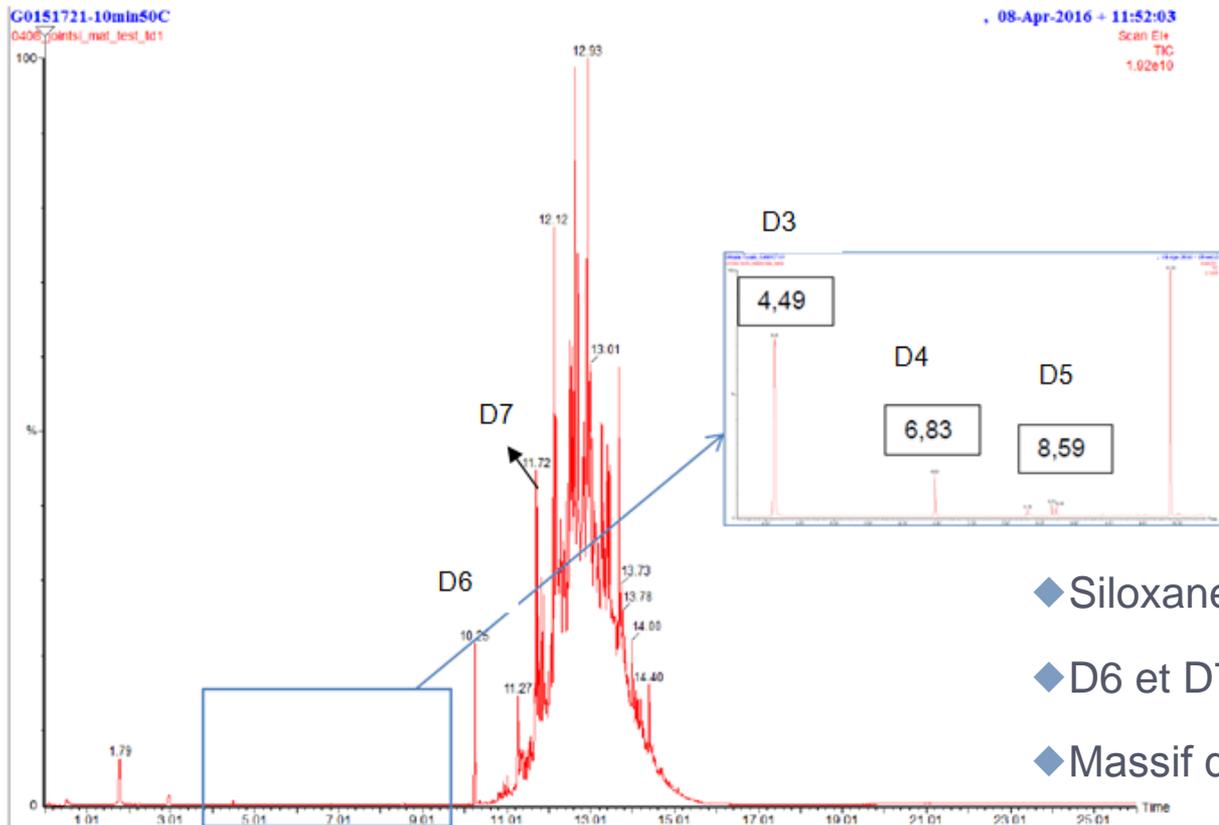
Etude des composés émis par les 2 mastics silicone

Chromatogramme du mastic gris brillant, 10 min, T° ambiante



- ◆ Siloxanes D3 à D8 détectés
- ◆ D7 et D8 majoritaires

Chromatogramme du mastic gris mat, 10 min, T° ambiante



- ◆ Siloxanes D3 à D8 détectés
- ◆ D6 et D7 intenses
- ◆ Massif d'hydrocarbures

Etude des composés présents dans l'air extérieur

Safran

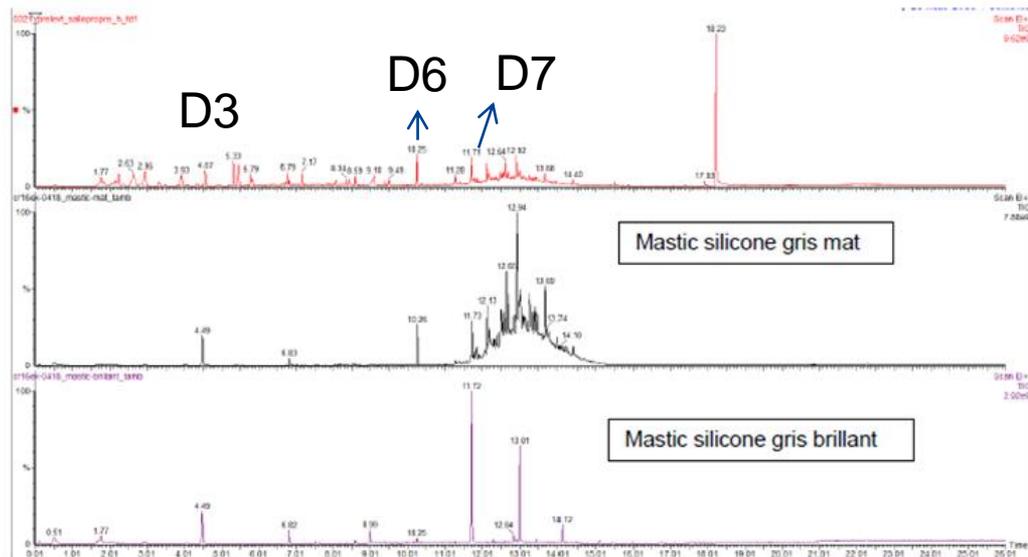
- ◆ Contrôle de la qualité de l'air extérieur injecté dans la salle :
 - > COV totaux : $1,3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (hydrocarbures, composés oxygénés)
 - > D3 détecté à $0,08 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (faible signal)

Maître d'œuvre

- ◆ Pas de siloxanes détectés

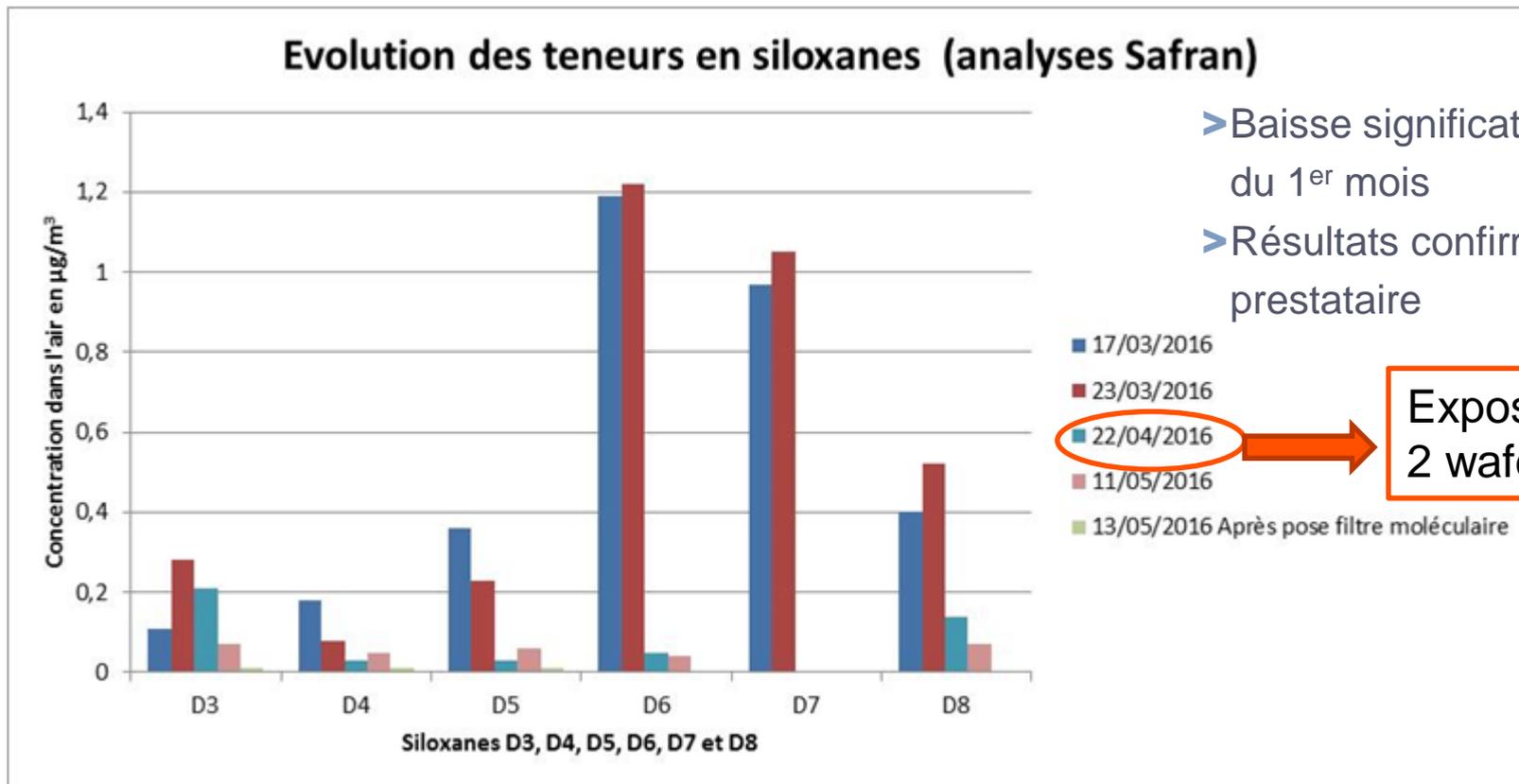
Prélèvements d'air en salle propre

◆ Premiers prélèvements réalisés 3 semaines après la pose des joints silicone



- COV totaux : 75 et 57 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- D3 à D8 détectés à 1,5 et 1,6 $\mu\text{g}/\text{m}^3$
- Résultats confirmés par le prestataire du maître d'œuvre (10 à 15 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ de siloxanes dont D4, D5 et D6)

Evolution des concentrations de siloxanes mesurées



- > Baisse significative au cours du 1^{er} mois
- > Résultats confirmés par le prestataire

Exposition de 2 wafers silicium

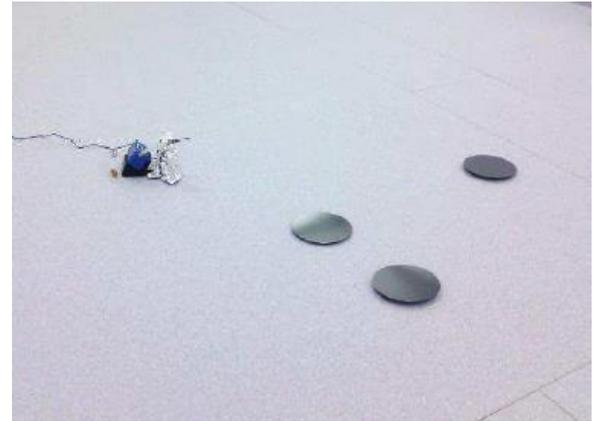
Contaminations retrouvées sur Wafer silicium au bout de 7 jours

Analyse de l'air Tenax TA (4h, 24L)

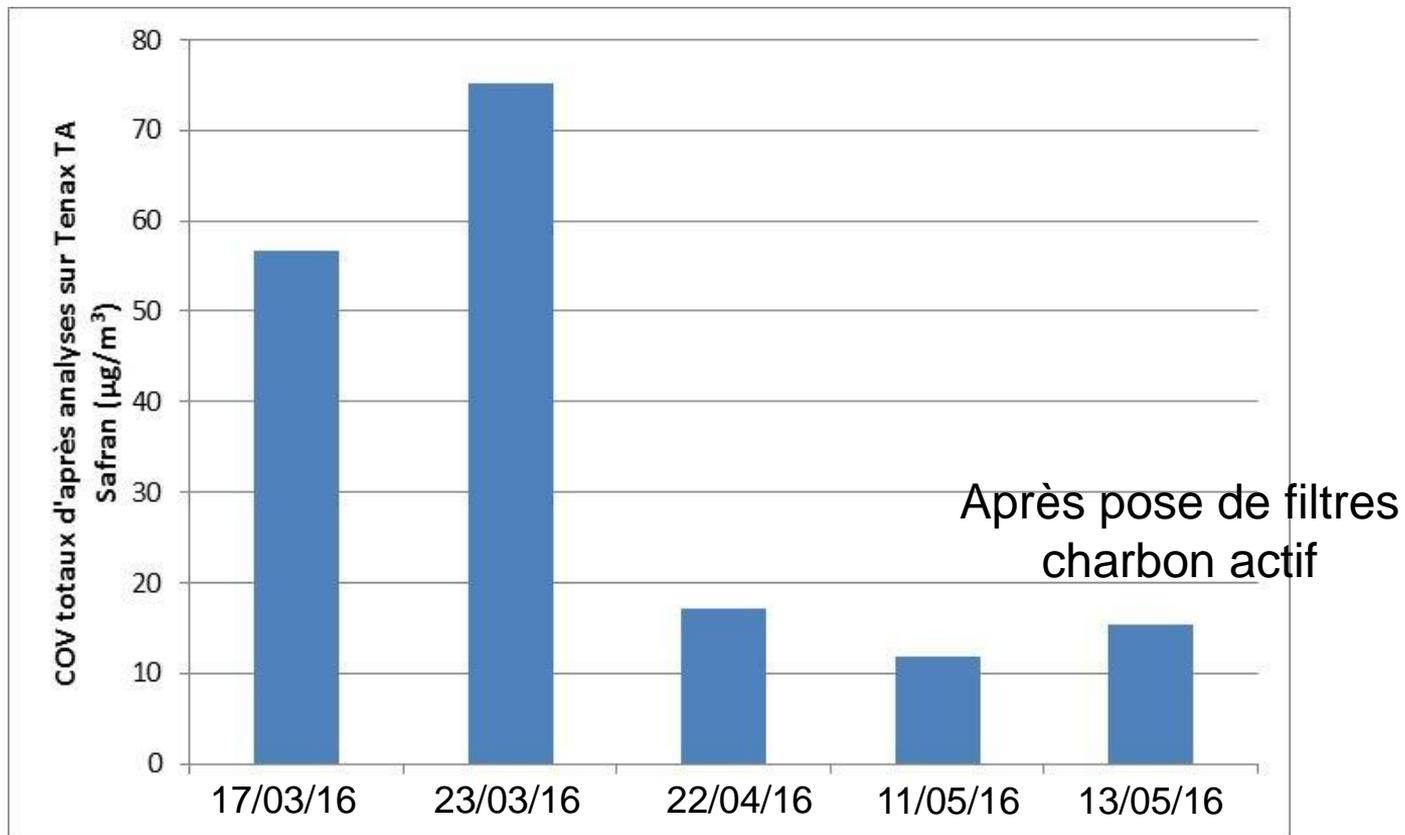
- ◆ Teneurs comparables en siloxanes légers et lourds (D3 à D8 détectés)
- ◆ Contamination majoritaire apportée par un massif d'hydrocarbures

Analyses wafer silicium / Tenax TA (7 jours)

- ◆ Environ 1 ng/cm^2 de siloxanes, principalement plus lourds que le D6 (fruit basket phenomenon)
- ◆ Composés oxygénés majoritairement présents, absence de phtalates

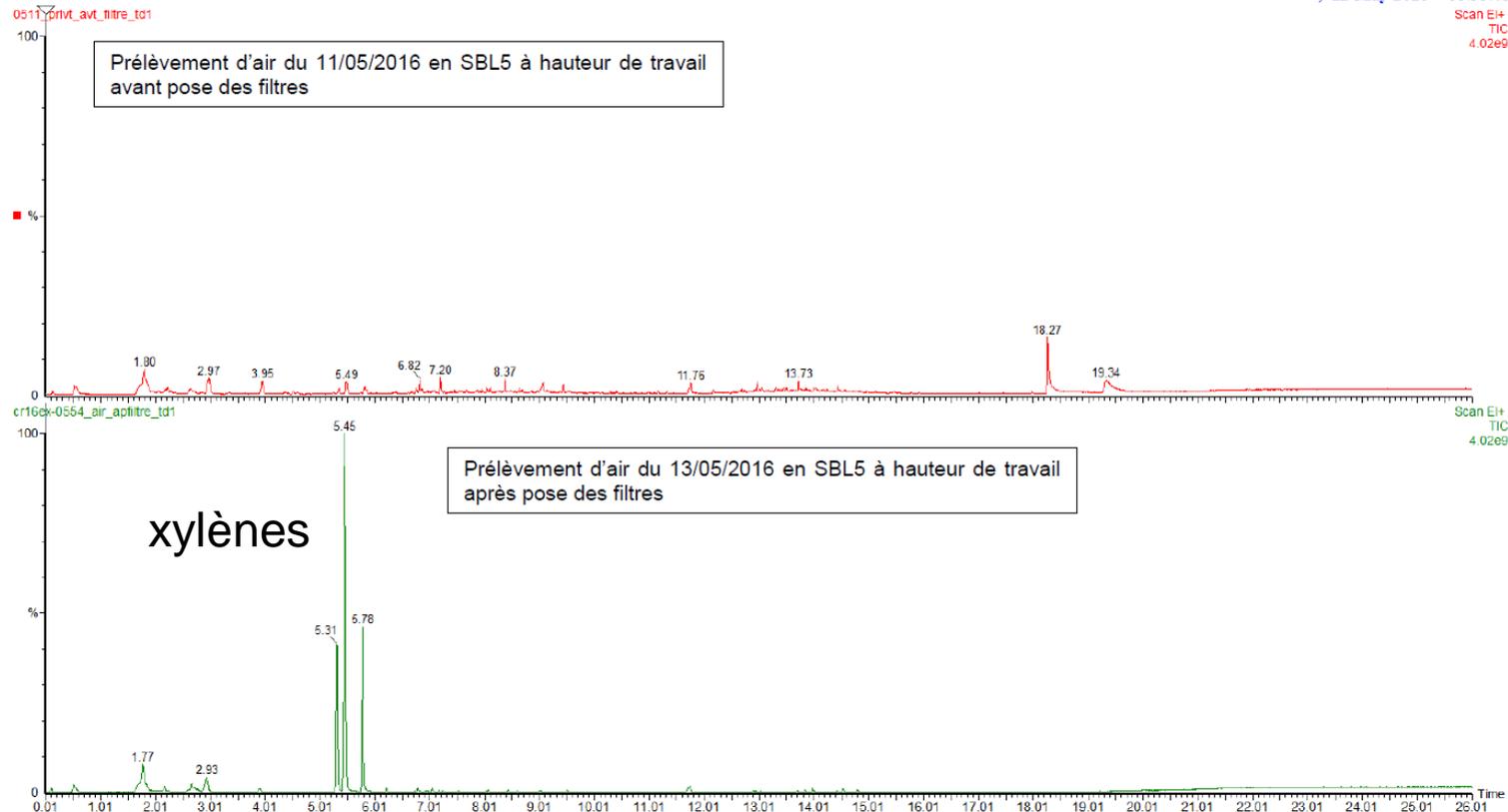


Evolution des COV totaux et solution mise en place



Mise en place de filtre moléculaire

, 12-May-2016 + 00:35:48



RETEX sur le comportement des siloxanes

Synthèse

- ◆ Fort dégazage des mastics silicones au temps courts avec chute exponentielle après le 1^{er} mois
- ◆ CTA 100% air neuf favorable à la diminution de la teneur en siloxanes

RETEX analyses

- ◆ Prélèvements sur tubes Tenax TA et GR + analyses ATD GC/MS adaptés pour les composés siloxanes et autres COV
- ◆ Etude comparative Tenax GR/ TA prévue
- ◆ Analyses wafer + WOS ATD GC/MS permettent d'identifier les contaminations de surface (différentes des prélèvements sur tubes) → fruit basket phenomenon

RETEX filtres moléculaires

- ◆ Abaissement de la teneur en siloxanes mais dégazage de xylènes. Analyses en cours pour l'évaluation des performances des filtres en fonction du temps

Remerciements

Hervé FONTAINE CEA LETI



ASPEC



Pour la prévention et l'étude
de la contamination