



HAL
open science

Mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsionnel : application au nettoyage pour la microélectronique

David Grojo

► **To cite this version:**

David Grojo. Mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsionnel : application au nettoyage pour la microélectronique. Physique [physics]. Université de la Méditerranée - Aix-Marseille II, 2006. Français. NNT: . tel-00118348

HAL Id: tel-00118348

<https://theses.hal.science/tel-00118348>

Submitted on 5 Dec 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

présentée et soutenue publiquement par

David GROJO

le 27 novembre 2006

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

AIX-MARSEILLE II

Faculté des Sciences de Luminy

**Mécanismes d'enlèvement de particules
par laser impulsif : application au
nettoyage pour la microélectronique**

Discipline : Sciences des Matériaux

École Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

Composition du Jury :

A. Cros (Directeur de thèse)
M. de Labachellerie (Président du Jury)
P. Delaporte (Directeur de thèse)
A. Kabashin (Rapporteur)
G. Petite (Rapporteur)
R. Ronchi
F. Tardif

THÈSE

présentée et soutenue publiquement par

David GROJO

le 27 novembre 2006

pour obtenir le grade de

DOCTEUR EN SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LA MÉDITERRANÉE

AIX-MARSEILLE II

Faculté des Sciences de Luminy

**Mécanismes d'enlèvement de particules
par laser impulsif : application au
nettoyage pour la microélectronique**

Discipline : Sciences des Matériaux

École Doctorale : Physique et Sciences de la Matière

Composition du Jury :

A. Cros (Directeur de thèse)
M. de Labachellerie (Président du Jury)
P. Delaporte (Directeur de thèse)
A. Kabashin (Rapporteur)
G. Petite (Rapporteur)
R. Ronchi
F. Tardif

Avant-propos

Ce travail, soutenu financièrement par le conseil général des Bouches-du-Rhône (CG 13) au travers du programme de recherche Rousset 2003-2008, a été réalisé au sein du laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques¹ (LP3), dont je remercie ici tous les membres et notamment le Directeur Marc SENTIS, pour leur accueil.

Je remercie profondément Guillaume PETITE et Andrei KABASHIN d'avoir accepté d'être les rapporteurs de cette thèse et pour l'attention qu'ils ont porté à celle-ci. Je suis également très sensible à l'honneur que m'ont fait les membres du jury de participer à l'évaluation de ce travail :

Alain CROS,
Michel DE LABACHELERIE,
Philippe DELAPORTE,
Andrei KABASHIN,
Guillaume PETITE,
Robert RONCHI,
François TARDIF.

J'adresse mes remerciements à mes directeurs de thèse Philippe DELAPORTE et Alain CROS pour la qualité de leur encadrement. Je tiens à témoigner tout particulièrement ma reconnaissance et ma sympathie à Philippe DELAPORTE - qui a directement encadré ce travail - pour sa disponibilité et son soutien, à Laurent CHARMASSON pour son ingéniosité lors de la réalisation des dispositifs et à l'ensemble des membres du LP3 pour leur amitié et leur assistance pendant ces trois années de thèse.

Je tiens également à remercier Damien CHAUDANSSON et Serge NITSCHÉ (CRMCN, UPR 7251) pour leur aide lors des analyses de microscopie électronique, Antonio PEREIRA (INRS-EMT, Montréal) pour sa collaboration et l'ingénieuse idée du *LF-PAM*, Olli PAKARINEN (Helsinki University of Technology) et Marthe BOYOMONANA (Polytechnique Yaoundé) pour leurs précieux apports aux descriptions théoriques de l'étude. Je remercie également Roberto MIONETTO et Hervé DUBUS (ST Microelectronics) pour leur soutien dans les travaux applicatifs.

Enfin, un grand merci à mes adorables collègues thésards du LP3 : Antonio pour l'héritage qu'il m'a fait de son bureau que je transmets maintenant à Karine, à nos voisins qui se sont succédés pendant ces trois années : Sébastien, Raphaël et Sylvie. Je suis particulièrement reconnaissant à Raf pour ses efforts lors de nos innombrables et souvent infructueuses confrontations sportives avec les permanents. Merci également aux autres pour leur soutien et leur amitié. Je pense tout spécialement à Nicolas, Laure, Thomas, Sabine, et autres Fresnellois. . .

¹UMR 6182 CNRS - Université de la Méditerranée, Parc Scientifique de Luminy - C.917, 13288 Marseille cedex 9

Table des matières

Introduction	i
1 Nettoyage extrême en microélectronique	1
1.1 Exigences de l'industrie des semi-conducteurs	2
1.1.1 Enjeux économiques	2
1.1.2 Exigences de propreté et de préparation des surfaces	3
1.2 Spécificités du nettoyage en microélectronique	4
1.2.1 Matériaux et architectures	5
1.2.2 La contamination	5
1.2.2.1 Les contaminants et leurs effets	5
1.2.2.2 Origine de la contamination	6
1.3 Procédés de nettoyage actuels	7
1.3.1 Méthodes chimiques	7
1.3.2 Alternatives aux procédés chimiques	7
1.3.3 La nécessité de séquences longues et complexes	9
1.4 Vers des spécificités et des exigences nouvelles	9
1.4.1 Nouveaux matériaux et changements d'architectures	9
1.4.2 Limitations des techniques humides	10
1.5 Solutions prospectives	12
1.5.1 Une solution ni humide ni sèche : le CO ₂ supercritique	12
1.5.2 Techniques de nettoyage assistées par laser	13
1.5.2.1 Procédé sec par irradiation directe	13
1.5.2.2 Méthodes indirectes	14
1.5.3 Synthèse	15
2 Adhésion particulaire et description des systèmes étudiés	17
2.1 Description théorique des forces d'adhésion	18
2.1.1 Forces agissant sur les particules	18
2.1.2 Force de van der Waals	18
2.1.3 Force de capillarité	23
2.1.4 Autres forces	25
2.1.5 Synthèse	26
2.2 Description et analyses des situations étudiées	27
2.2.1 Préparation d'échantillons calibrés	27

2.2.1.1	Substrats et particules	27
2.2.1.2	Enduction des substrats par les particules	28
2.2.1.3	Environnement	29
2.2.2	Caractérisation des substrats	30
2.2.2.1	Microscopie optique.	30
2.2.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	31
3	Interaction laser-particule-surface	33
3.1	Diffusion optique par de petites particules	34
3.1.1	Les différentes descriptions de la diffusion	34
3.1.2	Théorie de Mie	35
3.1.2.1	Expression de la solution du champ diffusé	36
3.1.2.2	Résonances optiques	38
3.1.3	Les limites de la description de Mie	39
3.1.3.1	Description qualitative de l'effet de la surface	40
3.1.3.2	Méthodes de résolution du système complet	41
3.1.4	Diffusion en champ lointain : application à la détection de particules	42
3.1.4.1	Comportement en champ lointain	42
3.1.4.2	Systèmes de détection	43
3.2	Réponse thermique et mécanique des matériaux	44
3.2.1	Absorption d'un faisceau laser en régime nanoseconde	44
3.2.2	Résolution de l'équation de la chaleur	45
3.2.3	Expansion thermique des matériaux : équation de thermo-élasticité	47
3.2.4	Échauffement de la particule	50
3.3	Mécanismes d'endommagement	51
3.3.1	Endommagement d'origine thermique	51
3.3.1.1	Fusion et évaporation	51
3.3.1.2	Ruptures mécaniques	52
3.3.2	Dégradation d'origine photochimique	52
3.3.3	Le cas particulier du régime femtoseconde	52
3.4	Mécanismes d'enlèvement de particules	53
3.4.1	Ablation sélective des particules	53
3.4.2	Ablation locale du substrat	54
3.4.3	Enlèvement par effet mécanique	54
3.4.4	Évaporation explosive de l'humidité résiduelle	55
3.4.5	Synthèse	55
4	Contexte expérimental et identification des paramètres déterminants	57
4.1	Dispositif expérimental	58
4.1.1	Le choix des lasers	58
4.1.2	Transport des faisceaux	60
4.2	Mesures de l'efficacité du procédé	60

4.2.1	Dispositif d'analyse des surfaces irradiées	60
4.2.2	Statistique d'enlèvement	61
4.3	Identification des paramètres déterminants	63
4.3.1	Les paramètres d'irradiation	63
4.3.1.1	Durée d'impulsion et longueur d'onde	63
4.3.1.2	Angle d'incidence de l'irradiation	64
4.3.2	Rôle des matériaux	65
4.3.2.1	Le substrat	65
4.3.2.2	Les particules	68
4.4	Synthèse et orientations de l'étude	69
5	Influence des paramètres temporels et enlèvement par effet mécanique	71
5.1	Éjection de particules par effet mécanique	72
5.1.1	Description de la dynamique de la particule	72
5.1.2	Le régime de la force d'inertie et l'approximation "quasi-statique"	75
5.1.3	Le régime de la réponse élastique	77
5.2	Mise en forme temporelle des impulsions lasers	79
5.3	Rôle de la forme temporelle sur l'enlèvement	81
5.3.1	Analyse de la situation expérimentale	81
5.3.2	Influence du temps de descente et de la durée d'impulsion sur les résultats expérimentaux	83
5.3.3	Observation expérimentale de l'effet de la force d'inertie	87
5.4	Méthodes adaptées à l'enlèvement des particules submicroniques par effet mécanique	89
5.4.1	Conditions d'utilisation de l'élasticité de la particule	89
5.4.2	Enlèvement résonnant	90
5.5	Synthèse et perspectives expérimentales	91
6	Dynamique d'éjection des particules non-absorbantes : identification des mécanismes d'enlèvement	93
6.1	La vitesse d'éjection comme signature du mécanisme d'enlèvement	94
6.2	Expériences de visualisation de l'éjection des espèces	94
6.2.1	Description du dispositif expérimental	95
6.2.2	Interaction des espèces éjectées avec la pression résiduelle	96
6.2.3	Détermination de la distribution des vitesses	97
6.3	Analyses de temps de vol	99
6.3.1	Coexistence de différents mécanismes à différents régimes	99
6.3.2	L'ablation locale du substrat pour les fluences élevées	101
6.3.3	Un mécanisme non destructif pour les fluences faibles	102
6.4	Rôle de l'humidité relative	105
6.4.1	Effets possibles de l'humidité	105
6.4.2	Influence du dégazage des substrats	105
6.5	Synthèse	108

7 Mécanismes d'ablation : des effets néfastes aux applications	111
7.1 Mécanismes d'ablation particulaire	112
7.1.1 Ablation de polluants carbonés	112
7.1.1.1 Ablation par contact thermique	112
7.1.1.2 Ablation thermique et photochimique des particules absorbantes	114
7.1.2 Un comportement particulier : l'irradiation de particules d'or .	117
7.1.2.1 Observation de la dégradation des particules	117
7.1.2.2 Application à la génération de nanoparticules	118
7.2 Mécanismes d'endommagement des substrats	120
7.2.1 Endommagement par contact thermique	120
7.2.2 Endommagement par exaltation d'intensité	121
7.3 Applications à la nanostructuration de surfaces	122
7.4 Synthèse et perspectives	126
8 Application du procédé laser à l'enlèvement de résidus organiques	129
8.1 Potentialités du procédé laser	130
8.2 Ablation photochimique des polymères	131
8.2.1 Propriétés physiques des polymères	131
8.2.2 Sensibilité photochimique des polymères	132
8.2.3 Complexité de l'interaction laser-polymères	133
8.3 Expériences menées sur des tranches de 200 mm	133
8.3.1 Dispositif expérimental	133
8.3.1.1 Matériel et environnement	133
8.3.1.2 Balayage laser	134
8.3.2 Enlèvement de polymères sur des "moniteurs" en aluminium .	135
8.3.3 Nettoyage de produits	138
8.4 Aspects économiques	142
8.5 Synthèse et perspectives	143
Conclusion	145
Annexe A : Résolution numérique de l'équation de la chaleur par la méthode ADI	149
Annexe B : Propriétés des matériaux	155
Bibliographie	165

Introduction

Le développement des nanotechnologies implique la fabrication d'objets de tailles nanométriques. Cela signifie, entre autres, qu'il est nécessaire de tenir compte des polluants dont les dimensions sont dans ces ordres de grandeur et qui jusqu'à présent pouvaient être négligés. L'enlèvement de ces nanoparticules représente donc un enjeu stratégique dans des domaines tels que la microélectronique, l'optique ou l'optoélectronique. De plus, le développement de procédés de nettoyage particulière sans contact est important pour la décontamination en milieu nucléaire ou bactériologique.

Depuis les années 80 et les premières démonstrations expérimentales de l'enlèvement de particules par simple irradiation des surfaces contaminées avec un laser impulsif, un intérêt s'est manifesté pour le développement d'un procédé de nettoyage laser efficace. D'une part, la communauté scientifique partage cet objectif en visant à l'amélioration des connaissances des mécanismes d'interaction "laser-particule-surface" qui ont des conséquences dans de nombreux secteurs de la physique. D'autre part, les industriels trouvent un intérêt direct à financer les études fondamentales et appliquées sur ce thème, puisque cette approche pourrait mener à une nouvelle solution de nettoyage efficace et rentable capable de remplacer les procédés humides actuels. En effet, ces derniers sont longs, coûteux et ont un impact environnemental important. De plus, ils semblent atteindre leurs limites dans la course à la miniaturisation.

Pour ces raisons, on dénombre aujourd'hui plusieurs centaines de publications scientifiques ou brevets consacrés à cette technique². Cependant, malgré toutes ces études, les mécanismes d'enlèvement des particules submicroniques restent mal identifiés. Malgré les descriptions théoriques abouties telles que les approches récentes des groupes de N. Arnold [1,2] et B.S. Luk'yanchuk [3-5], l'incapacité des modèles à décrire quantitativement l'ensemble des comportements expérimentaux démontre la complexité des processus impliqués à cette échelle.

Dans ce contexte, cette étude se focalise sur l'amélioration des connaissances des mécanismes d'interaction laser-particule-surface dans un contexte bien particulier : l'enlèvement de particules submicroniques sur les matériaux de la microélectronique. L'étude fondamentale est ainsi menée en relation avec l'application de nettoyage où les contraintes sont certainement les plus extrêmes.

²Une recherche bibliographique effectuée (09/2006) sur le portail *ISI Web of Knowledge* (<http://portal.isiknowledge.com>) avec le champ "laser cleaning" a pour résultats : 457 articles scientifiques ou brevets.

Dans un premier chapitre nous introduisons la problématique du nettoyage dans le secteur de la microélectronique. Nous insistons particulièrement sur les exigences et les spécificités expliquant l'intérêt pour un procédé laser.

Le second chapitre présente les éléments théoriques nécessaires pour la compréhension de l'adhésion particulaire à l'échelle submicronique. Les techniques expérimentales de préparation et la caractérisation des situations calibrées étudiées sont également présentées.

Le chapitre 3 fournit le cadre théorique de cette étude. Il est consacré au calcul de la réponse thermique et mécanique des systèmes particule-surface de manière à modéliser les mécanismes d'endommagement et les processus d'enlèvement des particules.

Le chapitre 4 décrit les méthodes expérimentales utilisées pour l'étude du procédé et les expériences permettant d'identifier les paramètres déterminants pour l'enlèvement des particules.

Pour évaluer les potentialités de l'effet mécanique pour l'enlèvement, le chapitre 5 discute l'influence de la forme temporelle de l'impulsion sur l'efficacité du procédé.

Après la démonstration du caractère négligeable de l'effet mécanique dans les situations expérimentales classiques, la caractérisation de la dynamique des espèces éjectées, réalisée dans le chapitre 6, vise à identifier les véritables mécanismes d'enlèvement dans ces conditions.

Le chapitre 7 se focalise sur les processus d'endommagement spécifiques aux situations étudiées. L'étude expérimentale permet de définir les limitations du procédé de nettoyage laser. Il permet également de discuter des applications possibles des mécanismes d'ablation singuliers observés.

Enfin, le chapitre 8 confronte le procédé de nettoyage laser à une problématique récurrente dans l'industrie de la microélectronique : l'enlèvement de résidus des résines photosensibles utilisées dans les étapes de gravure. L'étude expérimentale menée sur des substrats réels permet de comparer les performances du procédé avec celles des techniques humides actuelles.

L'ensemble des résultats obtenus nous permet ainsi d'évaluer les potentialités des mécanismes d'enlèvement de particules submicroniques par laser en tant que méthode de nettoyage, tant d'un point de vue fondamental qu'appliqué.

Chapitre 1

Nettoyage extrême en microélectronique

Sommaire

1.1 Exigences de l'industrie des semi-conducteurs	2
1.1.1 Enjeux économiques	2
1.1.2 Exigences de propreté et de préparation des surfaces . . .	3
1.2 Spécificités du nettoyage en microélectronique	4
1.2.1 Matériaux et architectures	5
1.2.2 La contamination	5
1.3 Procédés de nettoyage actuels	7
1.3.1 Méthodes chimiques	7
1.3.2 Alternatives aux procédés chimiques	7
1.3.3 La nécessité de séquences longues et complexes	9
1.4 Vers des spécificités et des exigences nouvelles	9
1.4.1 Nouveaux matériaux et changements d'architectures . . .	9
1.4.2 Limitations des techniques humides	10
1.5 Solutions prospectives	12
1.5.1 Une solution ni humide ni sèche : le CO ₂ supercritique . .	12
1.5.2 Techniques de nettoyage assistées par laser	13
1.5.3 Synthèse	15

La production de composants de microélectronique est un secteur industriel très concurrentiel. Avec l'émergence d'une multitude de nouveaux matériaux - issus de la recherche - et la miniaturisation des dispositifs, le nettoyage des substrats devient de plus en plus critique. Pour cette raison, le nettoyage et la préparation de surfaces font parties des secteurs les plus dynamiques de l'industrie des semi-conducteurs.

Ce chapitre se propose tout d'abord de présenter les exigences et les techniques de nettoyage actuelles dans l'industrie des semi-conducteurs. Après avoir décrit les limitations de ces méthodes pour satisfaire les exigences associées aux futures générations de composants, nous introduisons les alternatives prometteuses à ces procédés. En particulier, ce chapitre vise à introduire le contexte et les motivations de cette étude centrée sur le procédé laser "sec" pour l'enlèvement de particules submicroniques.

1.1 Exigences de l'industrie des semi-conducteurs

Le nettoyage des tranches est l'une des étapes les plus importantes pour la production de circuits intégrés. Les enjeux économiques et les exigences techniques associés à ce secteur sont majeurs.

1.1.1 Enjeux économiques

La contamination affecte directement les rendements de production et la fiabilité des composants. Par conséquent, l'élimination de toutes formes de pollution a toujours été un objectif pour l'industrie très concurrentielle des semi-conducteurs. Lors de la fabrication des circuits intégrés, plus d'un tiers des étapes (sur environ 200 à 300) sont actuellement consacrées au nettoyage des substrats. Le nettoyage représente ainsi près de 20% du prix de revient des étapes *front-end*¹ [6]. Il s'agit donc d'un secteur stratégique pour la productivité d'une unité de fabrication. De plus, sur ce prix de revient des étapes de nettoyage, 50% est imputable à l'utilisation des produits chimiques [7]. Ce prix englobe l'achat des solutions chimiques, de l'eau ultra-pure (pour les rinçages, dilutions, etc.) et le retraitement des bains. En moyenne, environ 5 000 litres d'eau ultra-pure sont consommés lors des étapes de fabrication d'une tranche 200 mm. La baisse des volumes de déchets chimiques devient donc également une priorité pour la rentabilité des produits et le respect des contraintes environnementales toujours croissantes.

Les étapes de nettoyage des tranches sont donc des étapes critiques pour les aspects économiques et commerciaux de l'industrie des semi-conducteurs. L'amélioration des procédés de nettoyage est un objectif stratégique pour les fabricants. En

¹Ensemble des opérations de fabrication des dispositifs actifs débutant avec la première étape du traitement de la tranche de semi-conducteur et se terminant, suivant les fabricants, avant ou après les étapes de métallisation (voir fig. 1.1).

Année	2007	2010	2015
Intégration [nm]	65	45	25
<i>Front-end</i>			
Taille particule [nm]	32,5	22,5	12,5
Particules [cm^{-2}]	0,023	0,025	0,02
Métaux critiques [$\times 10^9$ at. cm^{-2}]	5	5	5
Ions mobiles [$\times 10^{10}$ at. cm^{-2}]	2,2	2,5	2,4
Carbone [$\times 10^{13}$ at. cm^{-2}]	1,2	0,9	0,9
Épaisseur perdue par étape [Å]	0,5 ^a	0,4 ^b	0,4 ^b
Restauration de la constante diélectrique k (%)	2,5 ^a	2 ^b	2 ^b
<i>Back-end</i>			
Taille particule [nm]	65	45	25
Particules [cm^{-2}]	0,023	0,025	0,02

TAB. 1.1 – Résumé des exigences des performances des procédés de nettoyage d'après l'édition 2004 de l'ITRS [8].

^a Des solutions qui satisfont ses exigences sont connues mais pas encore utilisées en production.

^b Les solutions ne sont pas connues. Les données correspondent à des objectifs de recherche.

particulier, la recherche d'alternatives aux procédés humides actuels constitue un enjeu capital.

1.1.2 Exigences de propreté et de préparation des surfaces

L'organisme ITRS (*International Technology Roadmap for Semiconductors*) identifie les besoins et prédit les exigences de l'industrie de la microélectronique pour les quinze années à venir². La table 1.1 résume les exigences prévues par l'I.T.R.S. en termes de propreté et de préparation des surfaces pour la production des futures générations de composants [8]. La course à la miniaturisation des composants, impose donc d'éliminer des particules toujours plus petites. En réalité, la taille de particule maximale tolérée est définie comme la moitié de la longueur de grille des transistors MOS. Par conséquent, les performances des procédés de nettoyage devront correspondre à l'enlèvement de particules de tailles inférieures à 10 nm dès 2018 pour les étapes de fabrication *front-end*. Les étapes *back-end*, qui consistent en la réalisation des interconnexions entre les transistors et l'assemblage des composants (fig. 1.1), sont moins contraignantes et tolèrent des tailles de particules plus importantes.

La table 1.1 montre également que les densités de particules ou de pollutions métalliques et volatiles tolérées sont extrêmement faibles. Les densités de particules données par l'ITRS correspondent à moins de 7 particules par tranche de 200 mm. À cause de ces exigences spécifiques, les techniques de nettoyage utilisées en microélectronique sont des techniques "extrêmes" qui ne possèdent pas d'équivalent dans d'autres secteurs industriels. En réalité, les problématiques de nettoyage en mi-

²Son travail est financé par la SIA (*Semiconductor Industry Association*), la EECA (*European Electronic Component Association*) ainsi que leurs homologues japonaise, coréenne et taïwanaise.

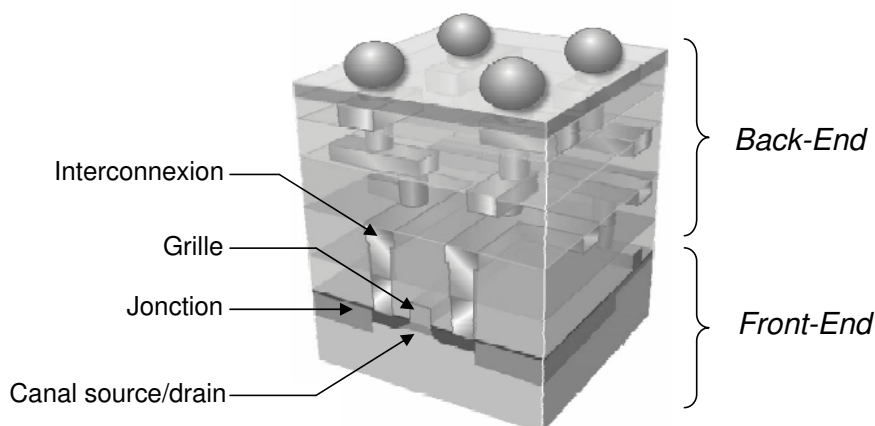


FIG. 1.1 – Vision schématique de l'architecture des composants de microélectronique. L'architecture et les éléments d'un transistor fabriqué pendant les étapes *front-end* sont représentés. Dans la partie supérieure, il est possible de visualiser les interconnexions métalliques entre les transistors et l'assemblage des composants réalisés en *back-end*.

croélectronique sont intimement liées aux problèmes de détection et caractérisation des défauts. Respectant cette logique, A. Baudrant *et al.* présentent dans le même ouvrage les procédés de nettoyage humide et les techniques de caractérisation du silicium [6].

Les exigences de préparation des surfaces n'imposent pas uniquement aux procédés d'éliminer la contamination. La qualité et la nature des surfaces utilisées en microélectronique exigent des procédés qui évitent :

- l'endommagement ou la rugosification des surfaces,
- la corrosion des matériaux,
- l'érosion ou la consommation de couches de matériaux ($< 0,5 \text{ \AA}$ d'après tab. 1.1).

Pour satisfaire l'ensemble de ces objectifs, les techniques de nettoyage actuelles évoluent constamment. Cependant, nous verrons qu'elles pourraient bien atteindre rapidement leurs limites.

1.2 Spécificités du nettoyage en microélectronique

Les dispositifs de microélectronique sont réalisés avec des matériaux et des architectures spécifiques. La principale source de la contamination étant les procédés de fabrication des composants, le nombre de matériaux contribuant à cette contamination est limité. Néanmoins, l'analyse et la caractérisation de ces situations restent d'une importance capitale pour le développement de procédés efficaces et optimisés.

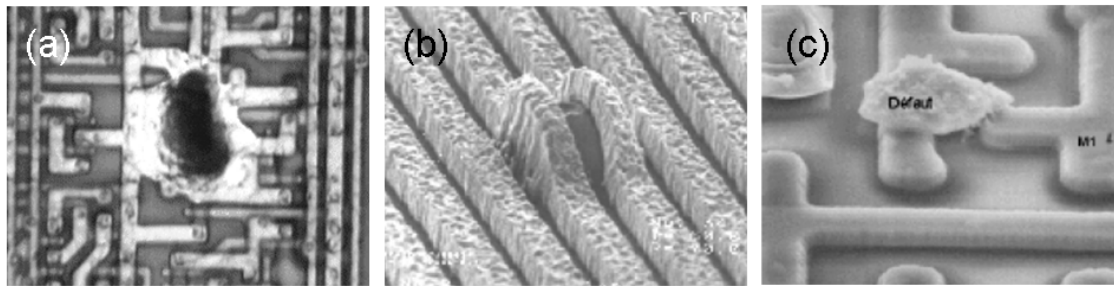


FIG. 1.2 – Exemples d’effets néfastes liés à la présence de polluants lors de la production de circuits imprimés (a) Particule prise dans un dépôt métallique. (b) Gène stérique provoquée par une particule (d’après F. Tardif *et al.* [9]). (c) Particule posée sur le composant en position de court circuit (d’après F. Tardif *et al.* [9]).

1.2.1 Matériaux et architectures

Jusqu’à ce jour, les circuits intégrés sont fabriqués en utilisant un nombre limité de matériaux. Le silicium (Si) est le matériau de base des technologies qui dominent le marché actuel de la microélectronique. Cependant, l’ensemble des matériaux constituant les éléments actifs a besoin d’être nettoyé lors de la fabrication des composants. Par conséquent, comme schématisé sur la figure 1.1, en plus du Si, on compte les matériaux des étapes *front-end* tels que les matériaux de grille (principalement le silicium polycristallin), les isolants de grilles (films minces de SiO_2 , SiON ,...). À ces matériaux, s’ajoutent également les métaux utilisés en *back-end* pour les interconnexions tels que l’aluminium (Al), le cuivre (Cu) ou le tungstène (W), et les oxydes diélectriques (SiO_2 , TiO_2 ,...) utilisés comme isolants intermétalliques.

Une autre spécificité porte sur l’architecture complexe des composants (fig. 1.1) et impose le nettoyage de microstructures fragiles et de films minces. Comme l’indique la table 1.1, les étapes de nettoyage ne peuvent donc consommer qu’une épaisseur minimale de substrat. L’ITRS fait état d’épaisseur de matériaux consommée par étape de nettoyage ne dépassant pas $0,5 \text{ \AA}$ en moyenne³.

1.2.2 La contamination

1.2.2.1 Les contaminants et leurs effets

La pollution particulaire a des effets néfastes sur l’efficacité de production d’une unité de fabrication de microélectronique. En effet, la gêne stérique ou le court-circuit que peut provoquer la présence d’une particule a un impact direct sur la fiabilité (voire l’intégrité) des composants. À titre d’exemple, la figure 1.2.a présente une particule prise dans un dépôt métallique. La présence de cette particule détruit

³Les données d’épaisseur de substrat consommée correspondent à une mesure optique sur une tranche moniteur à laquelle on fait subir un grand nombre d’étapes de nettoyages. C’est pourquoi, cette valeur moyenne (par étape) peut correspondre à une fraction de couche atomique!

complètement la connectique souhaitée dans la région visualisée. Les figures 1.2.b et 1.2.c montrent également la gêne stérique et/ou le court-circuit que peut provoquer la présence d'une particule au cours de la fabrication des composants. Il est alors facile d'imaginer l'impact de ce type de défauts sur la fiabilité des futurs produits. L'effet néfaste de la pollution particulaire a également été démontré clairement sur des étapes de fabrication capitales telles que la formation de l'oxyde de grille. La présence de particules sur silicium avant l'oxydation thermique conduit à la création de défauts locaux dans l'oxyde [6]. De manière générale, la contamination particulaire a des effets destructifs pour de nombreuses étapes de fabrication.

Comme l'indique l'ITRS (tab. 1.1), les autres types de pollution qui influent sur la performance et la fiabilité des composants comprennent la pollution métallique et les composés volatils. La présence de métaux dégrade les jonctions et les dopages par diffusion. Les polluants organiques sont néfastes pour la performance des composants car ils augmentent les résistances de contact. De plus, certaines pollutions volatiles peuvent conduire à la corrosion des circuits.

1.2.2.2 Origine de la contamination

La contamination présente lors de l'élaboration des circuits intégrés peut avoir deux origines. Elle peut directement résulter de l'environnement dans lequel sont manipulées les tranches ou venir des procédés de fabrication eux-mêmes.

L'environnement. Malgré l'amélioration constante des protocoles de propreté dans les unités de production, une pollution résiduelle peut toujours être intégrée par les tranches durant les cycles de fabrication. La généralisation des stockages et des manipulations de substrats en milieux confinés⁴ tend à minimiser ces risques. Aujourd'hui, l'environnement ne participe que très modestement à la pollution particulaire observée.

Les procédés. Ce sont les procédés de fabrication eux-mêmes qui sont responsables de la majeure partie de la contamination. Par exemple, durant les étapes de gravure, l'attaque de la chambre conduit à des densités de particules métalliques pouvant atteindre jusqu'à 100 cm^{-2} [6]. Après ces étapes, l'enlèvement des résidus des résines photosensibles est également un problème récurrent. Les étapes de polissage (principalement en *back-end*) laissent également de hauts niveaux de particules et de contamination métallique [10].

De manière générale, les procédés humides s'accompagnent d'un risque de dépôt de particules, de métaux, et d'espèces non volatiles. L'origine peut être la pollution accidentelle des bains mais c'est souvent l'imperfection du rinçage qui est à l'origine de cette pollution. Paradoxalement, les procédés de nettoyage humides peuvent donc

⁴Les tranches sont transférées d'une étape à l'autre dans des boîtes standardisées appelées *POD* pour ne jamais être en contact avec l'extérieur.

également participer à la contamination lorsque les protocoles ne sont pas rigoureusement respectés. Pour cette raison, il est important de posséder une parfaite maîtrise des procédés de nettoyage et de les mettre en œuvre uniquement lorsque cela est strictement nécessaire.

1.3 Procédés de nettoyage actuels

Jusqu'à ce jour, les procédés chimiques sont les méthodes dominantes pour le nettoyage en microélectronique. Cette partie présente l'ensemble de ces procédés et les alternatives qui sont également utilisées dans l'industrie.

1.3.1 Méthodes chimiques

Malgré l'amélioration des connaissances des procédés de nettoyage, les méthodes actuelles reposent toujours sur les mêmes principes depuis plus de trente ans. Comme l'indique la table 1.2, le retrait de particules est généralement basé sur la gravure continue d'un oxyde formé dans un milieu (pH) où la répulsion électrostatique entre substrat et particules est favorisée. L'objectif consiste alors à éloigner la particule du substrat à une distance où la répulsion électrostatique devient supérieure à la force d'adhésion [10]. Parmi les principaux procédés basés sur ce mécanisme, on trouve les nettoyages SC1 (*Standard Clean 1*), IMEC et DCC.

Le nettoyage des métaux consiste tout d'abord à ioniser, par oxydation, les contaminants de manière à les rendre solubles dans la solution de nettoyage. Le retrait définitif des polluants nécessite alors de se placer dans des conditions de pH où les ions dissous dans la solution ne se réadsorbent pas sur la surface.

Pour les composés organiques, la solution adoptée consiste principalement en une oxydation puissante (CARO, O₃,...) par voie humide ou plasma.

1.3.2 Alternatives aux procédés chimiques

Comme le montre la table 1.2, parmi les autres voies qui sont utilisées seules ou en assistance des procédés chimiques, on note les techniques par jets dites *scrubbers*, *spray* ou *aerosol*. Le principe consiste à percuter les particules avec une substance pour leur communiquer de l'énergie cinétique.

Dans les bains à ultrasons ou mégasons, ce sont les ondes de choc générées par cavitation qui sont responsables de l'enlèvement des particules. Puisque ce procédé se réalise dans des bains, il est largement utilisé en assistance des méthodes chimiques.

Nom	Action(s)	Chimie	Principe	Effet(s) indésirable(s)
SC1 (IMEC,DCC)	Retrait particules	$\text{NH}_4\text{OH} + \text{H}_2\text{O}_2$	Gravure continue (base) + répulsion électrostatique	Dépôt métaux, rugosification
SC2	Retrait des métaux	$\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$	Oxydation des métaux \Rightarrow ions solubles	Dépôt particules
CARO	Retrait CHx et métaux	$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}_2$	Oxydation puissante, dissolution puis digestion des agrégats	Dépôt particules, conso. matériaux
O_3	Retrait CHx	$\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Oxydation puissante, dissolution puis digestion des agrégats	Dépôt particules
HF	Retrait SiO_2 et métaux	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}$	Dissolution et désorption des cations par pH acide	Dépôt particules, conso. matériaux
<i>scrubber spray</i>	Retrait particules et résines	H_2O	Jet d'eau	Endommagement, marques, charges
<i>soft spray</i>	Retrait particules	$\text{H}_2\text{O} + \text{gaz}$	Jet de goutelettes ($\approx 500 \text{ m s}^{-1}$)	Endommagement, marques, charges
Ultrasons Mégasons	Retrait particules	simple ou en assistance de SC1	Ondes de choc : cavitation acoustique résonnante	Endommagement
Plasmas	Retrait CHx (Résidus CMP slurries)	Plasma oxygène	Plasma généré par source RF	Dépôt particules

TAB. 1.2 – Descriptions des procédés de nettoyage actuellement utilisés dans l'industrie de la microélectronique. La partie supérieure présente les méthodes chimiques. Les alternatives à ces méthodes sont également résumées.

Parmi les alternatives aux procédés humides, il existe également la technique plasma [11]. Cette technique "sèche" a fait des progrès constants pour l'enlèvement sélectif de matériaux organiques homogènes. Malheureusement, elle éprouve toujours des difficultés pour le nettoyage de résidus inhomogènes et pour l'enlèvement de particules [12]. De plus, cette voie est très agressive. Elle nécessite des masques pour protéger les zones fragiles. Elle reste donc difficilement généralisable à l'ensemble des situations expérimentales.

1.3.3 La nécessité de séquences longues et complexes

La table 1.2 montre également que l'action d'un procédé de nettoyage humide s'accompagne toujours d'effets indésirables ou néfastes. Par conséquent, le nettoyage des substrats ne peut jamais être réalisé efficacement en une seule étape élémentaire. Il faut donc associer plusieurs étapes pour obtenir un nettoyage complet des substrats. De manière assez surprenante, la séquence à plusieurs étapes, connue sous le nom de RCA et développée dans les années 60 [13], est toujours largement utilisée dans l'industrie. Plus précisément, il s'agit aujourd'hui de versions modifiées et optimisées mais le principe est resté le même. La séquence consiste en l'association d'un bain permettant le retrait des particules mais qui peut déposer des métaux (SC1), suivi du retrait des métaux (SC2). Dans la pratique, les séquences peuvent associer les méthodes chimiques aux autres techniques comme par exemple les ultrasons. Elles peuvent s'avérer longues et complexes pour obtenir des surfaces aux exigences souhaitées. Cependant, dans un contexte industriel, en plus de l'efficacité, d'autres paramètres liés à la productivité doivent également être optimisés. En particulier, le temps de cycle des substrats et la consommation des produits chimiques ne doivent pas être excessifs pour que les séquences restent rentables.

1.4 Vers des spécificités et des exigences nouvelles

L'évolution de la microélectronique vers les futures densités d'intégration impose de nouveaux défis technologiques. Les changements de matériaux et de conception des composants rendent le nettoyage encore plus critique et les procédés actuellement utilisés deviennent inadaptés. Cette partie se propose donc de décrire les spécificités et exigences nouvelles auxquelles devront s'adapter les techniques de nettoyage.

1.4.1 Nouveaux matériaux et changements d'architectures

L'évolution des transistors vers les technologies 65 et 45 nm, décrite par la récente ITRS (voir tab. 1.1), s'accompagne donc de modifications profondes dans la conception des composants.

Matériaux. Parmi les nouveaux matériaux qui commencent à apparaître en production *front-end* et qui sont déjà largement utilisés en recherche, on trouve principalement :

- l'apparition de grilles métalliques en remplacement du Si polycristallin,
- le remplacement du film mince de SiO_2 qui constitue l'oxyde de grille par un empilement de matériaux à haute permittivité diélectrique, dits *high-k*, tels que TiO_2 , Al_2O_3 , Ta_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , etc...

Pour les étapes *back-end*, les changements consistent à :

- remplacer de manière générale l'Al par le Cu comme métal pour les interconnexions des transistors,
- remplacer les couches isolantes à base de SiO_2 (*i.e.* les isolants intermétalliques) par des matériaux à faible permittivité diélectrique, dits *low-k*, constitués de matériaux organiques et/ou poreux.

Architectures. La miniaturisation des composants s'accompagne de la fabrication d'éléments actifs avec des résolutions toujours plus grandes. En particulier, les principaux défis portent sur :

- la diminution des profondeurs de jonctions (toujours plus abruptes; < 3 nm /décade),
- l'empilement de films minces (< 10 nm),
- la présence de structures et lignes toujours plus fines (< 100 nm).

Les nouveaux matériaux et la miniaturisation des dispositifs actifs à des échelles aussi faibles ont des conséquences directes sur les procédés de nettoyage. En effet, les composants sont de plus en plus vulnérables aux agressions et aux pollutions extérieures mais également aux traitements de nettoyage. La maîtrise de techniques de nettoyage sélectives, efficaces et peu agressives devient donc un besoin critique.

1.4.2 Limitations des techniques humides

Jusqu'à ce jour, les méthodes chimiques humides ont démontré leurs performances pour le nettoyage des substrats de microélectronique. Cependant, les nouvelles spécificités associées aux futures densités d'intégration les rendent mal adaptées. En effet, les nouveaux matériaux de la microélectronique (*low-k*, *high-k*, métaux) sont beaucoup plus sensibles aux procédés humides que les matériaux classiques.

En particulier, l'apparition de grilles métalliques rend les solutions oxydantes inutilisables. De plus, les matériaux poreux (*low-k*) ne sont pas compatibles avec des procédés humides. Effectivement, l'effet des forces de capillarité dans les milieux aqueux (ou présentant une certaine viscosité) peut conduire à la destruction des structures réalisées avec ces matériaux [12].

Les structures extrêmement fines (< 100 nm) associées aux nouvelles densités d'intégration ne supportent que des traitements sélectifs et très peu agressifs. Par exemple, les techniques classiques à jets d'eau dites *scrubbers* peuvent entraîner la rupture mécanique des structures. Cet endommagement est illustré par la figure 1.3. Dans cet exemple, une séquence classique est utilisée pour réaliser l'enlèvement de la



FIG. 1.3 – Exemple de tranche nettoyée après une étape de gravure dans l'oxyde. Des résidus de gravure (polymères) restent après un *strip* standard. En complément, une étape *scrubber* a été réalisée pour éliminer ces résidus de résine. Après cette étape, des résidus peuvent rester présents sur la surface et les structures sont endommagées. Paradoxalement, dans cette situation, les étapes de nettoyage augmentent la défektivité.

résine photosensible après gravure. La séquence consiste en un *strip* standard (*i.e.* un traitement chimique : un bain basique connu sous le nom *EKC*) destiné à éliminer les polymères suivi d'une étape *scrubber* (voir sect. 1.3) pour nettoyer les résidus de résine. En endommageant les substrats, l'action de cette séquence a tendance à augmenter la défektivité plutôt que de la diminuer dans cette situation. Cet exemple montre donc clairement la difficulté de mise en œuvre des procédés et les limitations des techniques actuelles.

Avec des épaisseurs de matériaux extrêmement fines (< 10 nm), les procédés par érosion ou consommateur de couches de matériaux deviennent clairement inadaptés. L'ITRS fait état d'épaisseurs consommées par étape de nettoyage inférieures à $0,4 \text{ \AA}$ à partir de 2010 et précise qu'il n'existe pas, à ce jour, de solutions satisfaisant cette contrainte avec les performances voulues. En effet, les méthodes matures que sont le SC1, DDC, ou la plupart des procédés humides basés sur la gravure deviennent inutilisables. C'est pourquoi, le développement de procédés alternatifs devient capital.

En résumé, pour s'adapter aux nouvelles spécificités de la microélectronique, les procédés de nettoyage devront :

- préserver les propriétés diélectriques des nouveaux matériaux dits *low-k* et *high-k* [12],
- utiliser des solutions non-oxydantes, non-acqueuses ou des fluides sans viscosité,
- être non-consommateurs de couches de matériaux ($< 0,4 \text{ \AA}$),
- être peu agressifs pour les structures à fort rapport d'aspect.

Les procédés humides classiques ne semblent pas en mesure de satisfaire ces nouvelles exigences. Seul des procédés "secs" ou utilisant des fluides à viscosité très faible peuvent éventuellement répondre à ces spécificités. Sachant que ces procédés (excepté les techniques plasmas) représentent actuellement moins de 1% des étapes de nettoyage en industrie, de gros efforts de recherche et développement sont nécessaires pour que le secteur du nettoyage ne freine pas l'évolution de l'industrie de la microélectronique.

1.5 Solutions prospectives

Parmi les technologies susceptibles de parvenir à satisfaire les nouvelles exigences de l'industrie des semi-conducteurs, les procédés supercritiques et lasers sont aujourd'hui les voies les plus prometteuses et sur lesquels se concentrent la plupart des efforts de recherche.

1.5.1 Une solution ni humide ni sèche : le CO₂ supercritique

Parmi les technologies émergentes, le nettoyage par le dioxyde de carbone supercritique (CO₂SC) offre des perspectives prometteuses. En effet, l'utilisation du gaz carbonique dans des conditions supercritiques (comprimé à une pression de 200-400 bars à des températures de l'ordre de 35 °C [14]) permet d'atteindre les performances des procédés humides sans ses limitations. On peut alors parler d'un procédé qui combine les avantages des procédés secs et humides. En effet, dans cet état intermédiaire de la matière, le CO₂ devient plus dense qu'un liquide, avec une viscosité aussi faible que celle d'un gaz. Avec des tensions de surface proche de zéro, il autorise donc le nettoyage et le séchage de nanostructures. Cet état particulier confère également au CO₂ des propriétés remarquables, parmi lesquelles celle d'être un solvant organique propre. En effet, le CO₂SC se sépare rapidement des produits finaux par son retour à l'état gazeux. Il est donc directement réutilisable. De plus, pour de nombreux processus chimiques, il s'agit d'un milieu réactionnel très intéressant permettant des vitesses de réaction élevées. En conséquence, il trouve également des applications très diverses tels que l'extraction de molécules organiques, la décontamination nucléaire et la synthèse de nanoparticules [15].

Dans le contexte du nettoyage pour la microélectronique, le CO₂SC offre déjà de bonnes performances pour des applications spécifiques telles que l'enlèvement de résidus de résine photosensible et le nettoyage de matériaux poreux (*low-k*) [12]. Néanmoins, le procédé nécessite d'être développé pour généraliser ces résultats à l'ensemble des problématiques de production. Puisqu'il s'agit d'un procédé propre, son utilisation pourrait également présenter un intérêt considérable en réduisant de manière importante la quantité d'eau ultra-pure consommée dans les unités de fabrication. Néanmoins, l'implantation de cette technique est loin d'être évidente. Son utilisation nécessite de nouveaux équipements coûteux. En effet, l'utilisation de ce procédé à l'échelle d'une unité de fabrication requiert des infrastructures lourdes pour la fabrication, le stockage et l'acheminement du solvant supercritique. Les fabricants réfléchissent déjà à la stratégie à adopter pour ces infrastructures. Cependant, les exigences en termes de coût et de sécurité associées à ce type de dispositif pourrait bien empêcher l'adoption de cette technique [12, 14].

1.5.2 Techniques de nettoyage assistées par laser

1.5.2.1 Procédé sec par irradiation directe

Comme l'illustre la figure 1.4.a, depuis plus de 15 ans, de nombreuses études témoignent de l'éjection de particules déposées sur des surfaces par simple irradiation avec un laser impulsionnel. On parle alors du procédé laser "sec" connu également sous l'abréviation DLC (*Dry Laser Cleaning*). Il s'agit donc d'un procédé sans contact et propre car ne s'accompagnant d'aucun déchet secondaire. Pour ces raisons, cette technique présente un intérêt particulier pour les applications de décontamination bactériologique ou nucléaire [16]. L'application de ce procédé dans le domaine de la microélectronique est directement conditionné par ses performances. À ce jour, il permet d'éjecter des particules de tailles inférieures à 100 nm pour certaines situations expérimentales [17–20]. Historiquement, les premières descriptions du procédé expliquent l'enlèvement des particules par une éjection mécanique [5, 18, 21–23]. C'est l'expansion thermique brusque des matériaux résultant de l'absorption de l'impulsion lumineuse qui est alors à l'origine du détachement des particules. Pendant plus de 10 ans, cette description a été exclusivement utilisée jusqu'à aboutir récemment aux modèles théoriques sophistiqués de Arnold *et al.* [1] et Luk'yanchuk *et al.* [4]. Néanmoins, pour le cas de l'enlèvement de particules submicroniques, certains résultats expérimentaux ne permettent pas de confirmer ces descriptions [24]. En particulier, certaines études démontrent que l'enlèvement peut résulter de la combinaison de plusieurs mécanismes qui peuvent être d'origine mécanique, ablatif, électrostatique ou autre [2, 25–27]. À ce jour, ces mécanismes restent mal connus et n'ont pas été clairement identifiés dans les situations expérimentales. Par conséquent, beaucoup reste à entreprendre pour améliorer la compréhension des mécanismes du DLC et permettre de l'optimiser en vue de son application dans le domaine de la microélectronique.

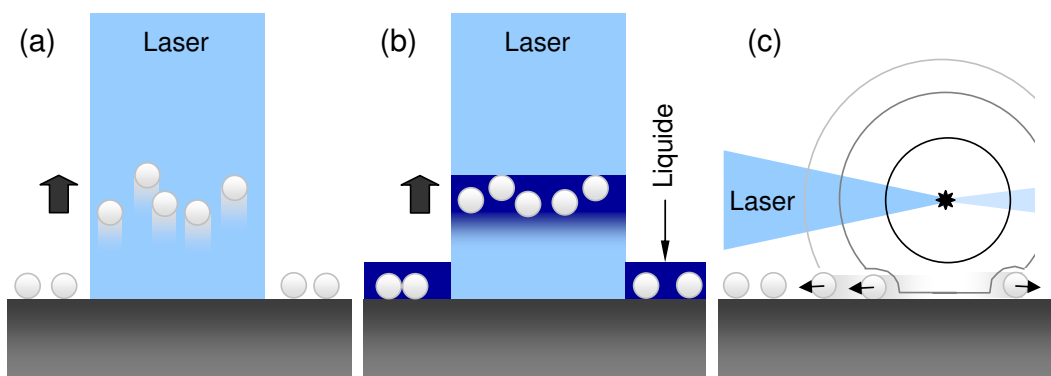


FIG. 1.4 – Les différentes méthodes de nettoyage par laser. L'éjection des particules peut résulter de l'irradiation directe des substrats (a). L'ablation laser d'un film liquide préalablement déposé sur le substrat et piégeant les particules peut également être réalisée (b). La situation (c) présente la situation où un faisceau intense est focalisé au dessus de la surface pour générer une onde de choc sphérique qui est susceptible de "souffler" les particules sur la surface.

1.5.2.2 Méthodes indirectes

Le procédé laser humide (SLC - *Steam Laser Cleaning*). Parmi les méthodes indirectes assistées par laser, le procédé "humide" (SLC) consiste à irradier un film mince liquide transparent préalablement déposé (par jet de vapeur ou sous atmosphère humide) sur le substrat contaminé [19,28–31]. L'interaction laser-matière se produit alors à l'interface liquide-substrat. Avec des lasers impulsionnels (nano- ou picoseconde), l'élévation de température à l'interface provoque l'évaporation explosive du liquide au contact de la surface. Comme le montre le schéma 1.4.b, le film est alors éjecté sans être détruit et entraîne les particules avec lui. Les travaux menés actuellement sur cette méthode démontrent que ce procédé est plus performant que le procédé laser sec. Il permet l'enlèvement de particules plus petites et avec de meilleures efficacités [18, 19, 26, 32]. Il présente également l'avantage d'être moins dépendant des propriétés des matériaux contaminants dans la mesure où la condition d'enlèvement réside dans l'ablation d'un liquide "tampon" donné [32]. Néanmoins, sa mise en œuvre est plus complexe. En particulier, l'épaisseur de la couche de liquide est un paramètre critique [33]. De plus, avec l'introduction d'un liquide la probabilité de recontamination des surfaces est augmentée et on retrouve les mêmes inconvénients que les procédés humides actuels. Pour cette raison, le procédé laser humide est difficilement compatible avec les nouvelles spécificités de la microélectronique et ne semble pas en mesure d'apporter une solution adaptée aux nouvelles situations.

L'enlèvement par ondes de choc (LSC - *Laser Shock Cleaning*). Les méthodes sèches étant les plus prometteuses, des travaux de recherche se portent également sur des techniques lasers indirectes "sèches". De manière générale, les techniques regroupées sous l'abréviation LSC consiste à générer une onde de choc par la focalisation d'un faisceau intense. La figure 1.4.c présente la situation où le faisceau est focalisé dans un gaz au dessus de la surface à nettoyer [34–38]. L'ionisation du gaz s'accompagne alors de l'expansion d'un plasma et de la formation d'une onde de choc sphérique qui peut alors "souffler" les particules présentes sur la surface. Dans cette famille de procédé, l'onde de choc peut également être générée dans le substrat. Le faisceau est alors focalisé au dos du substrat [39] ou au voisinage de la surface à nettoyer [34]. L'endommagement dans ces zones s'accompagne alors d'un déplacement brusque de la surface résultant de la propagation dans le solide de l'onde acoustique générée par l'impact laser. Ce type de méthode est largement agressif. Il est donc difficilement envisageable dans le cas des applications de nettoyage extrême de matériaux délicats comme ceux de la microélectronique. En effet, la notion d'endommagement localisé et les risques de "redépôt" des espèces ablatées semblent difficiles à gérer dans le contexte des structures complexes de la microélectronique. De plus, les études expérimentales de ce procédé rapportent principalement l'enlèvement de particules de tailles supérieures au micromètre. Par conséquent, malgré son avantage d'être une technique "sèche", ses performances demeurent assez éloignées des exigences de la microélectronique.

	Supercritique		Laser	
	CO ₂ SC	DLC	SLC	LSC
Performance	+	+	++	o
Compatibilité	++	+	o	o
Coût	--	++	++	++
Contraintes techniques	--	+	+	+

TAB. 1.3 – Résumé des avantages et inconvénients des techniques émergentes par rapport aux procédés actuellement utilisés dans l’industrie de la microélectronique. La technique utilisant le CO₂ supercritique est comparée aux différentes techniques lasers.

1.5.3 Synthèse

En résumé, comme l’indique la table 1.3, le nettoyage supercritique semble aujourd’hui la technique la plus proche des objectifs techniques fixés par l’industrie des semi-conducteurs. Néanmoins, les coûts et la complexité de la mise en oeuvre de cette méthode empêchent son introduction massive dans un contexte industriel. Les techniques lasers nécessitent des équipements moins lourds et ne possèdent pas ces limitations. Au contraire, en supprimant la plupart des solutions chimiques, ces techniques sont potentiellement plus rentables que les méthodes actuelles. Malgré ses performances, le procédé laser humide souffre des mêmes inconvénients que les procédés humides actuels. Le procédé LSC semble lui trop agressif pour être compatible avec les futures exigences de la microélectronique. La méthode la plus simple, consistant à irradier directement les substrats, semble donc la méthode laser la plus prometteuse. Le nombre important de brevets déposés [40, 41] et les tentatives de réalisation de prototypes lasers [42, 43] démontrent l’intérêt porté par l’industrie de la microélectronique à cette technique. Cependant malgré la simplicité de sa mise en oeuvre, les mécanismes responsables de l’enlèvement des particules par cette méthode restent très mal connus. Les procédés sont donc loin d’être optimisés.

Dans ce contexte, cette étude se concentre sur ce procédé de nettoyage laser. Son objectif consiste à améliorer la compréhension des mécanismes responsables de l’enlèvement des particules. Il s’agit également de déterminer leurs domaines de validité. Une meilleure connaissance des mécanismes ambitionne d’élever les performances du procédé au niveau des futures exigences décrites par l’ITRS (tab. 1.1).

Chapitre 2

Adhésion particulaire et description des systèmes étudiés

Sommaire

2.1	Description théorique des forces d'adhésion	18
2.1.1	Forces agissant sur les particules	18
2.1.2	Force de van der Waals	18
2.1.3	Force de capillarité	23
2.1.4	Autres forces	25
2.1.5	Synthèse	26
2.2	Description et analyses des situations étudiées	27
2.2.1	Préparation d'échantillons calibrés	27
2.2.2	Caractérisation des substrats	30

La description théorique des phénomènes d'adhésion à l'échelle submicronique est très complexe. L'ambition de ce chapitre n'est donc pas de donner une description exhaustive de l'adhésion particulaire mais plutôt de fournir les éléments théoriques nécessaires à la compréhension des situations étudiées. Pour faciliter la comparaison avec la théorie, les expériences sont principalement menées sur des sphères calibrées submicroniques déposées sur des substrats lisses. Les techniques de préparation et de caractérisation des systèmes étudiés sont également présentées dans ce chapitre.

2.1 Description théorique des forces d'adhésion

2.1.1 Forces agissant sur les particules

Comme l'indique la table 2.1, parmi les différentes forces s'exerçant sur des particules submicroniques au contact d'une surface, les forces de van der Waals et de capillarité sont généralement largement prédominantes. Par conséquent, seules ces forces sont considérées dans notre étude. Néanmoins, on peut noter que dans certaines situations spécifiques, des forces d'origines électrostatiques et chimiques peuvent intervenir. Les conditions d'application de ces forces seront également brièvement discutées dans ce chapitre.

Forces	Ordre de grandeur [N]	Proportionnalité
van der Waals	10^{-7}	$\approx R$
Capillarité	10^{-7}	R
Electrostatique	$< 10^{-10}$	R
Electrostatique (en solution)	10^{-7}	–
Liaisons H	–	R_c^2
Gravité	10^{-16}	R^3

TAB. 2.1 – Ordre de grandeur des différentes forces agissant sur une particule sphérique de silice (SiO_2) ayant un rayon $R \cong 200$ nm déposée sur un substrat de silicium (Si) à l'air ambiant (R_c : rayon de la zone de contact entre la particule et la surface).

2.1.2 Force de van der Waals

La force de van der Waals s'exerçant entre les atomes et/ou les molécules a une dépendance en $1/z^6$ (z est la distance entre les atomes et les molécules). Cette force résulte des interactions dipôle-dipôle entre les éléments constitutifs des matériaux. La force globale s'exerçant entre deux corps macroscopiques est donc obtenue par intégration de ces interactions sur tout l'espace. Le résultat de cette intégration pour une géométrie de type "sphère-plan" telle qu'elle est décrite dans la figure 2.1.a conduit à l'expression [44, 45] :

$$F_{vdw} = \frac{HR}{6(z_0 + z)^2}, \quad (2.1)$$

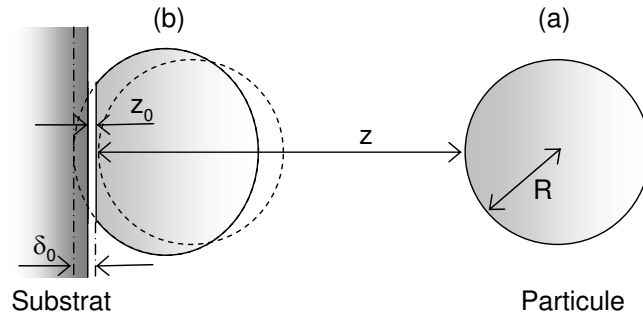


FIG. 2.1 – Notations géométriques : la particule sphérique est représentée à une distance z (a) et au contact (b) du substrat. Le paramètre δ_0 quantifie la déformation de la particule (et/ou du substrat) à l'équilibre.

où z représente la distance entre les deux corps et H la constante de Hamaker. La force d'adhésion est alors proportionnelle au rayon de la particule R et inversement proportionnel au carré de la distance à la surface. La particule et le substrat ne sont jamais en contact. La distance minimale d'approche z_0 est appelée distance de Lennard-Jones. Elle est directement fonction des rayons atomiques des matériaux mis en contact. Sa valeur est d'environ 0,4 nm pour le silicium [46]. La constante de Hamaker est une donnée caractéristique des matériaux mis en contact. La table 2.2 référence la valeur des constantes de Hamaker (dans l'air) pour les principaux couples de matériaux étudiés. Comme le montre la figure 2.2, la portée de la force d'attraction de van der Waals est très limitée. La force décroît rapidement avec z et devient marginale pour des distances de l'ordre de quelques nanomètres. C'est sur cette observation que sont basés certains procédés chimiques dont le principe est la gravure des matériaux (SC1, IMEC, DCC, etc.). En effet, l'objectif de l'attaque chimique est de séparer les deux corps d'une distance suffisante pour rendre cette force négligeable (voir 1.3).

Couples	H [$\times 10^{-19}$ J]	ref.
Si-Si	2,5	[5, 47]
SiO ₂ -SiO ₂	0,7	[5]
Polymère-Polymère	0,2	[48]
Au-Au	3,8	[48]
Si-SiO ₂	1,3	
Si-Au	3	
Si-Polymère	0,7	

TAB. 2.2 – Constantes de Hamaker à 300 K dans l'air pour les différents couples de matériaux étudiés. Les constantes de Hamaker pour les couples hybrides sont obtenues par la relation $H_{ab} = \sqrt{H_{aa}H_{bb}}$.

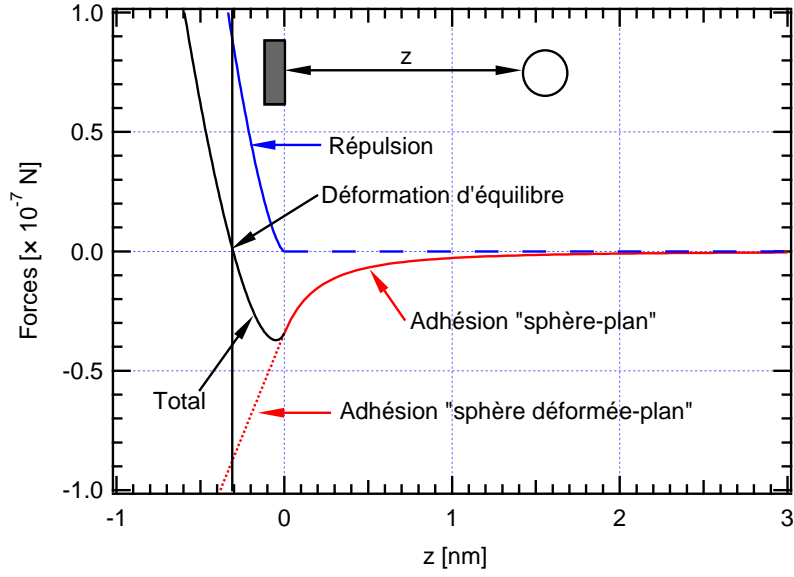


FIG. 2.2 – Interaction de van der Waals entre une sphère de SiO_2 de rayon 250 nm et une surface de Si. Les forces sont représentées en fonction de la distance séparant les deux corps. Pour $z > 0$, l'expression de la force de van der Waals est donnée par l'équation 2.1. Pour $\delta = -z > 0$, la sphère est déformée et l'expression de la force de van der Waals satisfait l'expression 2.2. Il apparaît également une force de répulsion représentée ici sous l'hypothèse d'un contact hertzien (voir eq. 2.3). La déformation d'équilibre correspond à une résultante des forces nulle.

La figure 2.2 montre également que la force d'adhésion pour une particule sphérique de silice (SiO_2) ayant pour rayon 250 nm est d'environ 35 nN au contact ($z = 0$). À l'échelle de la particule, cette valeur représente une force très importante. À titre de comparaison, elle est équivalente à 10^8 fois le poids de la particule. Cette force est alors suffisamment importante pour engendrer la déformation élastique (voire éventuellement plastique) des matériaux [46, 49]. Le paramètre δ montré sur la figure 2.1.b quantifie alors la déformation de la particule. La figure 2.3 témoigne de ces déformations en montrant des particules sphériques de polystyrène de rayon $R = 95$ nm sur silicium. En accord avec le résultat de l'intégration des interactions de van der Waals pour la géométrie "plan-plan" donné par $P = H/(12\pi z^3)$ (force par unité de surface de contact), un terme additionnel s'ajoute à l'expression 2.1 dans le cas d'une sphère déformée (voir fig. 2.1.b). La force de van der Waals entre une sphère aplaniée avec un rayon de contact $R_c \cong \sqrt{2R\delta}$ et une surface plane devient donc

$$F_{vdw} = \frac{HR}{6z_0^2} \left(1 + \frac{R_c^2}{Rz_0} \right). \quad (2.2)$$

La déformation s'équilibre lorsque la force de répulsion élastique de la particule est égale à la force d'attraction. Avec l'hypothèse d'un contact de type Hertzien [44, 50],

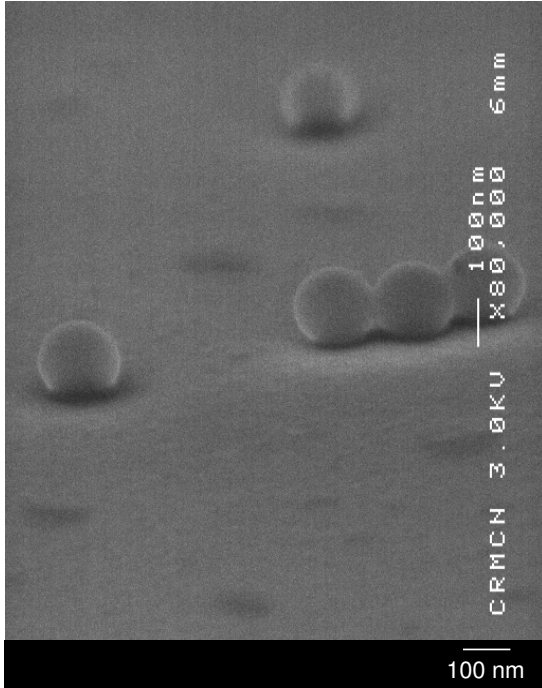


FIG. 2.3 – Observation MEB (incidence rasante, $\theta_{tilt} = 70^\circ$) de particules de PS de rayon $R = 95$ nm déposées sur Si. La déformation des matériaux est observée aux contacts entre les particules et la surface.

la force répulsive est donnée par :

$$F_{rep} = \frac{4}{3}E^*\sqrt{R\delta^3} \cong \frac{\sqrt{2}}{3}E^*\frac{R_c^3}{R}, \quad (2.3)$$

avec E^* le module de Young effectif satisfaisant la relation :

$$\frac{1}{E^*} = \frac{1 - \sigma_p^2}{E_p} + \frac{1 - \sigma_s^2}{E_s}, \quad (2.4)$$

où $E_{p,s}$ et $\sigma_{p,s}$ représentent respectivement les modules de Young et les coefficients de Poisson des matériaux de la particule (p) et du substrat (s). Comme le montre la figure 2.2, l'équilibre intervient alors pour un paramètre de déformation δ_0 tel que $|F_{vdw}(\delta_0)| = |F_{rep}(\delta_0)|$. Le rayon de contact des particules sur les substrats est donc déterminé en combinant les équations 2.2 et 2.3. Les rayons de contacts calculés en fonction de la taille des particules pour la silice (SiO_2), le polystyrène (PS) et l'or (Au) sur Si sont montrés sur le graphe inséré dans la figure 2.4. La force de van der Waals correspondant aux déformations R_c obtenues est également donnée pour chacun des matériaux. On constate qu'il n'y a pas de corrélation directe entre la surface de contact et l'adhésion. En effet, le PS offre des plus grandes surfaces de contact grâce à sa souplesse. Cependant, la force de van der Waals associée à ce matériau reste plus faible que celle des métaux ou des diélectriques qui sont plus durs.

En réalité, l'approche utilisée ici pour décrire la force de van de Waals est volontairement simplifiée. La description précise de la déformation des matériaux résultant de l'adhésion est un problème très complexe qui est toujours en discussion. Il existe

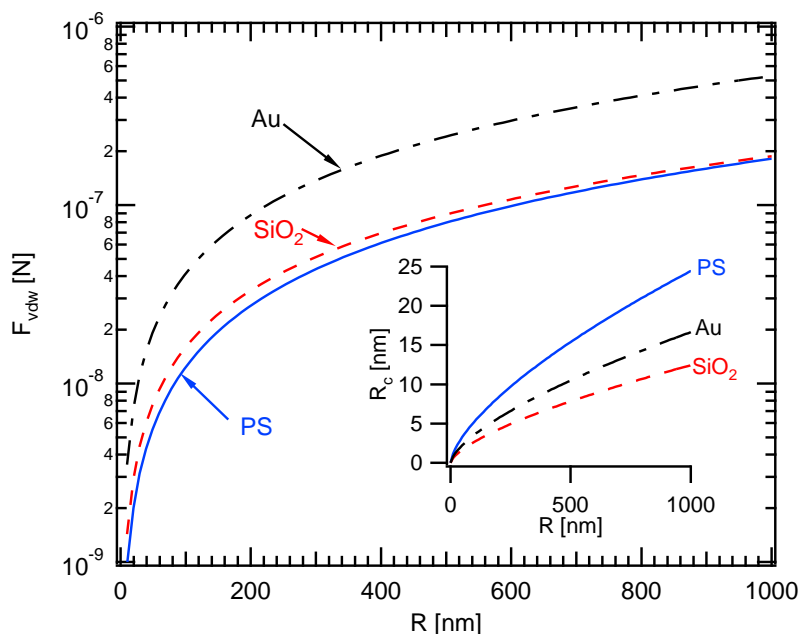


FIG. 2.4 – Forces de van der Waals en fonction de la taille des particules déposées sur une surface de Si. Différents matériaux de particules sont comparés. Le graphe inséré donne le rayon de contact pour les mêmes conditions. Il n’y a pas corrélation directe entre la surface de contact et l’adhésion.

néanmoins deux modèles dominants sur lesquels pourra se reporter le lecteur : le modèle Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [51] pour les matériaux durs et le modèle Johnson-Kendall-Roberts (JKR) [52] pour les matériaux souples. La transition entre les deux descriptions est également discutée [53].

À partir de cette description et par l’observation de la figure 2.4, on peut néanmoins constater que pour des particules submicroniques, la force de van der Waals se situe dans une gamme allant de 10^{-8} à 10^{-6} N. De plus, puisque la portée de cette force est courte, son intensité tient directement à la capacité des matériaux à s’approcher mutuellement. Sur ce thème, certaines études montrent que la force de van der Waals entre des surfaces rugueuses peut atteindre des valeurs supérieures d’un ordre de grandeur à celles correspondant à des surfaces lisses [54]. Dans le contexte de la microélectronique, les rugosités de surface rencontrées sont particulièrement faibles. Cependant, pour un transfert technologique vers l’industrie, il est important de garder cette remarque à l’esprit dans la mesure où les particules n’ont aucune raison d’être lisses. Dans le cas général, la force de van der Waals en fonction de la taille de la particule se situe donc dans une gamme telle qu’elle est représentée sur la figure 2.5 (zone hachurée) pour le cas de particules de SiO_2 sur une surface de Si.

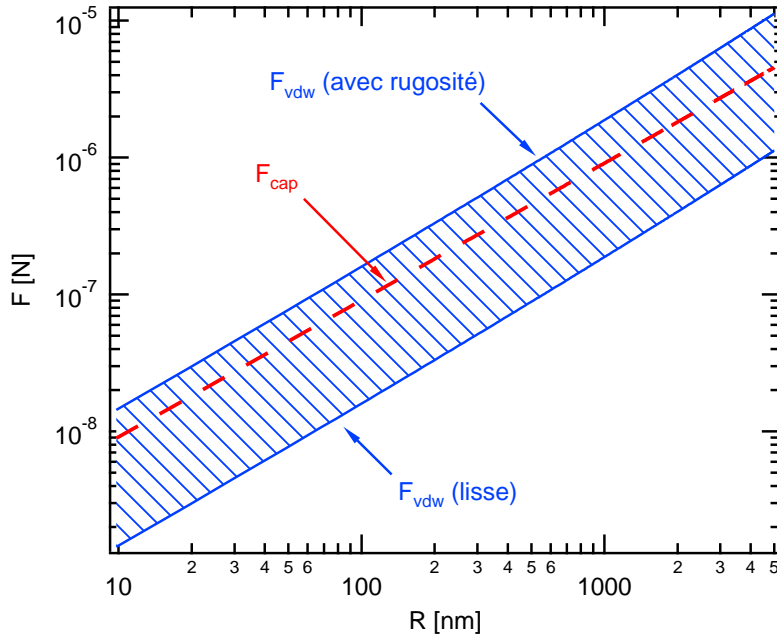


FIG. 2.5 – Force de capillarité F_{cap} et de van der Waals F_{vdw} en fonction de la taille des particules de SiO_2 sur une surface de Si. La force de capillarité est calculée par l'approximation standard 2.7 pour un angle de contact θ nul. Pour comparaison, la région hachurée montre l'estimation de la force de van der Waals. La force de van der Waals (surfaces lisses) satisfait l'équation 2.2.

2.1.3 Force de capillarité

La plupart des expériences sont préparées à l'air ambiant *i.e.* dans un milieu chargé d'une certaine humidité. La nature de l'adhésion est alors largement modifiée par la formation d'un ménisque d'eau à l'interstice particule-surface (fig. 2.6). La présence de cette humidité piégée provoque un effet d'écrantage de la force de van der Waals¹. Cependant, elle est également responsable d'une force d'adhésion supplémentaire appelée force de capillarité. Cette force est due à la cohésion des molécules du liquide. Il est important de réaliser une description de cette force car elle peut devenir la force d'adhésion dominante dans de nombreuses situations expérimentales.

Pour une description simplifiée, il est utile de faire l'hypothèse d'une particule sphérique posée sur une surface avec une distance de séparation nulle ($z_0 = 0$). Comme l'indique la figure 2.6, nous supposons également la formation d'un ménisque d'eau de forme sphérique à l'interstice particule-surface. Alors, l'équation de Kelvin

¹La constante de Hamaker change dans l'eau. La constante de Hamaker pour un système particule (p)- substrat (s) dans l'eau est donnée par $H_{ps} = (\sqrt{H_{pp}} - \sqrt{H_{eau}})(\sqrt{H_{ss}} - \sqrt{H_{eau}})$ avec $H_{eau} = 0,24 \times 10^{-19}$ J.

donne le rayon de courbure R_K du ménisque par la relation :

$$R_K = \frac{\gamma\nu_0}{k_B T \ln\left(\frac{P}{P_s}\right)}, \quad (2.5)$$

où γ et ν_0 représentent respectivement la tension superficielle et la masse molaire de l'eau, k_B la constante de Boltzmann et T la température. Par définition, la grandeur P/P_s est l'humidité relative H_R du milieu (P_s : pression de vapeur saturante). Pour les estimations, nous utilisons les valeurs de l'eau à 300 K (*i.e.* $\gamma = 72,8 \text{ mJ cm}^{-2}$ et $\gamma\nu_0/k_B T = 0,54 \text{ nm}$). On constate que le volume du ménisque formé est indépendant de la taille des particules. La figure 2.6 montre l'évolution de R_K en fonction de l'humidité relative du milieu.

Pour des humidités relatives modérées ou des particules de grande taille, l'approximation $R \gg R_K$ permet d'exprimer la force de capillarité par [45, 55] :

$$F_c \cong 2\pi\gamma R (\cos\theta_1 + \cos\theta_2). \quad (2.6)$$

Avec l'hypothèse $\theta_1 = \theta_2 = \theta$, on retrouve alors l'*approximation standard*, soit :

$$F_c \cong 4\pi\gamma R \cos\theta. \quad (2.7)$$

Il s'agit de la formule généralement utilisée pour quantifier la force de capillarité [18, 56, 57]. Comme la force de van der Waals, l'expression de cette force est proportionnelle à R .

De manière surprenante, la force de capillarité est indépendante de l'humidité avec les hypothèses réalisées. Il a été démontré que cette approximation était valide pour des particules de tailles supérieures au micromètre. Cependant, plusieurs expériences ont pu montrer une forte dépendance de l'adhésion par rapport à l'humidité pour des particules plus petites et particulièrement dans la gamme 10-100 nm [55, 58]. Nous nous situons donc à la frontière de validité de l'approximation. Nous utilisons alors l'expression 2.7 pour obtenir nos estimations de la force de capillarité. Néanmoins, pour une description plus précise de l'évolution de cette force, un modèle théorique plus abouti est nécessaire. Sans la décrire dans ce chapitre, nous utilisons l'approche numérique² de O. Pakarinen *et al.* [55] pour discuter nos résultats expérimentaux en fonction de l'humidité (voir 6.4).

La figure 2.5 montre l'estimation de la force de capillarité selon l'approximation standard 2.7 en fonction de la taille des particules. La force de capillarité est du même ordre de grandeur que la force de van der Waals pour les tailles de particules considérées dans notre étude. Quelque soit l'humidité relative du milieu (même modérée), cette force n'est donc pas négligeable !

²En particulier, la forme et le volume exact du ménisque sont calculés numériquement pour en déduire la force de capillarité correspondante.

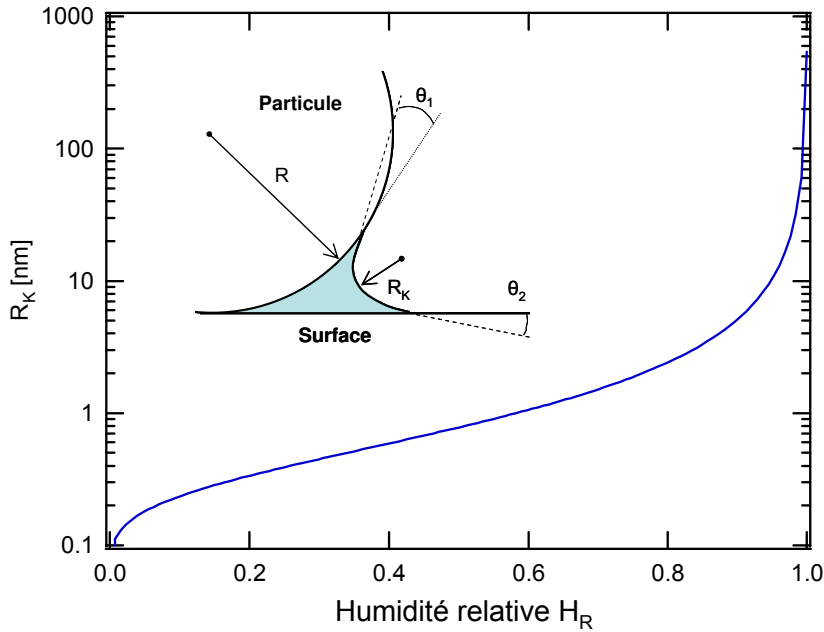


FIG. 2.6 – Formation du ménisque d’eau à l’interface particule-surface dans les milieux humides. La figure présente les notations géométriques de l’étude et donne la valeur du rayon de courbure R_K en fonction de l’humidité relative H_R du milieu.

2.1.4 Autres forces

Parmi les autres processus d’adhésion susceptibles d’intervenir dans des situations spécifiques, nous décrivons brièvement les mécanismes électrostatiques et par liaisons chimiques.

Force électrostatique. La force électrostatique susceptible de s’exercer entre une sphère de rayon R et une surface plane est donnée par [45] :

$$F_{elec} = \pi \epsilon_0 V^2 \frac{R}{z_0}, \quad (2.8)$$

où V est la différence de potentiel entre la sphère et la surface et ϵ_0 la permittivité du vide. Dans l’air, il n’existe pas de source de charges électrostatiques à proximité du système pouvant induire une différence de charge significative entre la particule et la surface. Cette force ne dépasse pas naturellement la valeur de 10^{-10} N pour des particules submicroniques [20, 48]. Elle est donc généralement négligée.

Au contraire, en solution (même dans l’eau ultra-pure), les surfaces comportent des charges électrostatiques dues à l’ionisation ou la dissociation des groupements fonctionnels de surface en équilibre chimique avec les ions H^+ du milieu (pH). Cette force reste néanmoins difficile à calculer mais fait l’objet de descriptions sophistiquées [6, 45]. Elle est d’un intérêt capital pour les procédés humides dans la mesure où elle

peut être annihilée ou inversée. En effet, il est possible d'obtenir des charges opposées entre les particules et le substrat par simple variation du pH de la solution. Puisque cette force peut atteindre des valeurs du même ordre de grandeur que la force de van der Waals ($\cong 10^{-7}$ N), elle est utilisée comme force d'enlèvement de particules (par le choix du pH) dans les procédés humides basés sur la gravure (voir 1.3).

Liaisons chimiques. Les liaisons chimiques sont des forces à très courtes portées. Elles sont susceptibles de se former lors du contact entre les matériaux et peuvent jouer un rôle important dans l'adhésion pour des situations spécifiques. En particulier, les surfaces solides peuvent présenter des sites donneurs (électronégatifs) et accepteurs (électropositifs) pour réaliser des liaisons hydrogènes (H). Le rôle de l'adhésion par liaisons H a été traité pour le cas particulier de particules d'oxydes sur des surfaces de silicium hydroxylées (par traitement SC1) par Wu *et al.* [18, 19]. Cependant, la quantification précise de ces forces est difficile à établir et à valider. Par conséquent, ces forces sont généralement simplement évoquées de manière qualitative.

Sans posséder d'estimation précise de l'adhésion par liaisons H pour les situations étudiées, on peut néanmoins noter que ce mécanisme n'intervient pas pour les polluants organiques tels que les particules de polystyrène. En effet, ce matériau n'a pas de groupement de surface capable de réaliser des liaisons H efficaces. De plus, la présence d'un liquide est susceptible d'écranter cette force. En particulier, l'eau possédant à la fois un site donneur (O) et deux sites accepteurs (H) peut interagir avec les surfaces.

2.1.5 Synthèse

La description précise de l'adhésion particulaire fait appel à des outils et des méthodes théoriques complexes et difficiles à valider par l'expérience. Bien que ce domaine soit exploré depuis près d'un siècle, il fait encore l'objet d'intenses discussions au fur et à mesure que les moyens expérimentaux permettent de caractériser des systèmes de plus en plus petits.

Dans ce chapitre, les éléments théoriques de base nécessaires pour appréhender les mécanismes d'adhésion sont donnés. Ils permettent de dégager des conclusions importantes sur les systèmes étudiés. Pour des expériences menées dans un milieu qui n'est pas rigoureusement sec, l'adhésion des particules submicroniques résulte de la combinaison d'au moins deux forces d'attraction : la force de van der Waals et la force de capillarité. À partir des estimations réalisées, l'ordre de grandeur de la force d'adhésion des particules submicroniques est de 10^{-7} N. Cette force peut atteindre des valeurs proches de 10^{-6} N dans certaines conditions. De plus, on constate que les forces prédominantes agissant sur les particules ont toutes une dépendance approximativement proportionnelle à la taille des particules.

2.2 Description et analyses des situations étudiées

Pour faciliter la comparaison avec la théorie, les expériences sont principalement menées sur des échantillons calibrés. Cette partie propose de décrire la préparation des cibles d'irradiation. Elle présente ensuite les techniques utilisées pour la caractérisation des systèmes étudiés et l'évaluation des effets du procédé laser (efficacité d'enlèvement, endommagement, etc.).

2.2.1 Préparation d'échantillons calibrés

Les échantillons utilisés sont des sphères calibrées de tailles et natures différentes. Elles sont déposées sur des substrats polis pour jouer le rôle de polluants.

2.2.1.1 Substrats et particules

Substrats. Le silicium est le matériau de base de la technologie qui domine le marché actuel de la microélectronique. Selon l'ITRS [8], la microélectronique silicium devrait maintenir cette suprématie en continuant à évoluer vers des tailles de motifs de plus en plus faibles et des degrés d'intégration de plus en plus élevés. L'industrie de la microélectronique utilise du silicium monocristallin, principalement en tranches de diamètre 200 ou 300 mm. Bien que la fabrication des dispositifs actifs nécessite différents types de matériaux, le silicium est le matériau sur lequel est basé l'essentiel de notre étude fondamentale. Les échantillons issus de tranches commerciales (100) sont de taille d'environ $\cong 10 \times 10 \text{ mm}^2$ (épaisseur $e = 700 \mu\text{m}$). Ils présentent une rugosité de surface qui correspond aux exigences de la microélectronique *i.e.* ne dépassant pas 0,2 nm (r_{avg}). De plus, ils sont recouverts de la couche d'oxyde natif rendant la surface hydrophile. L'angle de contact mesuré avec l'eau est d'environ 18°.

Pour pouvoir étudier le rôle du substrat absorbant sur l'enlèvement des particules, d'autres types de substrats sont utilisés en complément. Comme l'indique la table 2.3, il s'agit de substrats de cuivre (Cu) et d'aluminium (Al, > 99,9%) polycristallins qui sont polis par voie mécano-chimique au sein du laboratoire. En réalité, les substrats bruts subissent une gamme de polissage complète se terminant par une étape mécano-chimique (SPM, gamme PRESI). Bien que ces étapes permettent un excellent état de surface, la qualité de ces substrats métalliques reste cependant inférieure à celle du Si étudié. Cet aspect pouvant modifier les conditions d'adhésion (voir 2.1.2), il doit être pris en compte lors de la comparaison des résultats expérimentaux obtenus avec les différents matériaux.

Particules. Les particules, utilisées dans l'étude expérimentale des procédés de nettoyage, sont des sphères calibrées de différents matériaux. Elles sont disponibles commercialement (Kisker-Biotech [59]) et fournies sous forme de solution colloïdale *i.e.* diluées dans l'eau. Dans le cadre de cette étude, des particules transparentes de silice (SiO₂) et de polystyrène (PS) et des particules métalliques d'or (Au) sont utili-

Substrats		Particules	
Matériau	Rugosité [nm]	Matériau	Rayon [nm]
Si	< 0,2	SiO ₂	250
			175
			100
Cu	< 20	PS	192,5
			95
			48
Al	< 20	Au	125

TAB. 2.3 – Liste des matériaux de substrats et de particules utilisés dans cette étude. Les particules sont de forme sphérique et disponibles commercialement (Kisker-Biotech [59]).

sées comme polluants calibrés. Comme l'indique la table 2.3, le rayon des particules étudiées varie de 50 à 250 nm.

2.2.1.2 Enduction des substrats par les particules

Le *spin-coating* est l'une des techniques les plus couramment utilisées pour l'application de fines couches homogènes sur des surfaces. En particulier, cette technique est largement employée en microélectronique pour les dépôts de résine photosensible utilisée en lithographie. Pour notre application, cette technique est utilisée pour réaliser l'enduction homogène des substrats par les particules calibrées. Les substrats sont d'abord nettoyés dans un bain à ultrasons. La solution colloïdale initiale est diluée dans de l'isopropanol (IPA). Ce solvant présente l'avantage de s'accompagner d'une bonne mouillabilité du Si. Ensuite, la solution est déposée sur la surface par l'utilisation d'une tournette (Laurell Tech., WS-400A-8NPP). Le principe du dépôt peut alors être vu comme un procédé à trois étapes :

1. *Le dépôt de la solution colloïdale diluée sur la surface en rotation.* La solution est déposée en large excès pour obtenir un mouillage complet de l'échantillon. Pour nos applications, le dépôt d'une goutte à la seringue (pointe $\phi = 700 \mu\text{m}$) satisfait cette condition.
2. *L'expulsion agressive du fluide en excès par l'inertie associée au mouvement de rotation.* Ensuite, l'étalement de la substance aboutit à une épaisseur homogène de la solution sur la surface.
3. *L'amincissement de la couche de fluide.* Pour nos applications, la rotation du substrat est maintenue à vitesse constante (4 000 à 6 000 rpm) pendant le dépôt. Le choix de la valeur de la vitesse permet de réaliser l'évaporation d'un film mince uniforme d'une épaisseur donnée.

Par conséquent, après ces trois étapes, seules les particules contenues dans l'épaisseur de la couche de liquide avant évaporation demeurent sur la surface. On obtient ainsi un dépôt homogène de particules avec une densité surfacique qui est directement fonction de la vitesse de rotation et de la concentration en particules de la solution.

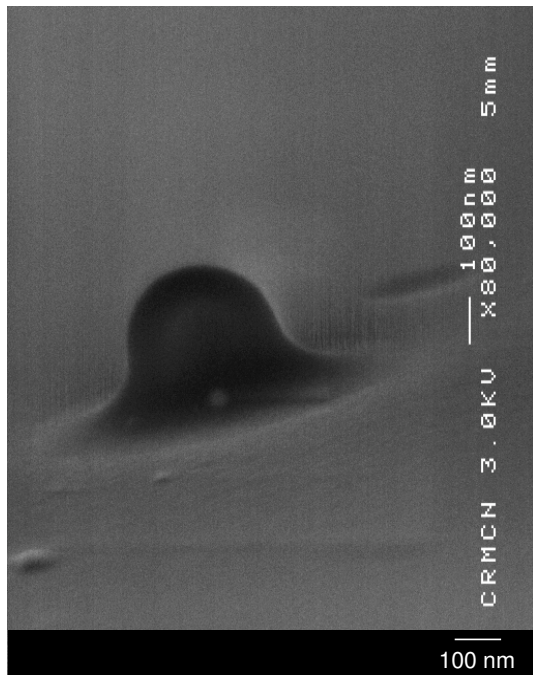


FIG. 2.7 – Observation MEB d’une particule de PS de rayon $R = 190$ nm déposée sur Si et ayant été laissée plusieurs jours à l’air ambiant. La formation du ménisque à l’interface particule-substrat est attribuée au vieillissement (dégradation) de la particule et à la condensation de l’humidité de l’air ambiant.

Cette technique permet d’atteindre des densités de particules de l’ordre de 10^9 m⁻² sur la surface avec plus de 90% de particules isolées. Une attention particulière a été portée sur ce dernier aspect pour obtenir des résultats statistiques basés sur un grand nombre de particules.

2.2.1.3 Environnement

Les expériences d’irradiation sont menées sous vide ou à l’air ambiant. La méthode de dépôt est humide et le stockage des substrats n’est pas réalisé dans un milieu à hygrométrie contrôlée. Or, de nombreuses études décrivent des phénomènes de vieillissement de particules [60] et de condensation par capillarité [2, 5, 26] qui modifient continuellement les conditions d’adhésion des particules sur les substrats. Sans pouvoir en donner une interprétation précise, l’image 2.7 illustre l’évolution néfaste des situations expérimentales dans les environnements non contrôlés.

Pour minimiser l’impact de ces phénomènes, les substrats sont préparés et traités dans un temps minimum (moins de 4 heures). Une attention toute particulière doit être portée à cette précaution pour obtenir des résultats reproductibles sur des périodes suffisamment longues afin de pouvoir mener des études comparatives.

De manière générale, la sensibilité des systèmes étudiés à l’environnement est l’un des aspects expérimentaux les plus difficiles à gérer. Elle justifie l’attention portée aux techniques de dépôts. Il est important qu’elles permettent d’évaluer les résultats sur un grand nombre de particules isolées et de réaliser ainsi une interprétation fiable de la situation expérimentale étudiée.

2.2.2 Caractérisation des substrats

L'étude expérimentale des procédés de nettoyage nécessite l'utilisation de techniques de caractérisation de surfaces. Au cours de ce projet, la microscopie optique *in situ* est utilisée pour la détection des particules et la détermination automatisée de l'efficacité du procédé. Pour l'analyse localisée des particules individuelles et des états de surface, la microscopie électronique à balayage est principalement employée.

2.2.2.1 Microscopie optique.

Les équipements de base pour l'étude du procédé laser s'articule autour d'un dispositif de microscopie optique (OLYMPUS, BXFM) équipé d'une caméra numérique (Q-Imaging, QIC-F-M-12bits-C) refroidie par effet Peltier. Ce système de visualisation, monté horizontalement, est connexe au dispositif d'irradiation pour permettre une analyse *in situ* de la surface irradiée entre les tirs lasers (fig. 4.2). Le système de microscopie est équipé des modes d'observation fond clair, fond noir et contraste interférentiel.

Microscopie fond clair (FC). La microscopie en fond clair correspond au mode d'observation classique. La résolution d_{min} de l'instrument telle qu'elle est définie par le critère de Rayleigh est alors donnée par $d_{min} \cong 0,61\lambda/NA$ avec NA l'ouverture numérique de l'objectif. Malgré l'inconvénient de leurs courtes distances frontales de travail, des objectifs à grandes ouvertures numériques sont utilisés pour un maximum de résolution. La table 2.4 résume les spécifications associées aux différents objectifs de notre dispositif. Les résolutions théoriques de l'instrument permettent de séparer les particules submicroniques (à partir de $\times 20$). Cependant, dans la pratique, le faible contraste des particules (PS, SiO₂) observées sur les surfaces (Si) lui font souvent préférer d'autres modes d'observations qui permettent d'exalter le contraste des particules ou des défauts sur le substrat (au détriment de la résolution selon le critère de Rayleigh). Ces méthodes s'avèrent plus efficaces pour nos problématiques de détection et de comptage des particules.

Objectifs	Ouverture numérique	Frontale	Résolution
	NA	mm	μm
UMPLFL 5 \times BD	0,15	12,00	2,24
UMPLFL 20 \times BD	0,46	3,00	0,73
UMPLFL 50 \times BD	0,80	0,66	0,42
UMPLFL 100 \times BD	0,90	0,31	0,37

TAB. 2.4 – Spécifications des différents objectifs utilisés pour les observations optiques. Les objectifs appartiennent à la gamme "Universel Plan Fluorite FN/FC/POL/DIC" du constructeur OLYMPUS.

Microscopie fond noir (FN). À l'opposé de la microscopie FC à éclairage de Khöler, dans le mode d'observation à fond noir, les rayons lumineux de l'éclairage sont en incidence rasante. Pour ce type d'observation, le système d'éclairage est modifié par l'introduction d'un masque circulaire devant l'éclairage. Par conséquent, l'objectif ne collecte que les rayons diffusés par le substrat. Ainsi la sensibilité est accrue pour les petits reliefs. En effet, le fond du substrat ne diffuse pas la lumière, il apparaît noir. À l'inverse, les zones de la préparation, comme les particules, qui diffusent la lumière apparaissent lumineuses sur ce fond noir. La figure 4.3 (p. 62) montre l'observation de particules de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm sur Si.

La microscopie à fond noir s'utilise donc pour l'observation d'objets dont les structures présentent d'importantes variations (indice, morphologie) localisées et qui, faute de contrastes, ne sont que peu ou pas visibles en fond clair. Pour les particules (PS, SiO_2) de rayons $R < 200$ nm, il s'agit du mode d'observation le plus efficace pour la détection et donc le comptage des particules.

Microscopie à contraste interférentiel (DIC). La microscopie à contraste interférentiel différentiel (DIC), nommée aussi contraste Nomarski, est également utilisée durant les expériences. Le principe repose sur la division d'un rayon lumineux polarisé en deux rayons de même longueur d'onde, mais polarisés orthogonalement et séparés spatialement d'une distance très courte (une fraction de la longueur d'onde). La séparation en deux rayons est réalisée par un Wollaston (assemblage particulier de deux cristaux biréfringents). Ces deux rayons nommés respectivement ordinaire et extraordinaire sont réfléchis par l'échantillon en deux points différents. Suivant les zones vues par chacun des deux rayons, par exemple le bord intérieur d'un cratère pour le rayon ordinaire et le bord extérieur pour l'extraordinaire, ceux-ci subissent un déphasage différent. Après collection par l'objectif, les deux rayons sont recombinaés par le Wollaston et viennent interférer sur un filtre polariseur. Suivant la différence de phase entre les rayons, un contraste positif ou négatif sera créé, révélant ainsi des structures et des reliefs de tailles de l'ordre de la longueur d'onde.

Dans notre situation, ce mode d'observation est utilisé comme technique d'analyse topographique intermédiaire entre la microscopie FC et la microscopie électronique. En particulier, il permet de détecter des endommagements non contrastés en FC. Cependant, la caractérisation précise des endommagements nécessite l'utilisation de la microscopie électronique à balayage.

2.2.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les caractérisations les plus fines des systèmes étudiés et de l'impact du procédé laser sur les surfaces sont réalisées par microscopie électronique à balayage (MEB). Ces analyses permettent de caractériser la morphologie des particules les plus petites et de détecter la présence d'éventuels fragments ou endommagements résultant de l'interaction laser-particule-surface. La plupart des caractérisations de cette étude sont réalisées avec un microscope électronique à balayage de haute résolution de marque JEOL (modèle JSM-6320F). Il s'agit d'un MEB à émission de

champ permettant d'atteindre la résolution de 1,2 nm (pour une tension d'accélération de 15 kV). Les images 2.3 et 2.7 de ce chapitre qui montrent des particules calibrées ($R = 50$ et 190 nm) sur les substrats de Si témoignent des potentialités de cet instrument. Ce matériel comprend deux détecteurs d'électrons secondaires pour l'analyse topographique³ et un détecteur d'électrons rétrodiffusés permettant d'obtenir un contraste chimique des observations. Il fait partie de l'ensemble des moyens de caractérisation des matériaux du laboratoire CRM-CN (UPR 7251).

³Le détecteur dit *in-lens*, permettant d'obtenir les meilleures résolutions pour nos situations, est principalement utilisé.

Chapitre 3

Interaction laser-particule-surface

Sommaire

3.1	Diffusion optique par de petites particules	34
3.1.1	Les différentes descriptions de la diffusion	34
3.1.2	Théorie de Mie	35
3.1.3	Les limites de la description de Mie	39
3.1.4	Diffusion en champ lointain : application à la détection de particules	42
3.2	Réponse thermique et mécanique des matériaux	44
3.2.1	Absorption d'un faisceau laser en régime nanoseconde	44
3.2.2	Résolution de l'équation de la chaleur	45
3.2.3	Expansion thermique des matériaux : équation de thermo- élasticité	47
3.2.4	Échauffement de la particule	50
3.3	Mécanismes d'endommagement	51
3.3.1	Endommagement d'origine thermique	51
3.3.2	Dégradation d'origine photochimique	52
3.3.3	Le cas particulier du régime femtoseconde	52
3.4	Mécanismes d'enlèvement de particules	53
3.4.1	Ablation sélective des particules	53
3.4.2	Ablation locale du substrat	54
3.4.3	Enlèvement par effet mécanique	54
3.4.4	Évaporation explosive de l'humidité résiduelle	55
3.4.5	Synthèse	55

Les nanoparticules s'accompagnent de propriétés optiques (absorption, diffraction, etc.) singulières qui sont largement étudiées en physique fondamentale et appliquée. Dans notre contexte, la diffraction du rayonnement laser par les particules influence fortement la distribution de l'énergie lumineuse autour des polluants présents sur les surfaces. Les conséquences sur les mécanismes d'interaction laser-matière sont alors nombreuses. Ce chapitre se propose donc de décrire le cadre théorique spécifique à cette étude.

Tout d'abord, les approches théoriques permettant de décrire le flux énergétique autour des particules sont présentées. En particulier, l'utilisation de la théorie de Mie permet de définir les conditions d'irradiation du substrat en fonction des propriétés de la particule.

À partir de ce résultat, nous présentons un modèle théorique permettant d'évaluer la dynamique thermique et mécanique des matériaux résultant d'une irradiation par un laser impulsionnel. L'application du modèle permet de discuter les conditions d'endommagement et d'éjection des polluants dans les situations expérimentales.

3.1 Diffusion optique par de petites particules

En fonction de la taille des particules, différentes approches peuvent être utilisées pour décrire la répartition spatiale du champ électromagnétique autour des particules.

3.1.1 Les différentes descriptions de la diffusion

L'optique géométrique est l'approche la plus simple pour la compréhension du flux d'énergie autour d'une particule transparente. Cette description est utilisable pour des tailles de particules significativement supérieures à la longueur d'onde de travail ($R \gg \lambda_{las}$). Dans cette situation, la distribution d'intensité autour d'une particule peut être estimée par le tracé de rayons (voir fig. 3.1) en respectant les lois de Snell-Descartes et la conservation d'énergie. Pour une sphère d'indice de réfraction $1 < n < 2$, la particule joue le rôle de lentille aberrante qui focalise le faisceau incident sous la particule [2, 3] à une distance [61]

$$d = R \frac{2 - n}{2(n - 1)}. \quad (3.1)$$

Pour un indice n égal à 2, la focalisation est obtenue à la surface de la sphère. Cet indice permet donc d'obtenir une intensité maximale sur le substrat. Pour $n > 2$, le point de focalisation est situé à l'intérieur de la sphère.

Lorsque les centres diffuseurs sont de tailles très inférieures à la longueur d'onde ($R \ll \lambda_{las}$), les atomes ou molécules constituant l'élément diffusant se comportent

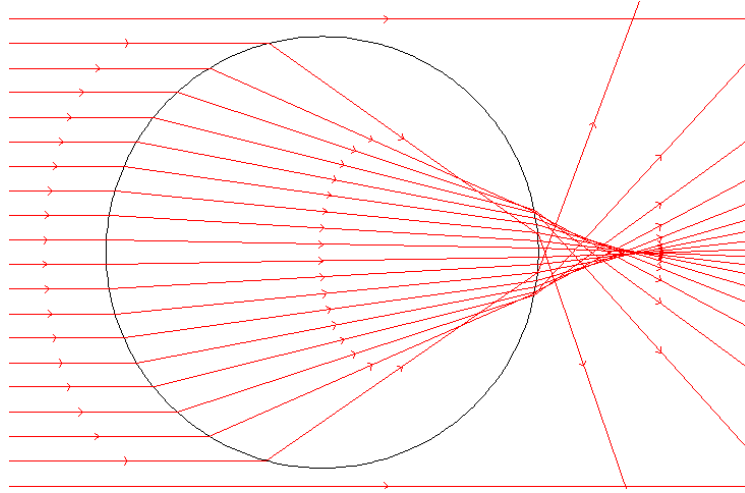


FIG. 3.1 – Tracé de rayons suivant les lois de l’optique géométrique pour une sphère d’indice $n = 1,5$ dans l’air ($n = 1$).

comme des dipôles qui oscillent sous l’effet de l’onde électromagnétique incidente. On parle alors de diffusion Rayleigh pour qualifier le rayonnement de ces dipôles. Dans les cas extrêmes, l’approximation dipolaire peut être réalisée. Elle consiste à assimiler le centre diffuseur à un dipôle de Hertz isolé qui rayonne une onde électromagnétique suivant les lois élémentaires de l’électromagnétisme. L’indicatrice de rayonnement classique du dipôle oscillant¹ est donnée sur la figure 3.7.

Dans cette étude sur les problématiques de nettoyage par laser, les particules considérées sont de tailles submicroniques et donc telles que $R \approx \lambda_{las}$. Comme l’indique la figure 3.2, le régime qui présente un intérêt se situe donc entre les deux descriptions précédemment évoquées. La taille des centres diffuseurs est suffisamment grande pour pouvoir les considérer comme homogènes avec un indice complexe $\tilde{n} = n + i\kappa$. Ils demeurent néanmoins trop petits pour entrer dans le domaine de validité de l’optique géométrique. La description précise du champ diffracté est alors accessible par la résolution des équations de Maxwell. On parle du régime de diffusion de Mie du nom de l’auteur de la première présentation en 1908 [62, 63] de la solution analytique du problème de la diffraction d’une onde plane par une sphère conductrice.

3.1.2 Théorie de Mie

La première étape pour décrire le nettoyage par laser consiste donc à évaluer la diffraction de l’onde incidente par un polluant situé sur la surface. En donnant analytiquement l’expression du champ diffusé par une sphère parfaite, la théorie de Mie est une base solide pour atteindre cet objectif.

¹En moyennant les solutions correspondantes aux deux états de polarisation linéaires, on obtient une intensité diffusée $I^{(d)} = \frac{1}{2}(I_{\parallel}^{(d)} + I_{\perp}^{(d)}) \propto \frac{1}{\lambda^4}(1 + \cos^2(\theta))$.

Diffusion Rayleigh		Diffusion de Mie	Optique Géométrique	
$\lambda / 100$	$\lambda / 10$	λ	10λ	100λ

FIG. 3.2 – Les différents régimes de diffusion et leurs domaines d'application.

3.1.2.1 Expression de la solution du champ diffusé

Considérant une onde plane et monochromatique incidente se propageant selon la direction z . Comme l'indique la figure 3.3, le champ électrique de l'onde est dirigé selon x alors que le champ magnétique suit l'axe y . En coordonnées cylindriques $\{r, \theta, \phi\}$ avec comme origine le centre de la sphère et en omettant la dépendance temporelle en $e^{-i\omega t}$, les composantes du champ incident normalisé s'écrivent :

$$\begin{aligned} E_r^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \sin \theta \cos \phi, & H_r^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \sin \theta \sin \phi, \\ E_\theta^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \cos \theta \cos \phi, & H_\theta^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \cos \theta \sin \phi, \\ E_\phi^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \sin \phi, & H_\phi^{(i)} &= e^{ik_0 r \cos \theta} \cos \phi. \end{aligned} \quad (3.2)$$

Le champ incident est alors décomposé en séries sous forme d'ondes sphériques. À partir de cette décomposition, la résolution des équations de Maxwell respectant les conditions aux limites de la sphère permet d'accéder à la solution du champ diffracté $\mathbf{E}^{(d)}$ en dehors de la sphère. Le champ total \mathbf{E} autour de la sphère est alors donné par :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}^{(i)} + \mathbf{E}^{(d)} \quad (3.3)$$

Les détails du calcul sont présentés de manière précise et rigoureuse dans l'article original de Mie [62, 63] ainsi que dans de nombreux ouvrages [64]. L'expression de chacune des composantes du champ électrique diffusé $\mathbf{E}^{(d)}$ est donnée par :

$$\begin{aligned} E_r^{(d)} &= \frac{\cos \phi}{(k_0 r)^2} \sum_{l=1}^{\infty} l(l+1) {}^e B_l \xi_l^{(1)}(k_0 r) P_l^{(1)}(\cos \theta), \\ E_\theta^{(d)} &= -\frac{\cos \phi}{k_0 r} \sum_{l=1}^{\infty} \left[{}^e B_l \xi_l^{(1)'}(k_0 r) P_l^{(1)'}(\cos \theta) \sin \theta - i {}^m B_l \xi_l^{(1)}(k_0 r) \frac{P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \right], \\ E_\phi^{(d)} &= -\frac{\sin \phi}{k_0 r} \sum_{l=1}^{\infty} \left[{}^e B_l \xi_l^{(1)'}(k_0 r) \frac{P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} - i {}^m B_l \xi_l^{(1)}(k_0 r) P_l^{(1)'}(\cos \theta) \sin \theta \right], \end{aligned}$$

où l'on note que la dépendance radiale est exprimée par les fonctions :

$$\xi_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi \rho}{2}} h_l^{(1)}(\rho), \quad \xi_l'(\rho) = \frac{\partial \xi_l(\rho)}{\partial \rho}, \quad (3.4)$$

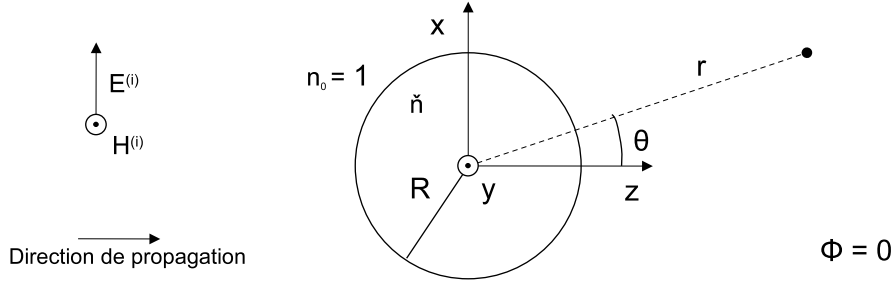


FIG. 3.3 – Notations géométriques : θ correspond à la dépendance angulaire dans le plan d'observation incliné d'un angle ϕ par rapport à la polarisation de l'onde incidente. La représentation est donnée pour $\phi = 0$ *i.e.* pour un plan d'observation parallèle à la polarisation incidente.

avec $h_l^{(1)}$ la fonction de Hankel (fonction de Bessel de troisième espèce), soit :

$$h_l^{(1)}(\rho) = H_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\rho) = J_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\rho) + iN_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\rho). \quad (3.5)$$

La dépendance angulaire apparaît via les polynômes de Legendre $P_n^{(m)}$. Les coefficients ${}^e B_l$ et ${}^m B_l$ dans l'équation 3.4 sont donnés par :

$${}^e B_l = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} a_l, \quad {}^m B_l = i^{l+1} \frac{2l+1}{l(l+1)} b_l, \quad (3.6)$$

où a_l et b_l s'expriment :

$$\begin{aligned} a_l &= \frac{\tilde{n}q\psi_l'(q)\psi_l(\tilde{n}q) - q\psi_l(q)\psi_l'(\tilde{n}q)}{\tilde{n}q\xi_l'(q)\psi_l(\tilde{n}q) - q\psi_l'(\tilde{n}q)\xi_l(q)}, \\ b_l &= \frac{\tilde{n}q\psi_l'(\tilde{n}q)\psi_l(q) - q\psi_l(\tilde{n}q)\psi_l'(q)}{\tilde{n}q\xi_l(q)\psi_l'(\tilde{n}q) - \tilde{n}q\psi_l(\tilde{n}q)\xi_l'(q)}, \end{aligned} \quad (3.7)$$

avec $q = k_0 R$ et ψ_l la fonction de Bessel, soit :

$$\psi_l(\rho) = \sqrt{\frac{\pi\rho}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}^{(1)}(\rho). \quad (3.8)$$

Ainsi, la taille de la particule intervient uniquement dans les coefficients 3.7 par l'intermédiaire du paramètre de taille (ou paramètre de Mie) $q = k_0 R = (2\pi/\lambda_{las})R$.

L'intensité I autour de la sphère est calculée par² :

$$I = \mathbf{E} \cdot \mathbf{E}^* = |\mathbf{E}|^2 \quad (3.9)$$

Dans la pratique, les sommes de l'expression de $\mathbf{E}^{(d)}$ (Eq. 3.4) sont arrêtées au terme $l_{max} = q + 4q^{\frac{1}{3}} + 1$ [65]. À partir de ce terme, la solution pour l'intensité a convergé

²En toute rigueur, l'intensité I est définie comme le flux du vecteur de Poynting selon z . Ces deux grandeurs sont équivalentes pour un champ transverse. C'est le cas de $\mathbf{E}^{(i)}$ mais pas de \mathbf{E} .

et reste stable.

Pour découpler l'effet de l'ajout d'une sphère par rapport à une irradiation homogène avec une intensité $I_0 = |\mathbf{E}^{(i)}|^2$, nous introduisons la grandeur $I^{(d)}$ que nous nommons l'intensité diffractée. Son expression est donnée par :

$$I^{(d)} = I - I_0 = SI_0 \quad (3.10)$$

où S est une fonction des coordonnées de l'espace qui donne la répartition de l'intensité autour de la particule. Dans les régions où $I \gg I_0$, c'est-à-dire $S \gg 1$, S correspond à une exaltation et l'approximation suivante est possible :

$$I^{(d)} = SI_0 \cong I \cong |\mathbf{E}^{(d)}|^2 \quad (3.11)$$

Par l'utilisation de cette approximation, la figure 3.4 représente la solution en champ proche de l'intensité diffractée autour d'une sphère de silice ($n = 1,5$) de rayon 250 nm à la longueur d'onde $\lambda_{las} = 308$ nm ($q = 5,1$). On remarque que les particules plus petites que λ_{las} ont également un fort pouvoir de focalisation. Une intensité diffusée 28 fois supérieure à l'intensité incidente est déposée sur une zone de dimension inférieure à λ_{las} . Pour cette situation, l'approximation est donc valide dans la région du contact entre la particule et la surface. En dehors de cette région, l'intensité représentée est à prendre avec précaution³. Ces propriétés de focalisation (sub longueur d'onde) présentent un grand intérêt dans différents domaines tels que la microscopie de champ proche optique et la nanostructuration de surfaces (voir chap. 7).

3.1.2.2 Résonances optiques

L'influence de la taille de la particule sur la répartition d'intensité lumineuse déposée sur la surface est montrée sur la figure 3.5. Le facteur d'exaltation $S = I_{max}/I_0$ et la largeur à mi-hauteur ($FWHM$) des tâches d'intensité correspondant au *fit* gaussien de $\frac{1}{2}(I_x + I_y)$ (voir Fig. 3.4) sont donnés sur la figure 3.6 en fonction de la taille de la particule. Ainsi, la densité d'énergie déposée sur le substrat peut excéder d'un à deux ordres de grandeur la densité d'énergie incidente sur des zones qui restent avec des dimensions inférieures à λ_{las} . La présence d'oscillations sur I_{max} en fonction de la taille de la particule est également observée. On parle de *résonances optiques* pour qualifier ce comportement.

La dissymétrie et la présence éventuelle de deux pics dans la répartition d'intensité présentée sur la figure 3.5 résultent de l'état de polarisation de l'onde incidente. Pour une irradiation avec un faisceau non polarisé, nous considérons que la répartition d'intensité consiste en un seul "point chaud" ayant la symétrie cylindrique et décrit par :

$$I(r) = \frac{1}{2}(I_x(r) + I_y(r)) \quad (3.12)$$

³En effet, l'intensité diffractée $|\mathbf{E}^{(d)}|^2$ n'a pas de réelle signification physique. En particulier, si on considère que $I \cong I_0 + |\mathbf{E}^{(d)}|^2$, la conservation de l'énergie n'est pas vérifiée.

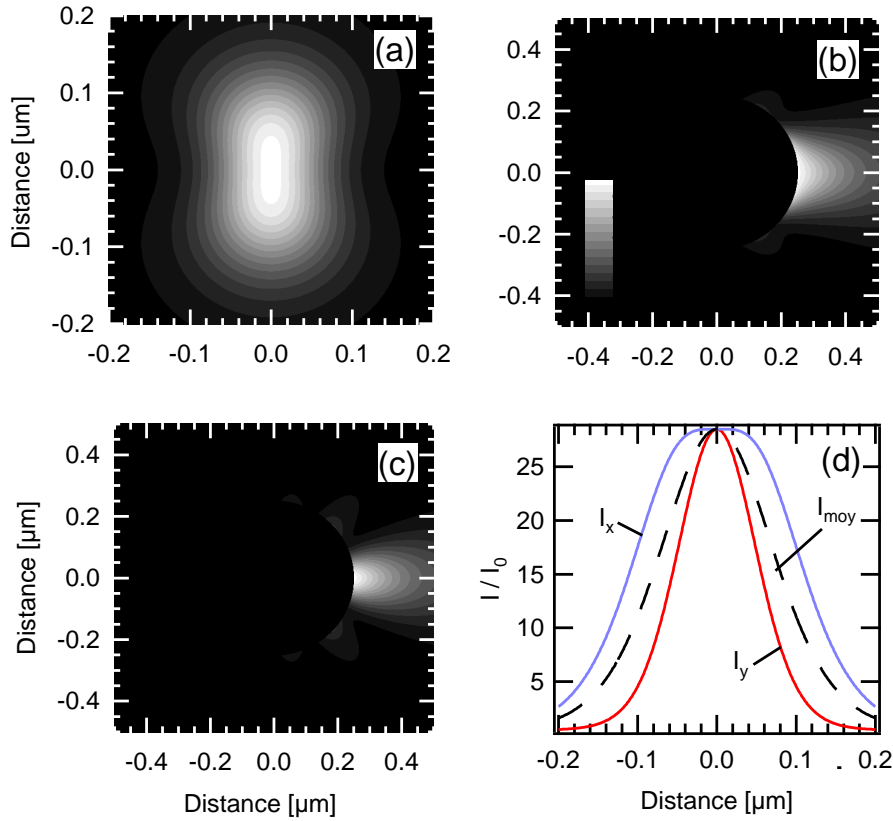


FIG. 3.4 – Distribution de l'intensité diffractée $|\mathbf{E}^{(d)}|^2$ autour d'une sphère de silice ($n = 1,5$) de rayon $R = 250$ nm et $\lambda_{las} = 308$ nm ($q = 5,1$). L'intensité est représentée dans le plan situé sous la particule (a), dans le plan donné par la direction de propagation et l'état de polarisation *i.e.* $\phi = 0^\circ$ (b) et dans le plan perpendiculaire à l'état de polarisation *i.e.* $\phi = 90^\circ$ (c). Les profils de l'intensité diffusée selon x et y sont reportés en (d) ainsi que le profil moyen correspondant au *fit* gaussien de $\frac{1}{2}(I_x + I_y)$.

où $I_{x,y}$ correspondent aux profils d'intensité selon x et y lors de l'irradiation avec un faisceau polarisé linéairement selon x (ou y). Avec cette définition, les résultats de la figure 3.6 correspondent directement aux caractéristiques du champ proche optique pour une irradiation non polarisée.

3.1.3 Les limites de la description de Mie

La description analytique qu'offre la théorie de Mie permet d'évaluer la distribution de l'énergie lumineuse au voisinage d'une sphère idéale. Elle reste néanmoins inadaptée et inapplicable aux nombreuses situations expérimentales correspondant à des géométries plus complexes. De plus, la présence d'une surface réfléchissante est en mesure de perturber significativement le résultat de la théorie de Mie qui ne tient pas compte de la diffusion des ondes successivement réfléchies par la surface.

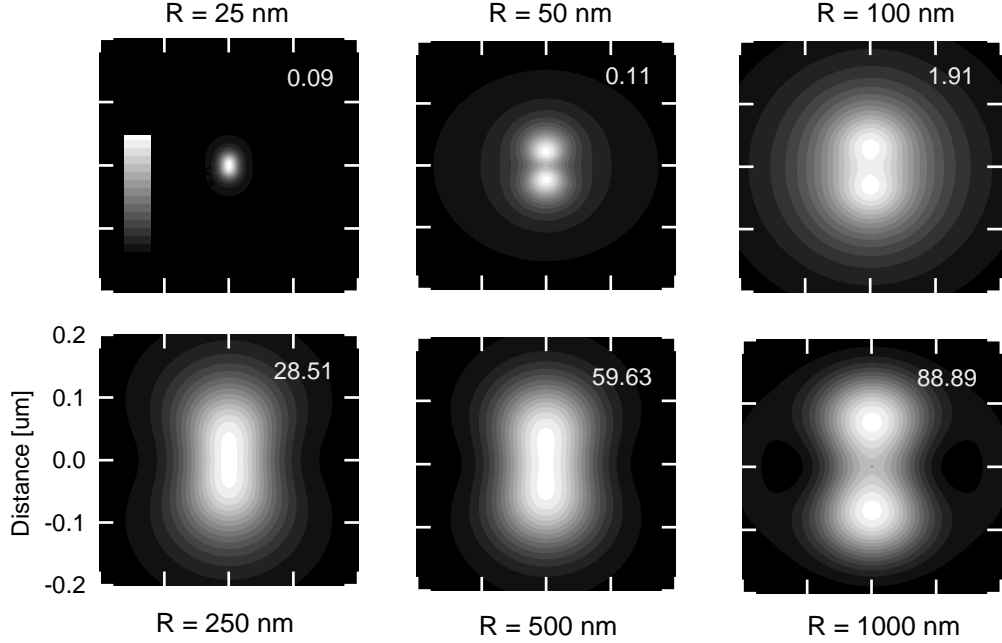


FIG. 3.5 – Répartition de l'intensité lumineuse $|\mathbf{E}^{(d)}|^2$ ($\lambda_{las} = 308$ nm) à la surface d'un substrat sous la particule pour différentes tailles de particules d'indice $n = 1, 5$. La palette de couleur (16 niveaux de gris) est ajustée sur le maximum de chaque image. Le facteur d'exaltation S du champ diffracté est donné pour chaque image.

3.1.3.1 Description qualitative de l'effet de la surface

La présence d'un substrat réfléchissant sous la particule peut influencer fortement la distribution d'intensité au voisinage de la particule. L'effet de la diffusion des réflexions du rayonnement peut être appréhendé de manière qualitative. Sous l'hypothèse d'une onde plane réfléchie⁴, l'intensité $I = S.I_0$ au niveau de la surface suit :

$$S \approx \frac{S_{\theta=0}}{1 - R_s.S_{\theta=\pi}} \quad (3.13)$$

où R_s est la réflectivité de la surface, $S_{\theta=0}$ correspond à la diffusion par la particule dans la direction de propagation et $S_{\theta=\pi}$ dans la direction inverse (rétro-diffusion). Comme l'indique les figures 3.5 et 3.6, la distribution d'intensité diffusée se développe dans la direction de propagation de l'onde incidente lorsque R (ou q) augmente. L'exaltation d'intensité $S_{\theta=0}$ augmente donc rapidement avec le paramètre de taille. La figure 3.6 montre également que l'amplitude des résonances optiques est beaucoup plus grande (pour les valeurs de R élevées) par l'approximation 3.13 avec une valeur de R_s aussi faible que 5%. La présence de la surface a donc pour effet de provoquer une distribution plus intense (mais moins linéaire) au niveau de la surface et donc d'amplifier les effets 3D associés.

⁴En réalité, il s'agit plutôt d'une onde sphérique.

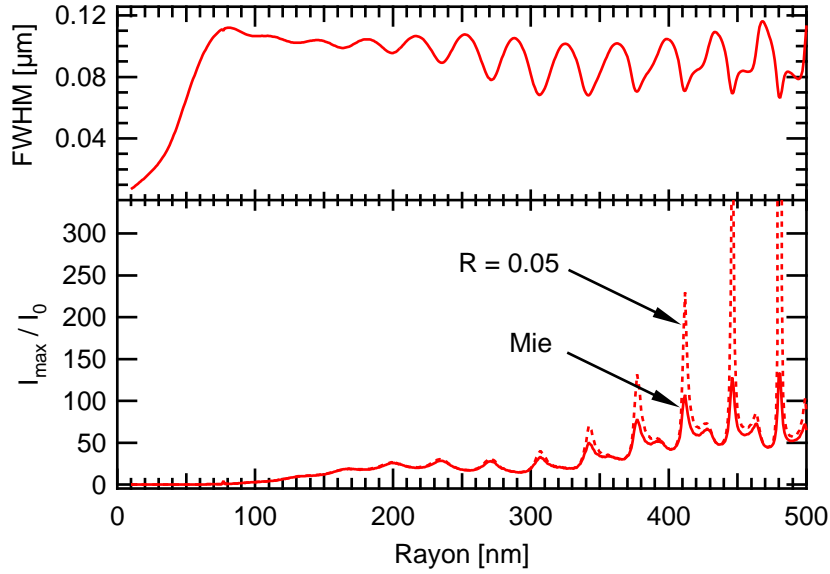


FIG. 3.6 – Valeur maximale et largeur à mi-hauteur ($FWHM$) de la sur-intensité $I = |\mathbf{E}^{(d)}|^2$ située sous une sphère d'indice $n = 1,5$ en fonction de la taille de la sphère pour $\lambda_{las} = 308$ nm. La présence d'une surface réfléchissante de réflectivité $R = 0.05$ située sous la particule amplifie les résonances optiques.

3.1.3.2 Méthodes de résolution du système complet

La description analytique du problème de la diffraction d'une particule sphérique sur surface réfléchissante est particulièrement complexe. Bobbert et Vlieger réalisèrent en 1986 [66] une description précise de ce problème en intégrant la réflexion d'ondes sphériques dans la description analytique de Mie. Luk'yanchuck *et al.* utilisèrent cette solution en 2000 pour son application à l'enlèvement par laser de sphères de SiO_2 sur une surface de Si [67].

Les résolutions analytiques du problème restent néanmoins très difficilement généralisables à des géométries plus complexe. Pour ces situations, il faut se tourner vers des méthodes numériques plus systématiques. Une solution consiste à résoudre numériquement les équations de Maxwell par un calcul en éléments finis [68]. Cette méthode présente l'avantage d'être applicable à des systèmes particules-substrats avec des géométries très différentes. Cependant, sa mise en oeuvre est complexe. Elle nécessite des temps de calculs et des capacités informatiques importantes. Ces contraintes la rendent souvent inadaptée aux nombreuses situations expérimentales possibles.

Parmi les modélisations de ce problème, on peut également citer les méthodes semi-analytiques MMP (*Multiple MultiPole method*) applicables à des situations complexes avec des temps de calcul plus faibles. Elles consistent à calculer la réponse dipolaire des matériaux à l'excitation laser. Une application de cette méthode

à l'enlèvement de particule de polystyrène (PS) sur Si a été présentée par Münzer *et al.* [69].

3.1.4 Diffusion en champ lointain : application à la détection de particules

La compréhension des mécanismes de diffusion en champ lointain peut être utile à des fins de caractérisation. Nous présentons donc les bases théoriques de ce régime avant de décrire les systèmes de détection basés sur cette approche.

3.1.4.1 Comportement en champ lointain

Pour les grandes distances d'observation ($r \gg \lambda_{las}$), les approximations asymptotiques suivantes sont possibles [64] :

$$\xi_l^{(1)}(k_0 r) \approx (-i)^{l+1} \exp(ik_0 r), \quad \xi_l^{(1)'}(k_0 r) \approx (-i)^l \exp(ik_0 r). \quad (3.14)$$

En accord avec la notion de champ lointain, le champ diffracté s'écrit alors comme la somme d'ondes sphériques propagatives. L'intensité diffractée correspondant au carré du champ diffracté (Eq. 3.4) a alors une dépendance angulaire satisfaisant les équations :

$$I_{\parallel}^{(d)}(\theta) = \frac{1}{(k_0 r)^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left[{}^e B_l P_l^{(1)'}(\cos \theta) \sin \theta - {}^m B_l \frac{P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} \right] \right|^2, \quad (3.15)$$

$$I_{\perp}^{(d)}(\theta) = \frac{1}{(k_0 r)^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (-i)^l \left[{}^e B_l \frac{P_l^{(1)}(\cos \theta)}{\sin \theta} - {}^m B_l P_l^{(1)'}(\cos \theta) \sin \theta \right] \right|^2, \quad (3.16)$$

où $I_{\parallel}^{(d)}$ correspond à l'expression de l'intensité pour un état de polarisation parallèle au plan d'observation ($\phi = 0^\circ$) et $I_{\perp}^{(d)}$ à celle pour un état de polarisation perpendiculaire au plan d'observation ($\phi = 90^\circ$). La figure 3.7 donne la dépendance angulaire de l'intensité diffusée pour différentes tailles de particules sphériques. L'indicatrice de diffusion est donnée en unité arbitraire. La dépendance par rapport à la distance d'observation est ignorée en imposant $1/k_0^2 r = 1$.

Pour des tailles de particules très petites ($R \ll \lambda_{las}$), le diagramme polaire est symétrique par rapport au plan perpendiculaire à la direction de propagation. La solution de Mie est alors en accord avec l'approximation dipolaire réalisée dans le régime de Rayleigh. Le maximum d'intensité est observé dans le plan perpendiculaire au dipôle oscillant (*i.e.* à la polarisation incidente). Lorsque la taille de la particule augmente, la symétrie est rompue et la majeure partie de la lumière diffusée est observée dans le demi-espace correspondant à la direction de propagation de l'onde incidente. Pour des tailles encore plus élevées, toute la lumière diffusée se retrouve à proximité de la direction de propagation ($\theta \approx 0$).

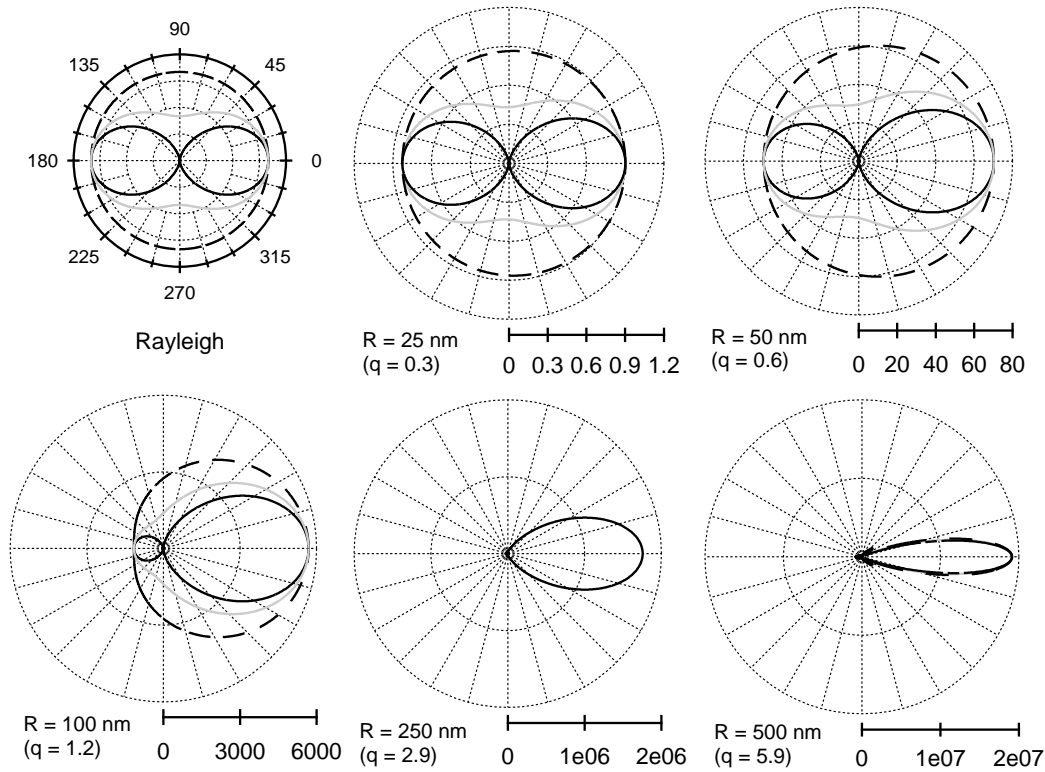


FIG. 3.7 – Indicatrice de diffusion en fonction de la taille des sphères de silice ($n=1,5$) pour une longueur d’onde d’irradiation $\lambda_{las} = 532$ nm. Les résultats pour des polarisations incidentes \parallel (noir continu) et \perp (noir pointillé) sont représentés ainsi que la moyenne des deux solutions qui correspond à un faisceau excitateur non-polarisé (gris).

3.1.4.2 Systèmes de détection

La diffusion est donc à la base de nombreux systèmes voués à la détection et la caractérisation de particules dans l’air [70, 71] et sur des surfaces [72]. En effet, l’indicatrice du rayonnement diffusé informe sur la taille et la composition des particules traversant un faisceau sonde. De plus, la solution de Mie (eq. 3.15) s’applique à la diffraction d’un grand nombre de particules. Selon l’hypothèse que les particules sont séparées par des distances très grandes devant la longueur d’onde, il n’y a pas de relation de cohérence (spatiale) entre les centres diffuseurs. L’énergie totale diffusée est alors égale à l’énergie diffusée par une particule multipliée par le nombre total de centres diffuseurs.

Les systèmes de caractérisation de surface par diffusion laser, appelés *surfscans* sont les principaux matériels utilisés pour la détection de particules et défauts sur les tranches de microélectronique. Ces systèmes sont utilisés dans les travaux sur le nettoyage laser pour déterminer l’efficacité du procédé [18, 20, 73]. La détection à la surface des plaques est réalisée par le balayage d’un faisceau laser sous deux angles

d'incidences : une incidence normale et une incidence oblique de manière à pouvoir discriminer les particules des défauts de surface et des films minces. La détection de la lumière diffusée est alors réalisée à l'aide de photomultiplicateurs pour connaître avec précision la quantité et la position des défauts présents sur la tranche. L'étalonnage de ces systèmes est réalisé à l'aide de sphères de polystyrène calibrées avec une grande précision. Les systèmes les plus performants basés sur ce principe permettent de détecter des particules de l'ordre de 50 nm [6].

Dans notre étude, nous utilisons cette approche pour sonder les particules éjectées (chap. 6) pendant les expériences de nettoyage laser. L'objectif étant de caractériser la dynamique de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm, les résultats présentés par la figure 3.7 permettront d'optimiser la sensibilité du système. En effet, la diffusion des particules à $\lambda_{las} = 532$ nm est optimisée pour un angle d'observation $\theta < 30^\circ$ et un état de polarisation perpendiculaire au plan d'observation (plan dans lequel est défini l'angle d'observation).

3.2 Réponse thermique et mécanique des matériaux

Lors de l'irradiation d'un matériau par une impulsion laser nanoseconde, l'énergie lumineuse déposée se retrouve quasi-instantanément, à l'échelle de la durée d'impulsion, sous forme thermique. On parle alors de régime d'interaction purement thermique. Cette partie présente donc un modèle théorique permettant d'évaluer la réponse thermique et mécanique des matériaux pour les situations de nettoyage particulaire par laser.

3.2.1 Absorption d'un faisceau laser en régime nanoseconde

Lors de l'irradiation laser d'un matériau, une partie de l'énergie lumineuse est absorbée tandis que l'autre est réfléchi. Dans le cas d'un matériau homogène, la distribution de l'intensité lumineuse dans le substrat suit alors la loi de Beer-Lambert :

$$I(z) = I_{abs} \exp(-\alpha z) = (1 - R_s)I(0) \exp(-\alpha z), \quad (3.17)$$

où I_{abs} est l'intensité absorbée, α est le coefficient d'absorption et R_s la réflectivité du matériau. Dans ce modèle simple, on ne tiendra pas compte de la variation de ces paramètres pendant la durée de l'irradiation.

Cette énergie est alors absorbée par les électrons du matériau. Ces derniers la communiquent ensuite au réseau par des processus collisionnels. Le temps caractéristique du transfert ne dépasse pas la centaine de picosecondes pour la plupart des matériaux. En régime nanoseconde, les durées de relaxation électron-phonon étant courtes devant la durée d'impulsion ($\tau_{e-ph} \ll \tau_{las}$), l'énergie lumineuse absorbée peut donc être considérée comme une source de chaleur instantanée au sein du matériau.

En première approximation, durant l'impulsion, le matériau est soumis à une source de chaleur dans une couche superficielle d'épaisseur donnée par la longueur de pénétration optique $\delta_{opt} = \alpha^{-1}$ (voir annexe B). Dans le domaine de l'ultraviolet (UV), la longueur de pénétration optique δ_{opt} est de l'ordre de 10 nm pour les substrats étudiés.

3.2.2 Résolution de l'équation de la chaleur

Pour un profil de faisceau à dépendance uniquement radiale, la source de chaleur et donc la résolution du problème de diffusion de la chaleur, dans un substrat de grandes dimensions radiales par rapport à la taille du faisceau, est à symétrie cylindrique. La répartition spatiale de la température dans les matériaux en fonction du temps s'obtient par la résolution de l'équation de la chaleur :

$$\rho(T)C(T)\frac{\partial T}{\partial t} = G(z, r, t) + \Delta[\kappa(T)T(z, r, t)], \quad (3.18)$$

où T est la température, z la profondeur dans le matériaux et r la dépendance radiale par rapport au centre du faisceau. $\rho(T)$, $C(T)$ et $\kappa(T)$ sont respectivement la densité, la chaleur spécifique et la diffusivité thermique du substrat.

Le terme source dans l'équation $G(z, r, t)$ représente le flux laser absorbé par unité de temps et de volume dans le matériau. D'après l'équation 3.19, son expression est donnée par :

$$G(z, r, t) = -(1 - R_s)I(0, r, t)\frac{\partial \exp(-\alpha z)}{\partial z}. \quad (3.19)$$

Dans cette étude, l'équation de la chaleur est supposée linéaire (*i.e.* avec les constantes indépendantes de la température). De plus, le substrat irradié est considéré comme semi-infini et placé dans le vide. Par conséquent, les pertes par radiation et convection sont négligées à la surface du matériau.

La résolution de l'équation de la chaleur est réalisée par un calcul numérique en éléments finis. La méthode utilisée est basée sur la dérivation implicite alternée (méthode de type ADI). La description détaillée de l'approche utilisée dans cette étude est présentée dans l'annexe A. Dans ce contexte, la résolution pour une irradiation homogène ($I(r, z, t) = I_0$) correspond à un cas particulier de la résolution générale de l'équation 3.18.

Dans la pratique, l'équation est résolue numériquement pour le cas de l'irradiation homogène. La répartition en température $T_{1D}(z, t)$ correspondant à l'effet de l'irradiation sans particule est ainsi obtenu⁵. Ensuite, la distribution en température $T_{3D}(z, r, t)$ qui correspond à l'effet de la particule est calculée. L'équation 3.18 est

⁵Si la longueur de diffusion thermique $l_{th} = \sqrt{\chi\tau}$ est largement supérieure au rayon R de la particule, on a donc l'effet de l'irradiation autour de la particule.

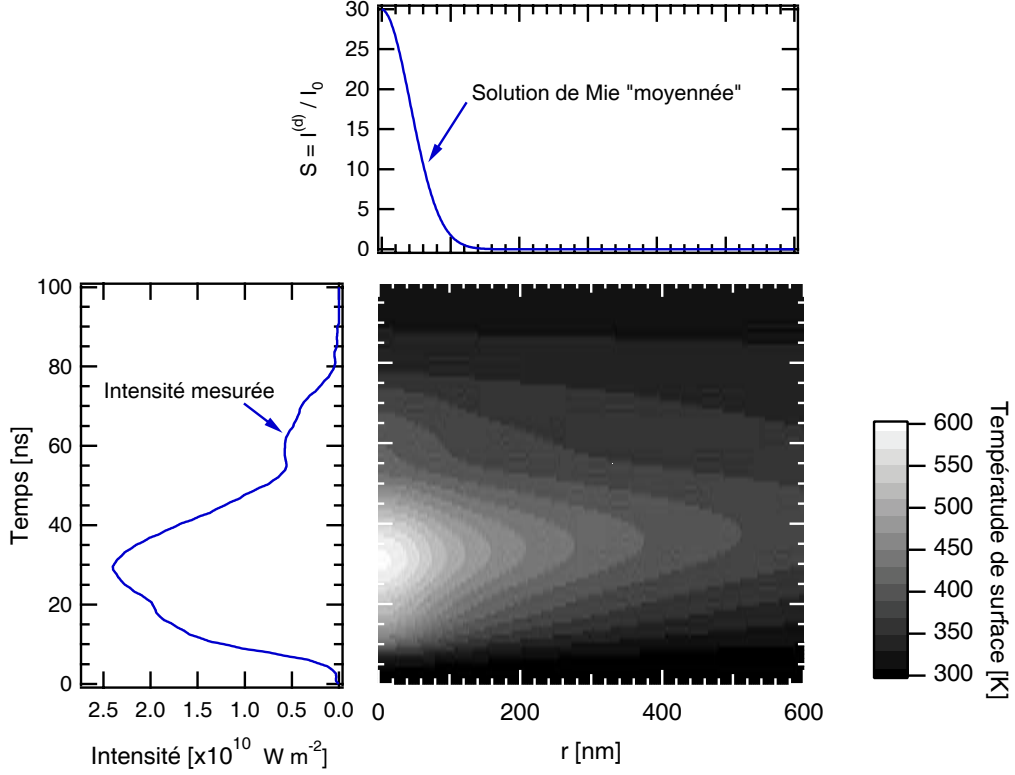


FIG. 3.8 – Température de surface de Si pour une répartition gaussienne d'intensité (de taille inférieure à 100 nm). La forme temporelle de l'impulsion est celle mesurée pour le laser XeCl. La fluence laser appliquée est de $F_{las} = 100 \text{ mJ cm}^{-2}$ (avant focalisation par la particule). Le profil spatial du faisceau correspond à la solution de Mie "moyennée" pour une particule de SiO_2 de rayon $R = 250 \text{ nm}$.

résolue pour une irradiation correspondant à l'intensité diffractée $|\mathbf{E}^{(d)}|^2$ par la présence de la particule. En général, la solution de la théorie de Mie est utilisée (voir 3.1.2). Alors, la solution globale du problème est prise égale à la somme des deux distributions résolues en temps et en espace⁶, soit :

$$T(r, z, t) = T_{1D}(z, t) + T_{3D}(z, r, t). \quad (3.20)$$

La figure 3.8 présente la température de surface correspondant au terme 3D lorsqu'un substrat de Si est irradié par une impulsion laser XeCl ($\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 50 \text{ ns}$) avec une fluence $F_{las} = 100 \text{ mJ cm}^{-2}$. La source laser est décrite dans le chapitre suivant. Le calcul est réalisé pour le cas d'une sphère de SiO_2 ($n = 1,5$) déposée sur la surface (en $r = 0$). Le profil spatial du faisceau utilisé correspond donc à la solution de Mie "moyennée" pour cette particule (voir 3.1.2). Il s'agit d'une répartition d'intensité gaussienne de largeur à mi-hauteur d'environ 60 nm avec un

⁶Rappel : Une solution plus rigoureuse du problème est donnée par la résolution de l'équation de la chaleur pour une irradiation avec le profil d'intensité $I = |\mathbf{E}^{(i)} + \mathbf{E}^{(d)}|^2$. L'approximation utilisée (eq. 3.11) est utile pour découpler l'effet de l'irradiation homogène et de l'exaltation engendrée par la particule.

maximum $I_{max} \cong 30 \times I_0$. On constate que pendant l'irradiation, un fort gradient thermique s'exerce radialement sur la surface. Par conséquent, la température obtenue localement dans la région de la particule est très différente de celle atteinte sur l'ensemble de la surface. Le maximum de température est atteint au bout de 30 ns c'est-à-dire environ à la fin du sommet de l'impulsion. Après ce délai, la température baisse malgré l'apport de l'énergie par la queue de l'impulsion. Le processus de diffusion de l'énergie dans le matériau devient prédominant. La figure 3.9 montre les termes 3D et 1D de la température située exactement sous la particule ($r = z = 0$). On constate que la forme temporelle de $T_{3D}(t)$ est similaire à la forme de l'impulsion $I(t)$. Le terme $T_{1D}(t)$ atteint un maximum plus faible et plus tard que $T_{3D}(t)$. De plus la température de surface se dissipe très lentement. En effet, dans une approche 1D seule la diffusion thermique selon z peut expliquer la baisse de température de surface.

L'intensité diffractée est donc le terme dominant à l'origine de la température de surface dans la zone située au voisinage de la particule. La présence de la particule s'accompagne également d'une dynamique thermique plus importante (durée de l'impulsion $T(t)$ plus faible) qu'une irradiation homogène (sans particule). En effet, la forte focalisation sous la particule permet un apport brusque d'énergie et la diffusion radiale aide à sa dissipation rapide.

3.2.3 Expansion thermique des matériaux : équation de thermo-élasticité

À partir de la solution de l'équation de la chaleur $T = T(r, z, t)$ l'expansion thermique des matériaux peut également être calculée. La position de la surface $z_s(t)$ est donnée par la composante sur z du vecteur déplacement $\mathbf{u} = \mathbf{u}(r, z, t)$ à $z = 0$. Le vecteur \mathbf{u} est solution de l'équation de thermo-élasticité [74] :

$$\rho_s \frac{d^2 \mathbf{u}}{dt^2} = \frac{E_s}{2(1 + \sigma_s)} \Delta \mathbf{u} + \frac{E_s}{2(1 + \sigma_s)(1 - 2\sigma_s)} \mathbf{grad} (\mathbf{div} \mathbf{u}) - \frac{\alpha_s E_s}{1 - 2\sigma_s} \mathbf{grad} T, \quad (3.21)$$

où α_s , σ_s et E_s sont respectivement le coefficient d'expansion thermique linéaire, le coefficient de Poisson et le module de Young du substrat irradié.

Dans le cas d'une approche purement unidimensionnelle où $T(r, z, t) = T(z, t)$, le déplacement unilatéral de la surface satisfait la relation :

$$z_s(t) = \alpha_s \int_0^\infty (T(z, t) - T_0) dz, \quad (3.22)$$

où T_0 est la température initiale du substrat. Par conséquent, l'intégration de la solution de l'équation de la chaleur permet d'estimer directement l'expansion de la surface. À ce stade, nous notons que l'utilisation de l'approximation de l'expansion unilatérale dans le cas d'une irradiation inhomogène conduira à une surestimation

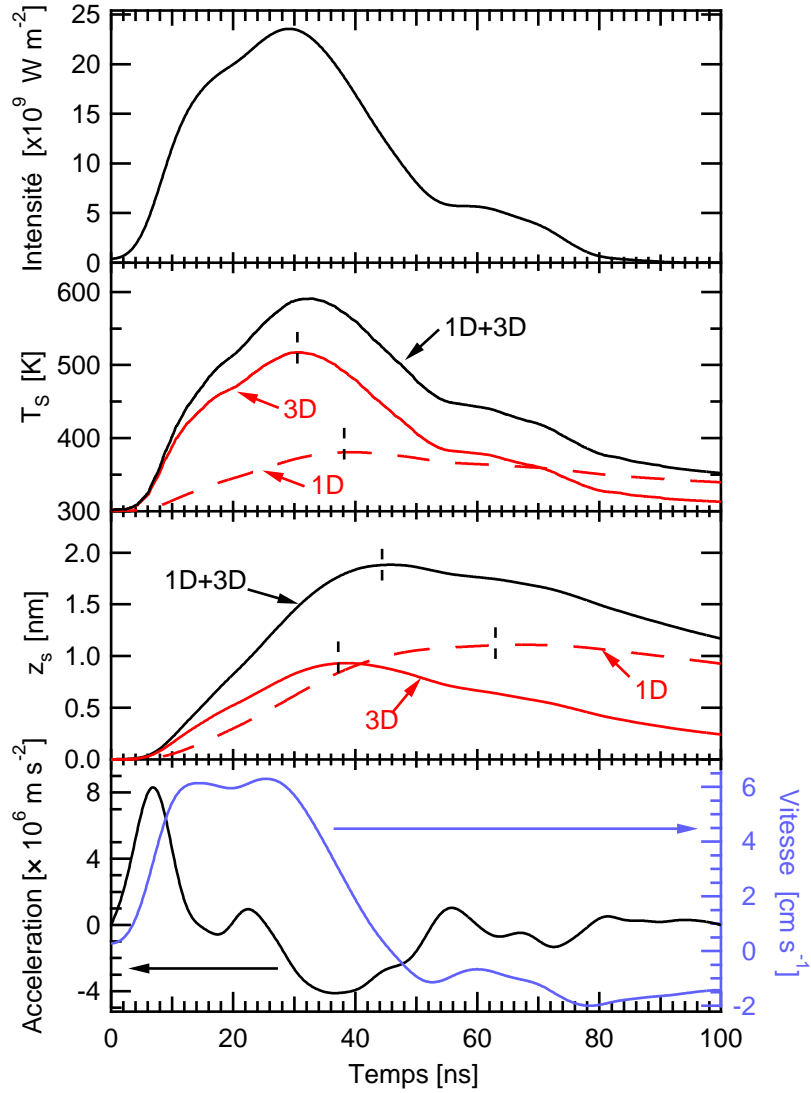


FIG. 3.9 – Évolution dynamique de la surface sous la particule ($z = r = 0$). Les calculs 1D et 3D correspondent à une irradiation homogène d'une particule de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm avec une fluence de 100 mJ cm^{-2} . La forme d'impulsion (graphe du haut) est celle mesurée sur la source XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm). Les températures, le déplacement z_s , la vitesse (1D+3D) et l'accélération (1D+3D) de la surface sont montrés en fonction du temps.

du déplacement réel de la surface.

La figure 3.10, présente le déplacement de la surface en fonction du temps obtenu par l'utilisation de l'expression de l'expansion unilatérale 3.22 à partir du résultat de l'équation de la chaleur présenté sur la figure 3.8. En raison de la présence du point chaud situé sous la particule, l'expansion est loin d'être uniforme. La figure 3.10.b montre que la surface s'élève dans une zone de taille micrométrique jusqu'à atteindre son maximum ($\cong 1$ nm) après environ 40 ns. Au delà, le retour de la surface coïncide avec une uniformisation de $z_s(r)$. Ce comportement témoigne du caractère dominant de la diffusion thermique radiale comme mécanisme de dissipation de l'énergie dans la région de la particule.

La figure 3.9 montre le déplacement de la surface sous la particule (en $r = 0$). En combinant les termes 1D et 3D, on observe que la surface subit un déplacement maximal d'environ 1,8 nm pendant l'impulsion. Les contributions 1D et 3D ont également des amplitudes de déplacement similaires. Cependant, ces expansions ne sont pas synchrones. La dynamique du terme 1D est beaucoup plus lente. Son maximum est atteint pour $t \cong 65$ ns alors qu'il est atteint pour $t \cong 40$ ns pour le terme 3D. Ce sont donc l'intensité diffractée et le point chaud situé sous la particule qui sont les contributeurs principaux à la dynamique d'expansion du substrat. Ils sont clairement à l'origine des valeurs de vitesses et accélérations atteintes par le substrat. On constate également que le profil temporel de la vitesse est similaire à celui de

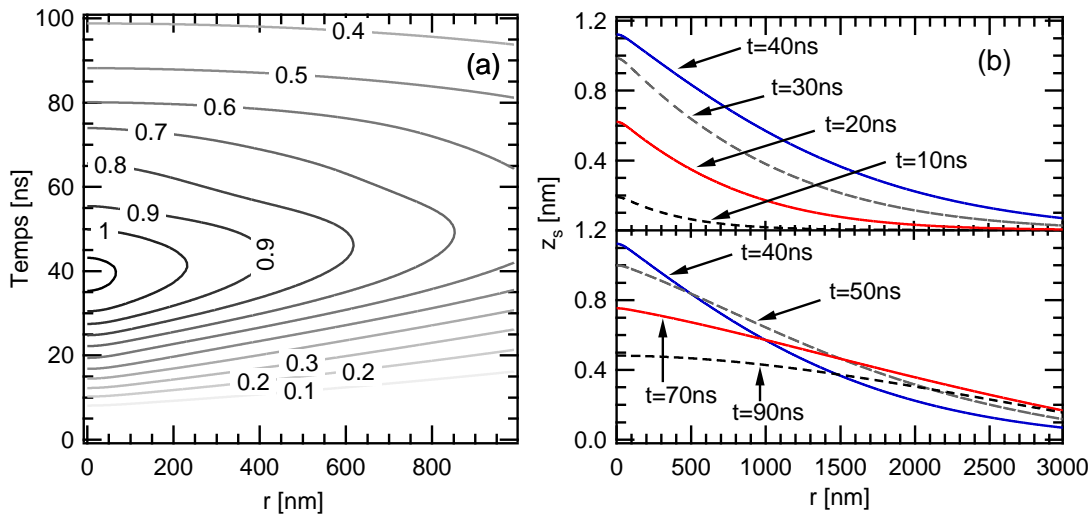


FIG. 3.10 – Déplacement de la surface en fonction du temps et de la distance radiale pour une irradiation identique à la figure 3.8. Le résultat est présenté sous la forme de lignes de niveaux (a) et pour différents retards (b) avant et après que le maximum d'amplitude de déplacement soit atteint ($t \cong 40$ ns). L'expansion thermique de la surface sur une zone de taille micrométrique puis le retour de la surface résultant de la diffusion radiale dans le matériau est décrit.

l'impulsion lumineuse avec un maximum d'environ 6 cm s^{-1} . L'accélération de la surface coïncidant avec la montée de l'impulsion laser atteint la valeur d'environ $8 \times 10^6 \text{ m s}^{-2}$. La décélération qui coïncide avec la descente de l'impulsion (et pas le retour de la surface!) a pour valeur maximale $a_s \cong -4 \times 10^6 \text{ m s}^{-2}$ dans la situation considérée.

La résolution numérique des équations de la chaleur et de thermo-élasticité pour le cas particulier d'une particule sphérique submicronique sur une surface de Si montre que l'intensité diffractée et le point chaud situé sous la particule concourent de manière importante dans les comportements thermiques et mécaniques du substrat. Cet aspect ne peut donc pas être négligé pour une description quantitative des mécanismes basés sur ces grandeurs.

3.2.4 Échauffement de la particule

L'échauffement de la particule dans la situation étudiée peut avoir deux origines : l'absorption directe de l'impulsion lumineuse ou le transfert thermique du substrat vers la particule. Pour les systèmes de petites dimensions, il est souvent utile de comparer leurs tailles avec la longueur de diffusion thermique. Pour cela, nous introduisons le nombre de Fourier F_0 (sans dimension) défini par :

$$F_0 = \frac{l_{th}}{d} \quad (3.23)$$

où $l_{th} \cong \sqrt{\chi \tau_{las}}$ est la longueur de diffusion thermique avec χ la diffusité thermique en $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ du matériau et τ_{las} est la durée d'impulsion. Comme d est la distance caractéristique du système, nous la prenons égale au rayon R de la particule dans notre contexte. Selon la valeur prise par F_0 , des simplifications sont possibles. En effet,

- Si $F_0 \gg 1$, la situation est équivalente à une élévation de la température uniforme dans toute la particule.
- Si $F_0 \ll 1$, la température dans le volume de la particule n'est pas homogénéisée par transfert thermique. La température s'élève principalement dans les régions où l'énergie est déposée.

Cette étude considère le cas de l'enlèvement de particules submicroniques ($R < 500 \text{ nm}$) par l'utilisation de lasers nanosecondes. Pour le cas de particules métalliques, la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de plusieurs microns avec une durée d'impulsion de 10 ns . Par conséquent, la première approximation ($F_0 \gg 1$) est valable. Durant l'irradiation laser, la particule subit une élévation de la température uniforme résultant à la fois de l'absorption de la particule et du contact thermique avec le substrat.

Pour les particules de PS et SiO_2 , la longueur de pénétration optique δ_{opt} dans l'UV (voir annexe B) est largement plus grande que la taille des particules considérées. Il est donc possible de les considérer comme transparente. La température des

particules ne peut donc pas excéder celle du substrat. Dans l'hypothèse d'un contact thermique idéal, l'expansion thermique $\Delta R(t)$ de la particule peut être évaluée par l'expression :

$$\Delta R(t) = \alpha_p R T_s(t) \quad (3.24)$$

où α_p est le coefficient d'expansion unilatéral du matériau de la particule et $T_s(t)$ est la température de la surface du substrat accessible par résolution de l'équation de la chaleur (voir 3.2.2). Cependant, comme la longueur de diffusion thermique est de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres pour ces matériaux, la température de la particule n'est pas uniforme ($F_0 \ll 1$). Seule la partie basse de la particule peut atteindre des températures proches de celle de la surface. Par conséquent, l'approximation 3.24 utilisée dans de nombreuses descriptions pour des situations similaires [3, 75, 76], surestime l'expansion réelle de la particule. En réalité, l'expansion de la particule est négligeable devant celle du substrat absorbant.

Pour des situations intermédiaires ($F_0 \approx 1$), l'approche de Arronte *et al.* [77] utilisée pour des particules métalliques de tailles supérieures au micromètre est la plus rigoureuse. Elle consiste en la résolution de l'équation de la chaleur sur la géométrie de la particule. La distribution exacte de la température à l'intérieur de la particule est ainsi calculée.

3.3 Mécanismes d'endommagement

Une des conséquences les plus immédiates d'une irradiation laser peut être l'endommagement des matériaux par des mécanismes de natures très différentes. Dans le domaine de l'interaction laser-matière en régime nanoseconde, les différents mécanismes possibles sont étroitement liés, mais en fonction de la nature du substrat, de la longueur d'onde et de la durée d'impulsion du laser, l'un d'eux peut devenir prédominant. L'irradiation avec des impulsions ultra-courtes peut conduire à des mécanismes spécifiques. Cette partie se propose donc de résumer l'ensemble des mécanismes d'endommagement laser possibles de manière à les appréhender dans les situations de nettoyage.

3.3.1 Endommagement d'origine thermique

La première raison pouvant conduire à la dégradation du matériau est l'élévation brusque de sa température à l'échelle de la durée d'impulsion.

3.3.1.1 Fusion et évaporation

Dans le régime nanoseconde, puisque la durée d'impulsion est nettement supérieure au temps de relaxation électron-phonon des matériaux, l'interaction est le plus souvent purement thermique. En effet, à l'échelle de temps de l'impulsion, l'énergie

lumineuse est instantanément convertie en énergie thermique (voir 3.2.1). La taille du volume affecté thermiquement est alors défini par la longueur de diffusion thermique l_{th} . Il faut garder à l'esprit que la notion d'endommagement est liée à l'application ultérieure du substrat. Il peut se caractériser par une modification de ses propriétés pour des fluences inférieures au seuil d'ablation. Par exemple, lorsque la température de fusion est atteinte, le matériau est susceptible d'être dégradé. Lorsque la température du volume chauffé devient supérieure à la température de vaporisation du matériau, le processus d'ablation est initié. Il se caractérise par la formation d'un plasma composé par des électrons et des espèces neutres et ionisées issues du substrat irradié et du gaz ambiant. Ce plasma se propage perpendiculairement à la surface du matériau.

3.3.1.2 Ruptures mécaniques

Pour les faibles fluences, la température atteinte à la surface n'est pas suffisante pour provoquer la fusion ou l'évaporation du matériau. Cependant, elle induit une expansion brusque des volumes chauffés et la propagation d'ondes de choc dans le matériau. Des mécanismes de ruptures mécaniques sont alors susceptibles d'endommager le substrat. Par exemple, dans le contexte de la microélectronique, lorsque des produits structurés et fragiles sont irradiés par laser, des phénomènes de cassures et d'endommagements mécaniques sont susceptibles d'être observés. En pratique, ce sont souvent ces phénomènes qui limitent la fluence laser maximale tolérée par le substrat.

3.3.2 Dégradation d'origine photochimique

Les processus induits lors de l'irradiation d'une surface peuvent également être d'origine photochimique lorsque l'énergie des photons $E_{ph} = hc/\lambda_{las}$ est supérieure aux énergies de liaisons E_{dis} des composés irradiés. Par conséquent, même si la température atteinte par le matériau est très faible, il peut subir une dégradation photochimique dans une épaisseur de matériau donnée par δ_{opt} . En particulier, les photons très énergétiques des lasers à excimères (4 à 8 eV) sont capables de dégrader photochimiquement des matériaux tels que les polymères. Le plus souvent, la combinaison des effets thermique et photochimique dans l'ablation se manifeste par l'explosion du matériau sous forme de fragments [78].

3.3.3 Le cas particulier du régime femtoseconde

Souvent qualifié abusivement de régime "athermique", le régime attribué aux impulsions ultra-courtes (fs ou ps) correspond au cas où la durée d'impulsion est nettement inférieure au processus de relaxation électron-phonon ($\tau_{las} \ll \tau_{e-ph}$). Ainsi toute l'énergie lumineuse est transférée aux électrons avant qu'elle puisse se retrouver sous forme thermique dans le matériau. Les processus électroniques sont favorisés au détriment des processus thermiques. Les mécanismes d'endommagement et d'ablation peuvent ainsi être réalisés sans zone affectée thermiquement (ZAT) significative.

Parmi, les descriptions théoriques de l'ablation dans ce régime, on trouve les modèles d'explosion coulombienne [79], électrostatique [80] ou de phase [81]. L'absence de ZAT significative et les fluences seuil d'endommagement plus faibles associées à la technique d'ablation femtoseconde rendent cette approche particulièrement adaptée aux procédés lasers de précision tels que le micro- ou nano-usinage [82].

3.4 Mécanismes d'enlèvement de particules

À ce stade, nous introduisons l'ensemble des mécanismes d'éjection de particules par laser proposés jusqu'à aujourd'hui. Parmi ces mécanismes, l'intérêt le plus fort est porté sur les voies non-destructives. En effet, ces dernières présentent l'avantage d'être moins dépendantes de la nature des polluants.

3.4.1 Ablation sélective des particules

Lorsqu'il est possible de trouver des paramètres d'irradiation (λ_{las} , τ_{las}) qui s'accompagnent de seuils d'endommagement plus faibles pour le polluant que pour le substrat, la méthode de nettoyage la plus facile à appréhender consiste en l'ablation du polluant. La figure 3.11.a illustre ce procédé. La recherche des points de fonctionnement du procédé conduit alors à la détermination de la gamme de fluence F_{las} satisfaisant la relation :

$$F_{end}^{(p)} < F_{las} < F_{end}^{(s)}, \quad (3.25)$$

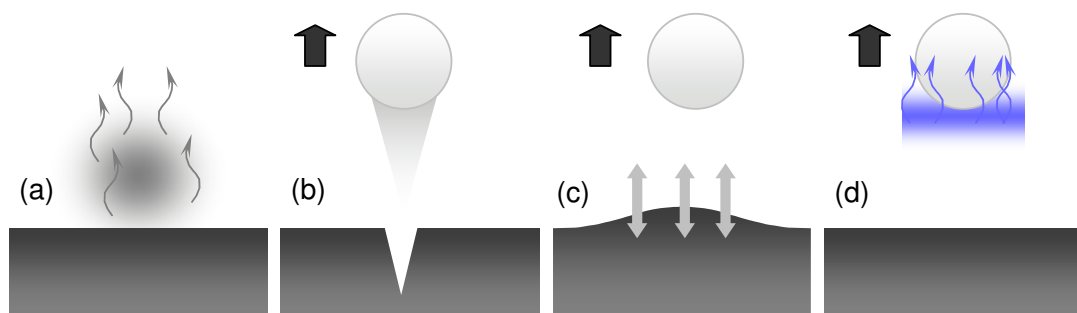


FIG. 3.11 – Schémas des différents mécanismes possibles provoquant l'enlèvement de particules par laser. Dans les situations (a) et (b), l'enlèvement résulte de l'ablation de la particule ou du substrat. L'ablation du substrat peut être localisée grâce aux phénomènes d'exaltation d'intensité présents sous les particules. Les deux autres mécanismes présentés sont non-destructifs. L'un consiste à éjecter la particule par expansion thermique des matériaux (c). L'autre résulte de l'ablation d'une humidité piégée au voisinage de la particule (d).

où $F_{end}^{(s,p)}$ correspondent aux fluences d'endommagement des matériaux constituant le substrat (s) et les particules (p). Avec des impulsions nanosecondes, les processus d'ablation envisageables sont clairement de type thermique ou photochimique. Cette voie d'enlèvement est directement dépendante des matériaux mis en jeux. Elle est donc difficilement généralisable à l'ensemble des situations expérimentales. Cette remarque motive l'étude d'autres procédés d'enlèvement.

3.4.2 Ablation locale du substrat

Les phénomènes d'exaltation d'intensité qui sont susceptibles d'intervenir sous les particules de tailles submicroniques conduisent le substrat à des températures élevées sur des zones aux dimensions extrêmement faibles (fig. 3.8). Par conséquent, pour une irradiation laser de la surface polluée avec une fluence F_{las} inférieure au seuil d'endommagement du substrat (approche unidimensionnelle), il est néanmoins possible d'atteindre les conditions d'ablation au voisinage des particules. Comme le montre la figure 3.11.b, l'irradiation peut s'accompagner d'une ablation localisée de la surface et de la formation d'un plasma. La particule est alors éjectée par transfert de quantité de mouvement des espèces ablatées. Bien que les endommagements locaux du substrat puissent être de tailles nanométriques, ce type de mécanisme ne peut pas satisfaire les exigences de la microélectronique.

3.4.3 Enlèvement par effet mécanique

La méthode la plus sommaire pour enlever des particules consiste en l'agitation des matériaux. Pour des particules de tailles submicroniques avec des forces d'adhésion de l'ordre du μN et des masses de particules de l'ordre de 10^{-16} kg, une accélération de l'ordre de 10^7g est alors nécessaire pour détacher la particule du substrat. Il n'existe donc aucune possibilité d'éjecter de telles particules par une agitation conventionnelle (manuelle, mécanique ou acoustique).

Pour atteindre de telles accélérations, l'idée consiste à utiliser l'expansion thermique brusque du substrat résultant d'une irradiation laser (voir fig. 3.11.c). En effet, l'accélération accessible avec une impulsion laser de durée τ est de l'ordre de $a_{max} = (\Delta z)_{max}/\tau^2$ avec $(\Delta z)_{max}$ l'amplitude maximale du déplacement de la surface. Avec $\tau_{las} = 10$ ns, une expansion $(\Delta z)_{max}$ d'environ 10 nm doit donc permettre l'éjection des particules. Ces valeurs dépassent de près d'un ordre de grandeur celles calculées dans la partie 3.2.3 pour une fluence modérée. Cette méthode semble donc assez difficilement envisageable pour l'enlèvement de particules submicroniques avant l'endommagement de la surface.

Cependant, la description de l'enlèvement par effet mécanique est la base de la plupart des publications sur le sujet depuis plus de 15 ans. Pour une meilleure adéquation entre les seuils théoriques et expérimentaux, les modèles les plus récents incluent une contribution liée à la réponse élastique de la particule dans l'effet méca-

nique exercé [1, 3]. À ce jour, il n'existe pas encore de démonstration expérimentale claire de ce mécanisme.

3.4.4 Évaporation explosive de l'humidité résiduelle

Une autre possibilité pour éjecter les particules consiste en l'ablation d'un milieu "tampon" entraînant les particules avec lui. Comme il a été évoqué dans la partie 2.1.3, la formation d'un ménisque d'eau à l'interface particule-surface peut se réaliser par piégeage de l'humidité présente dans l'air ambiant. Par conséquent, sans dépôt d'une substance "tampon" comme pour le SLC (voir 1.5.2.2), il est possible que l'évaporation explosive de cette humidité, résultant de l'élévation brusque de la température du substrat lors de l'irradiation, entraîne les particules. La figure 3.11.d illustre ce mécanisme d'éjection. Selon cette hypothèse, le procédé considéré comme "sec" et en réalité analogue au procédé laser humide. Cependant, contrairement au SLC, l'eau est présente uniquement là où elle est utile. Cette propriété limite donc les risques associés à l'utilisation d'un liquide (voir 1.4.2).

3.4.5 Synthèse

La figure 3.11 résume donc les principaux mécanismes d'enlèvement de particules par laser proposés jusqu'à ce jour. Seul ces mécanismes sont discutés dans ce manuscrit. En effet, les autres forces telles que les forces optiques, de thermophorèses ou électrostatiques résultant d'une irradiation laser restent plusieurs ordres de grandeur plus faibles que les forces d'adhésion s'exerçant sur des particules submicroniques [83].

L'identification claire des mécanismes d'enlèvement dans les situations expérimentales est difficile à réaliser. En particulier, les nombreuses études théoriques et expérimentales existantes n'ont pas permis de définir les domaines de validité des différents processus. En réalité, les travaux menés sur le sujet tendent à montrer que l'enlèvement résulte probablement de la combinaison de plusieurs mécanismes. Dans ce contexte, il est nécessaire de garder à l'esprit que d'autres processus inédits pourraient également contribuer à l'enlèvement. L'un des objectifs principaux de cette étude consiste à trouver une signature expérimentale des différents processus pour permettre de les identifier clairement dans les situations expérimentales.

Chapitre 4

Contexte expérimental et identification des paramètres déterminants

Sommaire

4.1	Dispositif expérimental	58
4.1.1	Le choix des lasers	58
4.1.2	Transport des faisceaux	60
4.2	Mesures de l'efficacité du procédé	60
4.2.1	Dispositif d'analyse des surfaces irradiées	60
4.2.2	Statistique d'enlèvement	61
4.3	Identification des paramètres déterminants	63
4.3.1	Les paramètres d'irradiation	63
4.3.2	Rôle des matériaux	65
4.4	Synthèse et orientations de l'étude	69

Sur ce thème :

D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte and M. Sentis, "Enlèvement de particules par laser impulsif",
J. Phys. IV, 127:145-149, 2005.

Ce chapitre présente le dispositif expérimental de base utilisé dans cette étude pour quantifier l'efficacité du procédé de nettoyage par laser. À partir de ce dispositif, une série d'expériences préliminaires permet d'identifier quels sont les paramètres clés influant sur l'enlèvement de particules. Ces résultats orientent directement l'étude fondamentale menée dans l'objectif d'une amélioration de la compréhension des mécanismes d'enlèvement de particules par laser impulsif.

4.1 Dispositif expérimental

Le contexte expérimental de l'étude oriente le choix des lasers à utiliser. En particulier, le traitement superficiel des matériaux de la microélectronique impose le domaine de longueur d'onde et le type de laser permettant une optimisation du procédé.

4.1.1 Le choix des lasers

La longueur d'onde. Le choix du type de laser se fait d'abord en fonction des matériaux à traiter et du procédé recherché. Pour les applications de surface telles que le nettoyage, un couplage efficace entre laser et la surface du matériau est préféré. Les produits de la microélectronique se caractérisent par des empilements de matériaux très différents. Ainsi, on a intérêt à réaliser l'interaction lumière-matière en surface et à ne pas laisser pénétrer l'irradiation lumineuse trop profondément dans le substrat. En effet, dans l'hypothèse où un nettoyage sans endommagement de la surface est possible, la présence de matériaux facilement endommageables en profondeur ne doit pas être un facteur limitant de l'utilisation du procédé. Pour notre étude fondamentale, on recherchera donc préférentiellement à travailler avec des longueurs d'ondes pour lesquelles le silicium présente une forte absorption, compte tenu des lasers disponibles. Selon ce critère, comme l'indique la figure 4.1, le domaine de longueurs d'ondes utile couvre l'UV et le visible. En particulier, dans le bleu et l'UV, la longueur de pénétration optique reste inférieure à 10 nm. Les lasers les mieux adaptés pour le traitement superficiel de matériaux se situent donc dans ce domaine.

La durée d'impulsion. Les méthodes d'enlèvement de particules par laser présentées sur la figure 3.11 sont toutes des procédés dynamiques basés sur un échauffement brusque des matériaux. Les lasers impulsifs sont donc des sources adaptées pour ces applications puisque l'énergie est déposée dans le matériau à l'échelle de temps de la durée d'impulsion. Cependant, les sources impulsives doivent être séparées en deux catégories : les lasers à impulsions nanosecondes et les lasers à impulsions ultra-courtes, dans le domaine de la femtoseconde (voire la picoseconde). Avec des impulsions ultra-brèves, l'énergie est transférée à la matière dans un temps court par rapport aux temps caractéristiques de thermalisation ou de diffusion thermique dans les matériaux. Par conséquent, les résultats de l'interaction peuvent être partiellement basés sur les processus électroniques qui précèdent les effets thermiques (voir

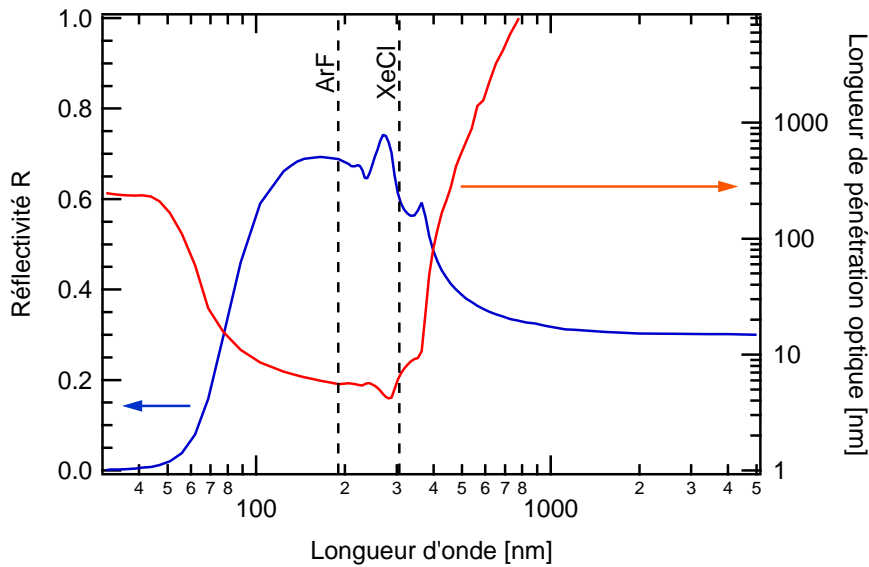


FIG. 4.1 – Réflectivité R_s et longueur de pénétration optique $\delta_{opt} = 1/\alpha = \lambda/4\pi\kappa$ du silicium en fonction de la longueur d'onde λ_{las} . Les courbes sont réalisées d'après les données de la référence [84].

3.3.3). En particulier, pour la plupart des matériaux, ces processus permettent d'obtenir des seuils d'endommagement plus faibles qu'avec des sources nanosecondes. Or, notre application est basée sur des processus d'origine thermique et nous cherchons à minimiser les possibilités d'endommagement. Par conséquent, les lasers à impulsions nanosecondes semblent les meilleurs candidats. Ils doivent permettre d'obtenir la meilleure dynamique thermique possible sans augmenter de manière significative les risques d'endommagement.

Les lasers utilisés. Dans la catégorie des lasers impulsions dans le domaine de l'UV, les lasers à excimères sont fréquemment utilisés. Ils délivrent des impulsions de durée comprise environ entre 10 et 200 ns. Les principaux lasers de cette famille émettent, selon le mélange de gaz, à 308 nm (XeCl), 248 nm (KrF), ou 193 nm (ArF), et délivrent des énergies pouvant aller jusqu'à quelques joules par impulsion pour certaines sources commerciales. De plus, leur faisceau est fortement multimode, très peu cohérent et présente un profil relativement plat. Ce dernier aspect est un atout pour réaliser l'irradiation homogène des surfaces avec des dispositifs de transport du faisceau peu complexes. Pour ces raisons, il a été choisi de mener cette étude avec des sources appartenant à cette famille de lasers. Les spécifications des deux sources qui ont été principalement utilisées, sont résumées dans la table 4.1. La durée d'impulsion et la longueur d'onde constituent les principales différences entre ces deux sources. Il est donc possible d'analyser ces deux paramètres d'irradiations par comparaison directe des résultats obtenus avec les deux lasers. De plus, le laser XeCl (CILAS UV635) délivre des impulsions suffisamment longues pour pouvoir être modulées de manière contrôlée par un dispositif électro-optique. Cet atout sera

utilisé pour l'étude détaillée de l'influence de la forme et de la durée d'impulsion sur l'enlèvement de particules (voir chap. 5).

	CILAS UV 635	Lambda Physik LPX210i
Gaz	XeCl	ArF
Longueur d'onde λ_{las} [nm]	308	193
Ènergie par impulsion E_{max} [J]	2	0.4
Durée d'impulsion (FWHM) τ_{las} [ns]	50	15
Puissance P_{max} [W]	1200	40
Taux de répétition f_{rep} [Hz]	600	100
Dimensions du faisceau [mm×mm]	35×35	8×23

TAB. 4.1 – Résumé des spécifications des deux sources lasers principalement utilisées dans cette étude.

4.1.2 Transport des faisceaux

Pour évaluer expérimentalement l'efficacité d'enlèvement des particules, une irradiation uniforme d'un grand nombre de particules doit être réalisée. Pour atteindre cet objectif, une partie homogène du faisceau est sélectionnée à l'aide d'un masque rectangulaire métallique placée en son centre. Elle est ensuite imagée avec un grandissement γ pour réaliser les irradiations dans la gamme de fluences lasers désirées (typiquement de 0 à 1 J cm⁻²). Dans les expériences, la dimension typique des impacts lasers sur la cible est de l'ordre de quelques millimètres au carré. Comme le montre la figure 4.2, l'énergie est ajustée manuellement par l'utilisation d'atténuateurs diélectriques (module OPTEC, AT4030 pour le laser ArF). De plus, pour réaliser des expériences sous atmosphères contrôlées, une enceinte amovible équipée d'un hublot en silice UV pour le passage du faisceau peut être ajoutée au dispositif.

4.2 Mesures de l'efficacité du procédé

4.2.1 Dispositif d'analyse des surfaces irradiées

Comme le montre la figure 4.2, le support d'échantillon est fixé sur une table de translation motorisée de précision (VEXTA, Modèle ASM69AC) ayant une course de 60 cm. Le système de déplacement permet le repositionnement de la zone irradiée devant un microscope optique (voir 2.2.2.1) avec une précision et une répétabilité inférieure à un micromètre. Par conséquent, le système permet d'estimer l'efficacité d'enlèvement des particules en évaluant la proportion de particules enlevées par chaque impact laser. L'acquisition et le traitement des images sont réalisés sur un ordinateur. Une procédure informatique spécialement développée pour cette application permet la détection et le comptage automatisé des particules. Pour augmenter la précision de ces analyses, la procédure informatique est également capable de :

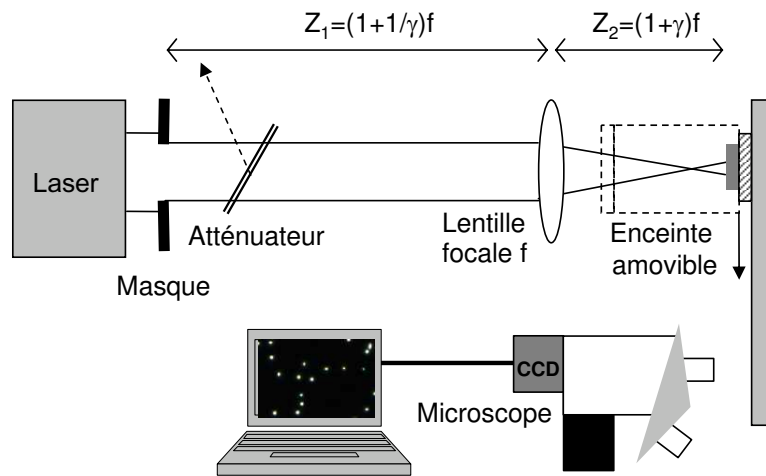


FIG. 4.2 – Dispositif expérimental de base pour l'étude expérimentale du procédé de nettoyage par laser. La technique de l'image de masque est utilisée pour une irradiation uniforme d'une zone du substrat. Un système de repositionnement motorisé devant un microscope optique permet la caractérisation de la zone irradiée.

- comparer la position des particules avant et après irradiation pour évaluer la proportion de particules redéposées.
- évaluer la taille de chacune des particules pour exclure les polluants de tailles très différentes des particules calibrées. Ces particules peuvent résulter de la pollution extérieure ou de l'agrégation des particules calibrées.

Par conséquent, l'analyse est basée uniquement sur le devenir des particules calibrées isolées. Cette précaution favorise la comparaison avec la théorie. La procédure informatique offre également un intérêt particulier pour l'étude de particules non-calibrées. En effet, la distribution en taille des particules est accessible entre chaque tir laser. Par conséquent, le rôle de la taille des particules dans l'enlèvement peut directement être suivi en irradiant des particules très différentes (voir 7.1.1.2).

4.2.2 Statistique d'enlèvement

L'efficacité d'enlèvement notée PRE^1 est définie comme la proportion de particules enlevées de la surface par le procédé. Les discussions sur l'effet de l'irradiation sont donc basées sur une donnée statistique. L'erreur statistique sur l'estimation de PRE est d'autant plus faible que l'évaluation est réalisée sur un grand nombre de particules. L'événement individuel de chaque particule consiste en son enlèvement (avec une probabilité PRE) ou pas (avec une probabilité $1 - PRE$). On peut alors modéliser l'expérience par une loi binomiale. Soit N_0 le nombre de particules observées et N le nombre de particules restantes après irradiation, l'estimation de la

¹De l'anglais *Particle Removal Efficiency*

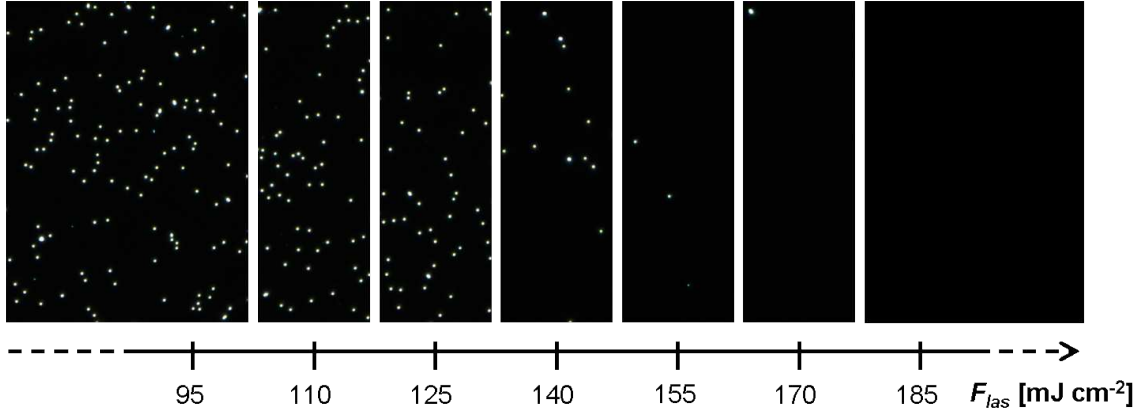


FIG. 4.3 – Observations en microscopie optique à fond noir d’une surface de Si irradiée par une impulsion laser ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$) de durée 15 ns sous une pression résiduelle de $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. Pour montrer l’efficacité du nettoyage, des particules de SiO_2 de rayon $R = 250 \text{ nm}$ ont préalablement été déposées sur la surface.

probabilité d’enlèvement c’est-à-dire l’efficacité du procédé est donnée par :

$$PRE = 1 - \frac{N}{N_0}, \quad (4.1)$$

avec un écart type ou une erreur statistique donnée par

$$\sigma_{PRE} = \sqrt{\frac{PRE(1 - PRE)}{N_0}}. \quad (4.2)$$

Dans nos expériences, pour minimiser cette erreur, chaque valeur d’efficacité PRE est calculée sur la base du devenir d’un nombre de particules N_0 qui est toujours supérieur à 500. Par conséquent, les mesures sont réalisées avec une erreur statistique ne dépassant pas $\sigma_{PRE} = 2,2\%$. Cette erreur est négligeable devant les incertitudes expérimentales.

La figure 4.3 illustre l’évolution de l’efficacité d’enlèvement de particules de SiO_2 de rayon $R = 250 \text{ nm}$ sur substrat de Si en fonction de la fluence d’irradiation. Chaque image correspond à l’irradiation par une impulsion du laser ArF sous une pression résiduelle de $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. Les données extraites de l’analyse statistique d’images réalisées pour les mêmes conditions d’irradiation que les images 4.3 sont données sur la figure 4.4. À partir de l’évolution de l’efficacité en fonction de la fluence, on peut alors estimer le seuil d’enlèvement des particules. Avec la source ArF, on commence à observer l’enlèvement de particules à partir d’une fluence de 110 mJ cm^{-2} . Pour une fluence supérieure à 150 mJ cm^{-2} , on obtient 100% d’enlèvement. La transition ΔF_{las} de l’efficacité (passage de 0% à 100%) est de 40 mJ cm^{-2} . En réalité, les situations expérimentales peuvent mener à des largeurs de transition très différentes. Par conséquent, pour comparer les résultats on utilise la valeur de fluence F_{th} correspondant à une efficacité de 50%. Dans cette situation, on retient comme seuil d’enlèvement la valeur $F_{th} = 130 \text{ mJ cm}^{-2}$.

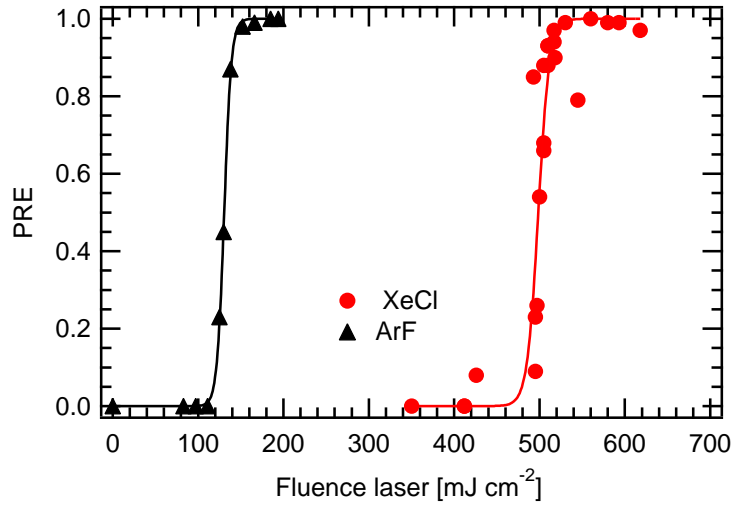


FIG. 4.4 – Efficacité d'enlèvement des particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm sur substrat de Si par les sources ArF ($\lambda_{las} = 193$ nm, $\tau_{las} = 15$ ns) et XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns). On constate que le seuil d'enlèvement est significativement plus faible en utilisant la source ArF.

4.3 Expériences préliminaires et identification des paramètres déterminants

Avant de confronter les descriptions théoriques introduites dans le chapitre 3 à l'expérience, des travaux préliminaires comparés à des estimations qualitatives simples mettent en évidence les paramètres déterminants dans le contexte de l'enlèvement de particules par laser. La présentation de ces résultats permet d'argumenter les orientations choisies pour notre étude.

4.3.1 Les paramètres d'irradiation

Parmi les paramètres essentiels impliqués dans les procédés de nettoyage laser, ce sont les paramètres d'irradiation qui présentent le plus d'intérêt. En effet, dans la perspective d'applications, ces paramètres sont les seuls directement ajustables pour satisfaire les exigences d'efficacité. De plus, la connaissance de la dépendance du procédé par rapport à ces paramètres contribue à améliorer la compréhension et l'identification des mécanismes d'enlèvement.

4.3.1.1 Durée d'impulsion et longueur d'onde

La figure 4.4 donne les courbes d'efficacité d'enlèvement de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm sur Si par les deux sources lasers de l'étude. Cette comparaison illustre le comportement observé de manière générale dans ces travaux. Avec une durée d'impulsion de 15 ns et une longueur d'onde d'émission $\lambda_{las} = 193$ nm, la source ArF correspond à des seuils d'enlèvement plus faibles que ceux obtenus avec

la source XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns). Les impulsions et les longueurs d'ondes courtes sont donc préférables.

Pour distinguer le rôle de chacun de ces paramètres, l'influence de la durée et de la forme temporelle de l'impulsion sont étudiées en détails par la modulation électro-optique de l'impulsion XeCl (chap 5). En effet, une attention particulière a été portée aux paramètres temporels d'irradiation dans la mesure où il s'agit de paramètres déterminants pour le mécanisme sur lequel se basent la plupart des explications du procédé *i.e.* l'éjection par effet mécanique résultant de l'expansion dynamique des matériaux.

Parmi les effets positifs des courtes longueurs d'ondes pour le nettoyage par laser, on peut penser à la dégradation des polluants par effet photochimique. Cette explication n'est pas applicable à cet exemple mais les chapitres 7 et 8 s'attachent à démontrer les potentialités de cet effet pour l'enlèvement de polluants spécifiques.

4.3.1.2 Angle d'incidence de l'irradiation

La figure 4.5 présente la dépendance de l'efficacité d'enlèvement de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm sur Si par rapport à l'angle d'incidence de l'irradiation réalisée avec le laser ArF. Le graphe 4.5.a montre qu'en augmentant l'angle d'incidence, l'efficacité d'enlèvement décroît rapidement. Il a été observé que ce com-

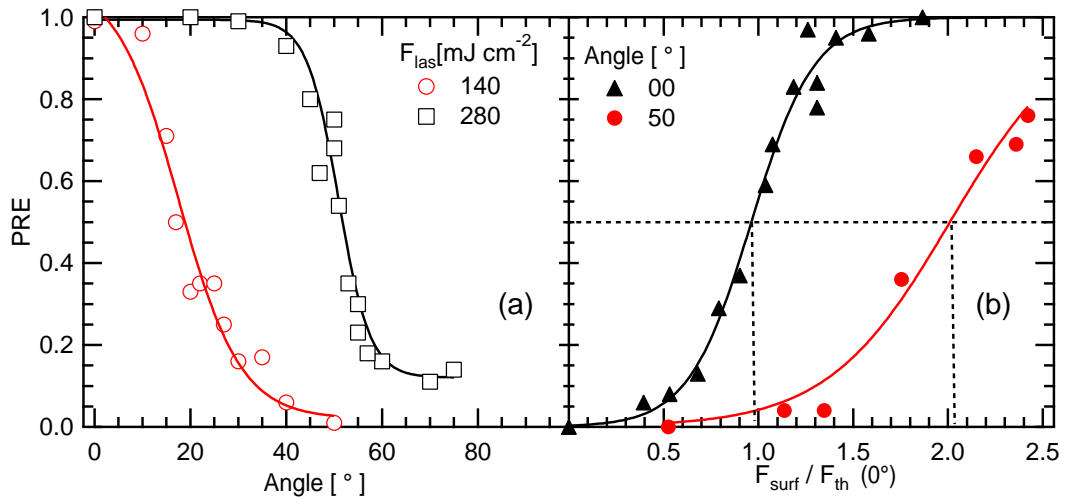


FIG. 4.5 – Influence de l'angle d'incidence d'irradiation pour l'enlèvement de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm sur Si avec le laser ArF. Le graphe (a) présente l'efficacité d'enlèvement en fonction de l'angle d'incidence pour deux énergies de faisceau. Les expériences consistent en 10 tirs lasers à l'air ambiant. Le graphe (b) donne l'efficacité d'enlèvement en fonction de la fluence vue par la surface (normalisée par rapport à au seuil mesuré pour l'incidence normale) pour une incidence normale et de 50°.

portement était valable à la fois pour une fluence laser F_{las} légèrement supérieure au seuil (140 mJ cm^{-2}) et une fluence plus élevée (280 mJ cm^{-2}). Cependant, la fluence F_{las} est calculée en fonction de la section du faisceau. Si il s'agit bien de la fluence déposée sur les particules sphériques, on ne peut pas en dire de même pour la surface. En effet, la fluence décroît avec l'augmentation de la surface de l'impact laser lorsque le substrat est tourné. Soit S la section rectangulaire du faisceau, pour un angle d'incidence θ (angle par rapport à la normale de la surface), la fluence qui s'exerce sur la surface suit l'expression :

$$F_{surf} = E_{las} \frac{\cos \theta}{S} = F_{las} \cos \theta. \quad (4.3)$$

Pour déterminer si le paramètre déterminant est la fluence "vue" par la surface, la figure 4.5.b présente des courbes d'efficacité mesurées pour deux incidences en fonction de la valeur de F_{surf} normalisée par rapport au seuil d'enlèvement² mesuré en incidence normale $F_{th}(0^\circ)$. On constate alors que le seuil d'enlèvement pour une incidence à 50° est deux fois plus élevé que pour une incidence normale. Par conséquent, lorsque l'angle augmente, l'efficacité décroît plus rapidement que F_{surf} .

Pour ce type de particules, une dépendance critique par rapport à l'angle d'incidence est donc observée. Les efficacités optimales obtenues pour une incidence normale démontre que l'exaltation de champ proche optique située sous la particule contribue de manière importante dans l'enlèvement. Cette observation confirme qu'il est nécessaire de prendre en compte la présence du point chaud situé sous la particule et les effets 3D associés pour modéliser fidèlement les processus d'enlèvement de particules par laser (voir chap. 2).

4.3.2 Rôle des matériaux

Pour étudier les mécanismes d'enlèvement de particules par laser, l'approche la plus courante consiste à changer les matériaux du substrat [4,5,56,85], des particules [20,47,85–87] ou la taille des particules [4,5,85,88] dans les expériences. Bien que cette approche n'ait pas permis d'apporter de réponses claires jusqu'à maintenant, elle permet néanmoins d'identifier certains paramètres déterminants pour l'enlèvement des particules.

4.3.2.1 Le substrat

La figure 4.6 présente l'efficacité d'enlèvement de particules de PS de rayon $R = 190 \text{ nm}$ sur substrat de Si, Cu et Al en fonction de la fluence laser appliquée. On note des comportements similaires pour Si et Cu avec un seuil d'enlèvement plus faible pour Si. Pour une fluence de 500 mJ cm^{-2} , l'efficacité d'enlèvement dépasse 90% pour Si alors qu'elle est toujours quasi-nulle pour Cu. Le seuil d'enlèvement sur

²Rappel : Nous définissons le seuil comme la fluence F_{th} correspondant à une efficacité d'enlèvement *PRE* égale à 50%.

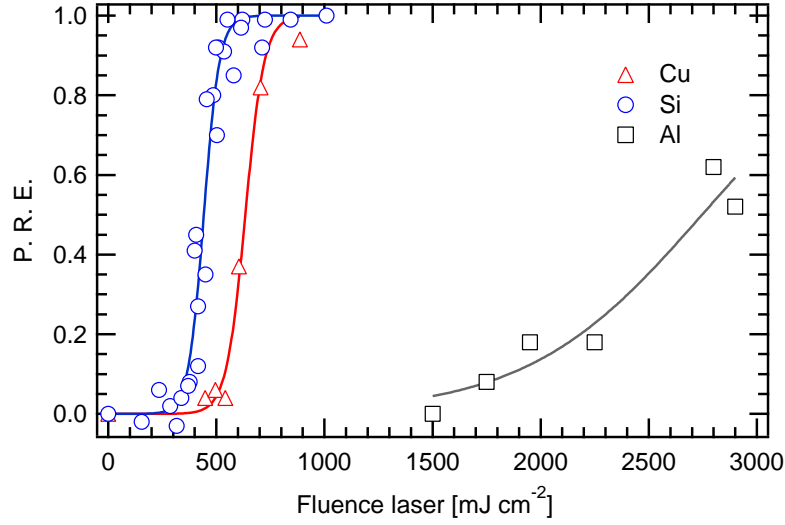


FIG. 4.6 – Efficacité d’enlèvement des particules de PS de rayon $R = 190$ nm sur substrat de Si, Cu et Al par la source XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns). Les expériences consistent en 10 tirs lasers à l’air ambiant. On constate que le seuil d’enlèvement est le plus faible sur Si. L’enlèvement de particules sur Al nécessite des fluences très élevées.

les surfaces d’Al est considérablement plus élevé avec une transition beaucoup plus large. La nature du substrat est donc un paramètre déterminant dans l’enlèvement des particules de PS. Les valeurs des constantes de Hamaker pour les métaux et le Si (voir tab. 2.2) étant similaires, la théorie de l’adhésion prévoit une adhésion des particules de PS peu différente sur les différents substrats. La différence de comportement doit donc s’expliquer en termes de force d’enlèvement en fonction du matériau du substrat.

Bien que le point chaud situé sous la particule semble jouer un rôle déterminant dans l’enlèvement des particules, une approche purement 1D (répartition d’intensité homogène sur la surface) permet de décrire qualitativement l’évolution du substrat et de mettre en évidence les grandeurs physiques importantes pour les différents mécanismes d’enlèvement. L’écriture de la conservation de l’énergie à l’instant t consiste à écrire que l’énergie lumineuse contenue dans l’impulsion se retrouve sous forme thermique dans le matériau, soit :

$$(1 - R_s) \int_0^t I(t') dt' = \int_0^\infty \rho(T) C(T) T(z, t) dz, \quad (4.4)$$

avec $\rho(T)$ et $C(T)$ la densité et la chaleur spécifique du matériau constituant le substrat et $A = 1 - R_s$ l’absorptivité du matériau. En supposant que $\rho(T) = \rho$ et $C(T) = C$, à la fin de l’impulsion, la conservation de l’énergie devient :

$$AF_{las} = \rho C \int_0^\infty T(z, \tau_{las}) dz \quad (4.5)$$

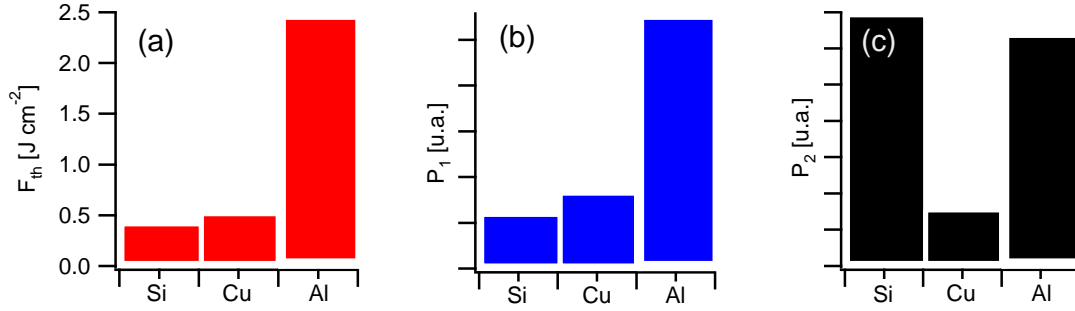


FIG. 4.7 – Seuils d’enlèvement de particule de PS $R = 190$ nm sur différents substrats par le laser XeCl comparé à l’estimation de l’expansion thermique des matériaux et de la température de surface. Les paramètres p_1 (b) et p_2 (c) sont uniquement fonction du matériau du substrat. La fluence F_{las} conduisant le substrat à la température T suit le paramètre $p_1 = \rho C \sqrt{\chi}/A$ pour chacun des matériaux. De même, la fluence F_{las} correspondante à une dynamique d’expansion du substrat donnée suit le paramètre $p_2 = \rho C/\alpha_s A$. Les résultats expérimentaux sont clairement mieux corrélés avec la température de surface.

Comme $\delta_{opt} = \alpha^{-1} \ll l_{th}$ pour notre situation, on peut alors considérer que la température de surface du matériaux T_s sur une épaisseur $l_{th} \cong \sqrt{\chi \tau}$ satisfait la relation :

$$A F_{las} \cong \rho C \sqrt{\chi \tau_{las}} T_s \quad (4.6)$$

Par conséquent, pour une forme d’impulsion donnée, la fluence F_{las} conduisant le matériau à la température T suit le paramètre $p_1 = \rho C \sqrt{\chi}/A$. En particulier, le seuil d’endommagement du substrat peut être estimé par :

$$F_{end} \cong \frac{\rho C}{A} \sqrt{\chi \tau_{las}} T_{fus} = p_1 \sqrt{\tau_{las}} T_{fus}, \quad (4.7)$$

où T_{fus} température de fusion du substrat.

En combinant l’équation 4.4 avec l’équation de l’expansion unilatérale 3.22, le déplacement de la surface $z_s(t)$ est décrit par :

$$z_s(t) = \frac{\alpha_s A}{\rho C} \int_0^t I(t') dt', \quad (4.8)$$

où α_s est le coefficient d’expansion unilatéral du substrat. La vitesse et l’accélération du substrat ont donc pour expressions :

$$v_s(t) = \frac{\alpha_s A}{\rho C} I(t), \quad (4.9)$$

$$a_s(t) = \frac{\alpha_s A}{\rho C} \frac{dI}{dt}(t). \quad (4.10)$$

Pour une forme d'impulsion donnée, la fluence à appliquer pour obtenir une dynamique d'expansion (déplacement, vitesse et accélération) voulue est donc proportionnelle au paramètre $p_2 = \rho C / \alpha_s A$ pour chacun des substrat.

Comme le montre la figure 4.7, les seuils d'enlèvement de particules sur les différents substrats étudiés sont mieux corrélés avec le paramètre p_1 que p_2 . Par conséquent, la température atteinte par le substrat semble être un paramètre déterminant dans l'enlèvement des particules sans que l'expansion thermique associée n'ait de rôle significatif. Cette estimation tend à montrer que le mécanisme d'enlèvement est différent d'un effet mécanique éjectant la particule par l'expansion rapide du substrat tel qu'il a été présenté jusqu'à aujourd'hui dans de nombreuses études. La démonstration rigoureuse de cette présentation est réalisée dans le chapitre 5.

4.3.2.2 Les particules

Comme l'illustre la figure 4.8 qui montre les courbes d'efficacité d'enlèvement pour deux tailles de particules de PS différentes, cette étude a permis de confirmer que les particules sont d'autant plus difficiles à enlever qu'elles sont petites.

Les différentes théories de l'adhésion particulaire conduisent à une dépendance approximativement proportionnelle à R . Par conséquent, cette observation informe sur la dépendance de la force d'enlèvement. Cette dernière a une dépendance qui est plus forte que celle de la force d'adhésion, sinon, le comportement inverse aurait été observé. Avec une dépendance en R^3 , l'enlèvement par la force d'inertie reste compatible avec cette observation. La plupart des études sur le nettoyage laser comparent les seuils d'enlèvement théoriques calculés en fonction de la taille des particules avec

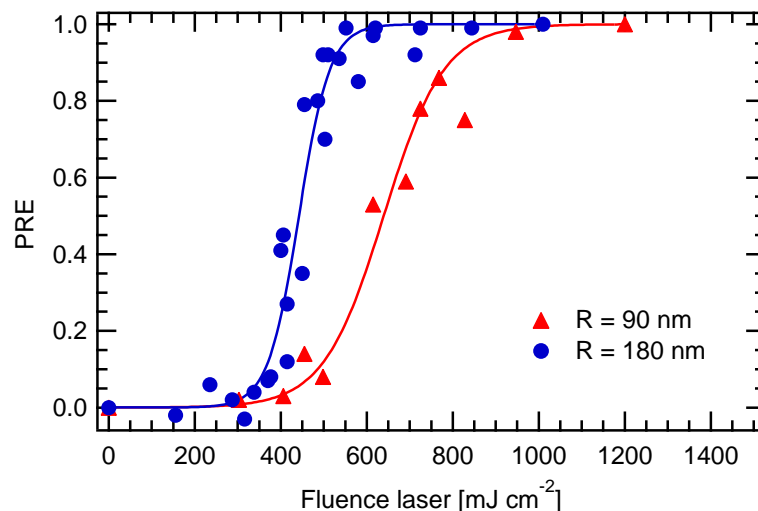


FIG. 4.8 – Efficacité d'enlèvement des particules de PS de rayon $R = 180$ nm et $R = 90$ nm sur substrat de Si après 10 tirs avec la source XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns). On constate que les particules sont d'autant plus difficiles à enlever qu'elles sont petites.

des expériences menées sur des particules sphériques calibrées [4, 5, 85, 88]. Comme ces approches n'ont pas permis d'identifier de manière définitive les véritables mécanismes d'enlèvement des particules dans les situations expérimentales, aucune étude intensive sur l'influence de la taille des particules n'est présentée dans ce manuscrit.

4.4 Synthèse et orientations de l'étude

La forte dépendance du procédé par rapport à l'angle d'incidence de l'irradiation témoigne du rôle déterminant de l'exaltation d'intensité présent sous les particules pour l'enlèvement. Par conséquent, cette remarque montre la limitation des descriptions théoriques 1D des processus dans ce contexte. Bien qu'elles permettent la description qualitative des mécanismes d'enlèvement, la présence de la sur-intensité située sous la particule nécessite d'être prise en compte pour la comparaison quantitative des grandeurs mesurées avec celles issues de la théorie.

Jusqu'à aujourd'hui, le procédé d'enlèvement de particules par laser est expliqué principalement sur la base de l'effet mécanique résultant de l'expansion thermique des matériaux sans qu'aucune démonstration expérimentale n'ait été fournie pour des particules submicroniques. Certains résultats de nos expériences préliminaires ne sont pas compatibles avec ce type de description. Par conséquent, le premier objectif de nos travaux consiste à identifier le domaine de validité du mécanisme d'enlèvement basé sur l'expansion des matériaux. En particulier, puisque qu'un procédé mécanique serait clairement dépendant des paramètres temporels d'irradiation (voir eq. 4.8), l'influence de la forme temporelle est étudiée en détail (chap 5). En dehors du domaine de validité de ce mécanisme (s'il en existe un !), nos travaux s'attachent, plus largement, à identifier l'ensemble des mécanismes responsables de l'enlèvement des particules dans les situations expérimentales (chap. 6 et 7).

Chapitre 5

Influence des paramètres temporels et enlèvement par effet mécanique

Sommaire

5.1	Éjection de particules par effet mécanique	72
5.1.1	Description de la dynamique de la particule	72
5.1.2	Le régime de la force d'inertie et l'approximation "quasi-statique"	75
5.1.3	Le régime de la réponse élastique	77
5.2	Mise en forme temporelle des impulsions lasers	79
5.3	Rôle de la forme temporelle sur l'enlèvement	81
5.3.1	Analyse de la situation expérimentale	81
5.3.2	Influence du temps de descente et de la durée d'impulsion sur les résultats expérimentaux	83
5.3.3	Observation expérimentale de l'effet de la force d'inertie	87
5.4	Méthodes adaptées à l'enlèvement des particules submicroniques par effet mécanique	89
5.4.1	Conditions d'utilisation de l'élasticité de la particule	89
5.4.2	Enlèvement résonnant	90
5.5	Synthèse et perspectives expérimentales	91

Sur ce thème :

D. Grojo, M. Boyomo-Onana, A. Cros et Ph. Delaporte, "Influence of laser pulse shape on dry laser cleaning", Appl. Surf. Sci., 252:4786-4791, 2006.

D. Grojo, M. Boyomo-Onana, A. Cros et Ph. Delaporte, "Analyses of laser assisted removal of adhering particles from silicon surfaces", Proc. AIP, 799:518-521, 2005.

Pendant plus de 10 ans, le nettoyage par laser a été exclusivement expliqué sur la base de l'expansion thermique du substrat et/ou des particules. Cette voie correspond à une méthode idéale de nettoyage dans la mesure où elle procède littéralement en l'éjection mécanique des particules sans endommager la surface. Récemment, les désaccords observés entre ce type de description et les résultats expérimentaux, ainsi que l'identification d'autres mécanismes possibles, tendent à mettre en doute la validité de cette explication pour le cas des particules submicroniques.

Dans ce chapitre, l'analyse théorique et expérimentale du rôle des paramètres temporels d'irradiation visent à déterminer clairement le rôle de l'effet mécanique dans l'enlèvement des particules pour les situations expérimentales habituelles. Une discussion sur les conditions d'irradiation permettant d'optimiser cet effet est ensuite menée pour évaluer les potentialités de ce mécanisme d'enlèvement.

5.1 Éjection de particules par effet mécanique

Dans cette partie, nous décrivons l'ensemble des forces d'enlèvement qui s'exercent sur les particules lors de la déformation des matériaux résultant d'une irradiation laser.

5.1.1 Description de la dynamique de la particule

Lors de l'irradiation des particules sur une surface par des impulsions lasers nanosecondes, les matériaux subissent une élévation rapide de température. Les particules irradiées décrivent alors un mouvement résultant de l'expansion thermique, la réponse élastique et l'adhésion des matériaux.

Mouvements et déformations des particules irradiées. Lors de l'expansion des matériaux, la position de la surface z_s et de la particule z_p évoluent en fonction du temps. Nous adoptons alors les notations suivantes :

$$z_s = z_s(t), \quad z_s(0) = 0, \quad (5.1)$$

$$z_p = z_p(t), \quad z_p(0) = 0. \quad (5.2)$$

Comme l'indique la figure 5.1, le paramètre de déformation δ est donné à un instant t par

$$\delta(t) = z_s(t) + \Delta R(t) - z_p(t) + \delta_0, \quad (5.3)$$

où δ_0 est le paramètre de déformation initial calculé par les théories de déformation des matériaux (DMT, JKR, MP, ...) introduites dans le chapitre 2. Nos estimations sont réalisées pour des particules "dures" de SiO_2 sur une surface de Si. Nous utilisons donc directement la solution de la théorie Derjaguin-Muller-Toporov (DMT) [51],

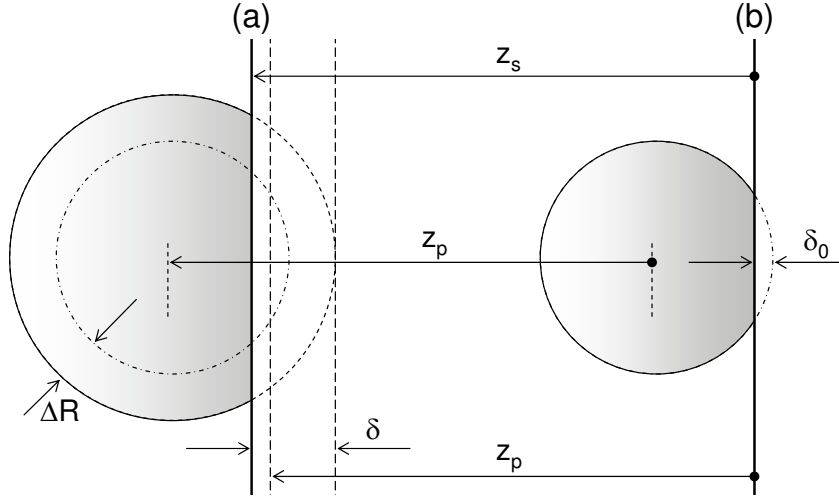


FIG. 5.1 – Notations géométriques pour décrire l'évolution de la déformation des matériaux. On note que le paramètre δ quantifie la déformation de la particule au cours de l'expansion des matériaux (a). L'état d'équilibre initial (b) correspond à une déformation δ_0 .

soit :

$$\delta_0 = 8^{-\frac{2}{3}} \left[\frac{RH^2}{z_0 E^{*2}} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (5.4)$$

où E^* et H sont respectivement le module de Young effectif (eq. 2.4) et la constante de Hamaker (tab. 2.2) pour le couple de matériaux considéré. La grandeur z_0 est la distance de Lennard-Jones (voir 2.1.2).

Comme l'indique la figure 5.1, $\Delta R(t) = \alpha_p R T_s(t)$ correspond à l'expansion du rayon de la particule dans l'hypothèse (la plus optimiste) d'un contact thermique idéal. En réalité, cette expansion reste négligeable devant celle du substrat (*i.e.* $z_s(t)$).

Pour réaliser une description théorique précise du problème, l'évolution temporelle de la surface $z_s(t)$ et de la température de surface $T_s(t)$ sont calculées à l'aide de la résolution numérique 3D de l'équation de la chaleur et de thermoélasticité. Le calcul est mené pour une répartition d'intensité sur la surface correspondant à la solution moyennée de la théorie de Mie. Le détail du calcul est donné dans la partie 3.2. Le résultat (fig. 3.9) montre clairement que la présence du point chaud situé sous la particule contribue de manière importante à la dynamique d'expansion des matériaux. Par conséquent, bien qu'une approche 1D permette de décrire qualitativement la situation, une approche 3D est nécessaire pour quantifier précisément les forces qui s'exercent sur les particules.

Le déplacement de la particule $z_p(t)$ est la conséquence de l'action combinée de la force d'inertie F_i résultant du déplacement des matériaux, de la force d'adhésion

F_{adh} et de la force de répulsion élastique F_{rep} (eq. 2.3) des matériaux. En considérant toutes ces forces, l'équation du mouvement peut s'écrire sous la forme :

$$m_p \frac{d^2 \delta}{dt^2} = m_p \left(\frac{d^2 z_s}{dt^2} + \frac{d^2 \Delta R}{dt^2} \right) - \frac{4}{3} \sqrt{R} E^* \left[\delta^{3/2} - \delta_0^{3/2} \right], \quad (5.5)$$

avec m_p la masse de la particule. Dans cette expression, la force d'adhésion F_{adh} est remplacée par la force de répulsion initiale puisque à l'équilibre $|F_{vdw}(\delta_0)| = |F_{rep}(\delta_0)|$ (voir 2.1.2).

L'intégration de cette équation permet de déterminer la déformation $\delta(t)$ qui est générée par l'accélération des matériaux. En réalité, on constate que le paramètre $\delta(t)$ oscille dans le puit de potentiel $U(\delta)$ qui résulte de l'adhésion et de l'élasticité des matériaux. Ce potentiel s'exprime par l'intégration du dernier terme de 5.5, soit :

$$U(\delta) = U_0 \left[\frac{2}{5} \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^{\frac{5}{2}} - \frac{\delta}{\delta_0} \right], U_0 = \frac{4}{3} \sqrt{R} E^* \delta_0^{\frac{5}{2}}. \quad (5.6)$$

Dans la pratique, nous résolvons numériquement l'équation 5.5 en discrétisant la dérivée seconde du terme de gauche par la méthode des différences finies. La solution est obtenue de proche en proche (par pas de Δt) à partir des conditions initiales et des solutions $z_s(t)$ et $\Delta R(t)$ du problème de thermoélasticité.

Conditions d'enlèvement. Plusieurs conditions nécessitent d'être remplies pour obtenir l'enlèvement des particules. La première s'exprime en termes de forces. En effet, pour obtenir le détachement de la surface, la force d'enlèvement qui s'exerce sur la particule doit être supérieure à la force d'adhésion. Dans notre situation, la force d'enlèvement est la force d'inertie. La condition s'écrit donc :

$$F_i = -m_p \frac{d^2 z_p}{dt^2} \geq |F_{adh.}|, \quad (5.7)$$

où $F_{adh.}$ est la force d'adhésion entre la particule et le substrat. La nature et la valeur de l'adhésion sont fonctions des situations (voir chap. 3). Une fois le détachement réalisé, la particule est toujours plongée dans le potentiel d'adhésion $U(\delta)$ (eq. 5.6). Par conséquent, pour un enlèvement définitif, la particule doit s'éloigner de la surface avec une énergie cinétique supérieure à l'énergie d'adhésion $U_{adh.}$. Le second critère est donc un critère énergétique qui s'exprime par :

$$E_c = \frac{1}{2} m_p \left(\frac{dz_p}{dt} \right)^2 \geq U_{adh} = \int_0^\infty F_{adh}(z) dz. \quad (5.8)$$

On peut montrer que les deux critères mènent à des valeurs de seuils d'enlèvement similaires [89] pour les situations considérées. En particulier, nous avons pu vérifier que lorsque le premier critère est satisfait, le second l'est généralement aussi pour les situations expérimentales usuelles. En conséquence, les discussions de ce chapitre

portent exclusivement sur le premier critère.

L'analyse du problème de l'enlèvement de particules par effet mécanique consiste à déterminer le mouvement $z_p(t)$ et donc la force d'inertie F_i qui s'exerce sur la particule. Le déplacement $z_p(t)$ est directement accessible par l'équation 5.3 où $z_s(t)$ et $\Delta R(t)$ sont les solutions numériques du problème 3D de thermoélasticité. Le paramètre $\delta(t)$ est obtenu par la résolution numérique de l'équation du mouvement 5.5.

Cependant, selon que le paramètre $\delta(t)$ a une contribution significative ou pas dans la force d'inertie F_i , nous présentons deux régimes de fonctionnement, illustrés sur la figure 5.2, où des approximations sont possibles.

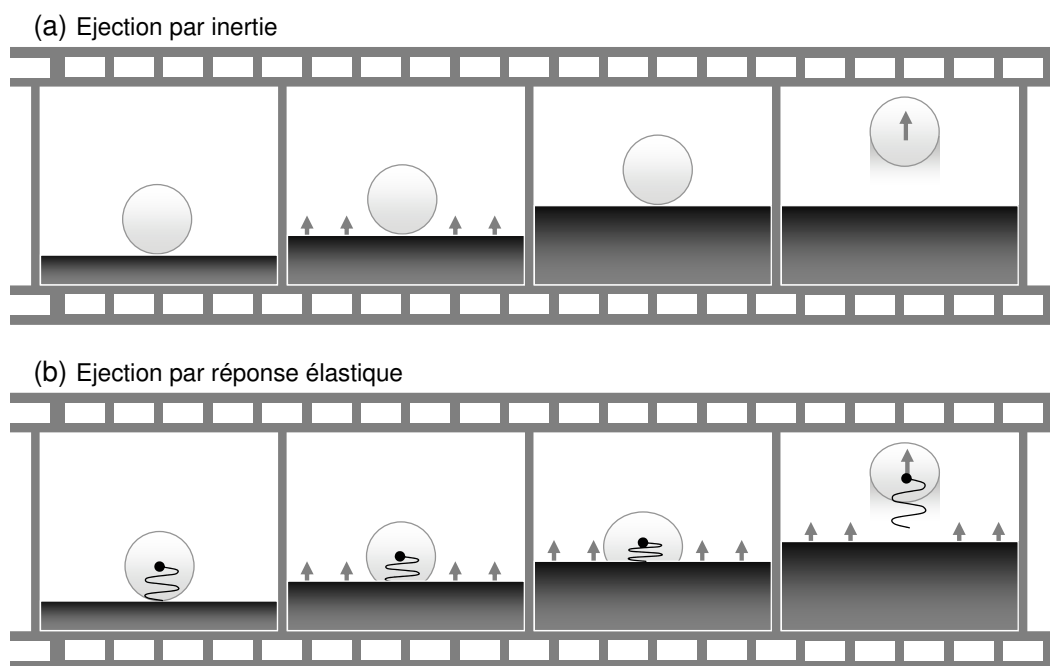


FIG. 5.2 – Les différents scénari possibles de l'enlèvement de particules par effet mécanique. (a) Pour les impulsions longues ou les petites particules, la particule se déplace avec la surface pendant son expansion thermique. Si la décélération des matériaux est suffisamment brusque, la particule est alors éjectée par inertie. (b) Pour les impulsions courtes ou les grosses particules, la particule est comprimée sur le substrat par le déplacement brusque de la surface. C'est alors la réponse élastique des matériaux qui est responsable de l'éjection du polluant. Ces deux mécanismes peuvent coexister dans des situations intermédiaires.

5.1.2 Le régime de la force d'inertie et l'approximation "quasi-statique"

La figure 5.3 présente le déplacement de la particule $z_p(t)$ et la force d'inertie correspondante calculés pour le cas une particule de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm

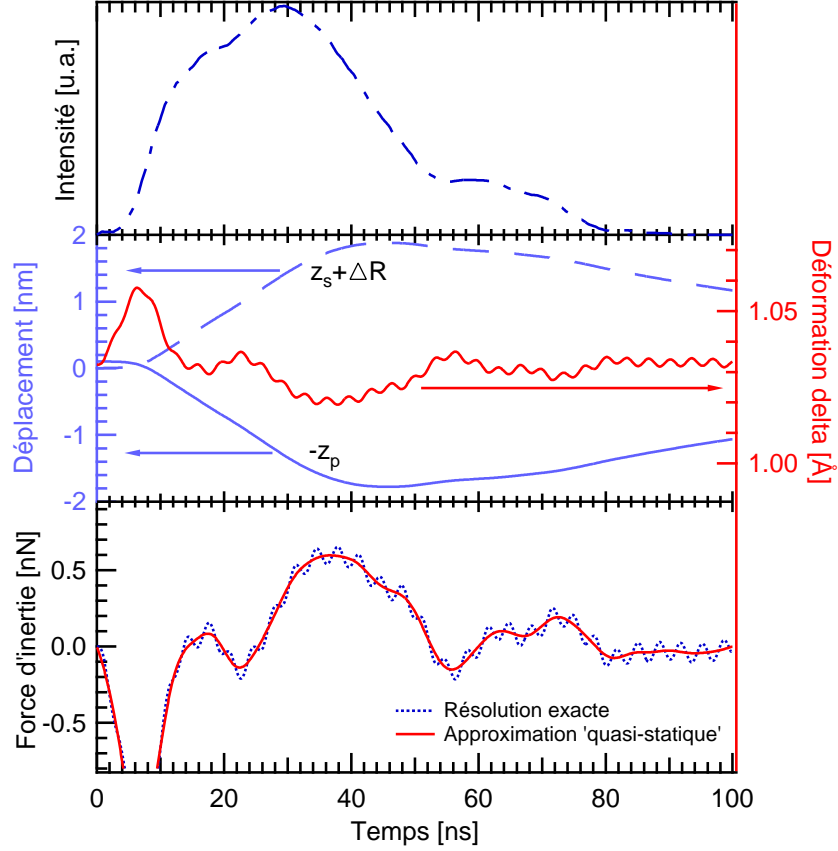


FIG. 5.3 – Force d’inertie s’exerçant sur une particule de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm lorsque qu’une surface de Si est irradiée par une impulsion de durée 50 ns avec une fluence $F_{las} = 100$ mJ cm^{-2} . Le graphe présente la forme d’impulsion utilisée pour le calcul. Il s’agit de l’impulsion mesurée expérimentalement pour la source XeCl. La figure montre également le déplacement des surfaces $z_s(t) + \Delta R(t)$ et le paramètre $\delta(t)$, solution de l’équation 5.5. Les oscillations de la déformation de la particule sont faiblement excitées et l’approximation "quasi-statique" est valide.

sur Si irradiée par une impulsion issue de la source XeCl (tab. 4.1) avec une fluence $F_{las} = 100$ mJ cm^{-2} . L’expansion globale des matériaux $z_s(t) + \Delta R(t)$ et la déformation $\delta(t)$, solution de 5.5, sont également montrées. Pour cette fluence d’irradiation, on constate que les matériaux subissent une expansion de l’ordre du nanomètre. Le paramètre de déformation oscille avec une période caractéristique T_0 de l’ordre de 3 ns. Cependant, l’amplitude des oscillations reste très faible (le centième d’angström). Dans ces conditions, les oscillations de déformation restent faiblement excitées. Le centre de masse de la particule se déplace en suivant l’expansion des matériaux, soit :

$$z_p(t) \cong z_s(t) + \Delta R(t)$$

Plus généralement, lorsque la condition $d^2\delta/dt^2 \ll d^2(z_s + \Delta R)/dt^2$ est vérifiée, la contribution de la réponse élastique dans la force d’inertie est négligeable. Dans ce

régime qualifié de "quasi-statique", le critère d'enlèvement peut être approximé par :

$$F_i \cong -m_p \left(\frac{d^2 z_s}{dt^2} + \frac{d^2 \Delta R}{dt^2} \right) \geq |F_{adh.}|. \quad (5.9)$$

Pour satisfaire la condition d'enlèvement, le terme de gauche doit être positif. Par conséquent, le détachement de la particule intervient dans la phase de décélération des matériaux. Comme l'illustre la figure 5.2a, l'enlèvement est la conséquence de la force d'inertie s'exerçant sur la particule en mouvement lors de l'arrêt brutal de la surface.

La figure 5.3 présente la comparaison entre le calcul exact de la force d'inertie et l'approximation "quasi-statique" pour la situation considérée. L'approximation 5.9 semble alors largement raisonnable pour décrire la situation. La résolution de l'équation 5.5 n'est donc pas nécessaire.

En réalité, avec une durée d'environ 50 ns et un front de montée d'environ 5 ns, l'impulsion considérée ne peut pas exciter de manière significative les oscillations de déformation de période caractéristique $T_0 \cong 3$ ns. Pour initier des oscillations plus importantes, des particules plus grosses ou des impulsions plus courtes sont nécessaires. En effet, comme l'indique la comparaison entre les figures 5.3 et 5.4, la période caractéristique d'oscillation T_0 augmente avec la taille des particules. Avec la même source d'excitation, on constate également que l'amplitude des oscillations est plus importante pour les grandes valeurs de T_0 . Par conséquent, l'approximation "quasi-statique" est généralement valide pour les petites particules ou des impulsions longues avec des fronts lents.

Dans ce régime, la force ne dépend que de la dynamique d'expansion thermique des matériaux. Elle est alors directement fonction de la forme d'impulsion. Par l'observation de la figure 5.3, on constate que pour la forme d'impulsion utilisée avec une fluence de $F_{las} = 100$ mJ cm⁻², la force d'enlèvement reste considérablement plus faible que les estimations des forces d'adhésion réalisées au chapitre 2 (supérieures à quelques dizaines de nN). En effet, les sources à excimères possédant des temps de descente très long, semblent des mauvais candidats pour obtenir une décélération importante des matériaux. Par conséquent, une optimisation de la forme temporelle de l'impulsion devrait permettre d'augmenter l'efficacité de ce mécanisme dans les situations expérimentales.

5.1.3 Le régime de la réponse élastique

Pour des impulsions avec des fronts ou des durées plus courtes que la période caractéristique T_0 des oscillations de déformation des particules, les oscillations sont fortement excitées. La figure 5.4 montre la force d'inertie qui s'exerce sur des particules de SiO₂ de rayon $R = 1$ μm pour une expansion des matériaux $z_s(t) + \Delta R(t)$ qui

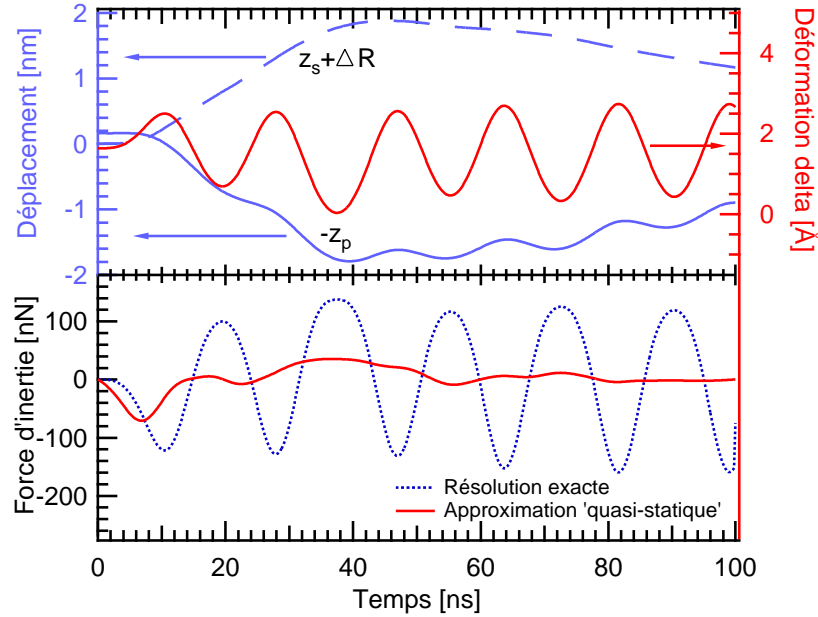


FIG. 5.4 – Force d’inertie s’exerçant sur une particule de SiO_2 de rayon $R = 1 \mu\text{m}$ lors de l’irradiation d’une surface de Si s’accompagnant des mêmes expansions thermiques des matériaux que sur la figure 5.3. On constate que les oscillations de la déformation $\delta(t)$ de la particule sont largement excitées et contribuent de manière dominante à la force d’inertie. L’approximation "quasi-statique" n’est clairement pas valide dans cette situation.

n’est pas calculée mais qui est prise identique à la figure 5.3. Les conditions d’irradiation entre les deux figures sont donc vraisemblablement très différentes. En effet, la focalisation sous la particule étant très dépendante de la taille des particules, l’énergie et la forme temporelle de l’impulsion devraient être très différentes pour produire la même expansion des matériaux. Néanmoins, c’est réellement le mouvement global des surfaces $z_s(t) + \Delta R(t)$ qui est la source d’excitation du paramètre $\delta(t)$ (eq. 5.5). Par conséquent, pour pouvoir observer directement le rôle de la taille des particules, les figures 5.3 et 5.4 sont réalisées pour les mêmes déplacements des surfaces.

La figure 5.4 indique une période caractéristique d’oscillation de déformation de 18 ns pour les particules de rayon $R = 1 \mu\text{m}$. Dans cette situation, les oscillations du paramètre $\delta(t)$ sont sensiblement excitées. L’amplitude des oscillations est d’environ 0,2 nm. On constate alors que le mouvement de la particule $z_p(t)$ ne suit plus directement $z_s(t) + \Delta R(t)$ mais est modulé par le terme $\delta(t)$. Bien que l’amplitude de ces modulations reste faible, on observe qu’elles contribuent de manière dominante à la force d’inertie ($d^2\delta/dt^2 \gg d^2(z_s + \Delta R)/dt^2$). Nous qualifions alors ce régime de "régime de la réponse élastique" puisque la force d’enlèvement F_i résulte principalement de l’élasticité de la particule.

Comme l’indique la figure 5.4, la force d’inertie atteint un premier maximum (lo-

cal) durant l'impulsion. L'éjection de la particule peut alors résulter de la réponse élastique à l'excitation provoquée par le front de l'impulsion qui engendre l'accélération de la surface. Ce scénario est présenté sur la figure 5.2.b. De la même manière, un front de descente brusque peut provoquer le même type d'excitation. Bien que ce mécanisme permette d'atteindre des forces d'enlèvement supérieures à la force d'inertie "quasi-statique", on peut constater que cette force reste inférieure aux estimations des forces d'adhésion pour ce type de particules (fig. 2.5). L'optimisation de la forme de l'impulsion pour favoriser l'excitation de ces oscillations semble néanmoins une voie prometteuse pour réaliser un enlèvement efficace de particules par effet mécanique.

5.2 Mise en forme temporelle des impulsions lasers

L'étude expérimentale de l'influence de la forme temporelle de l'impulsion laser sur l'enlèvement de particules est réalisée en utilisant la source laser XeCl (tab. 4.1). Avec une durée d'impulsion de 50 ns, ce laser permet d'envisager un ajustement temporel de l'impulsion par voie électro-optique.

En effet, comme le montre la figure 5.5, la forme temporelle de l'impulsion est modifiée par l'utilisation d'un système de commutation électro-optique (Lasermetrics, Model 5046SC). Le système comprend une cellule de Pockels placée entre deux polariseurs diélectriques. Pour chacun des polariseurs, le fournisseur donne une valeur de l'extinction accessible en transmission à l'angle de Brewster (56°) qui est supérieure à 100 : 1. Le premier polariseur polarise rectilignement le faisceau laser.

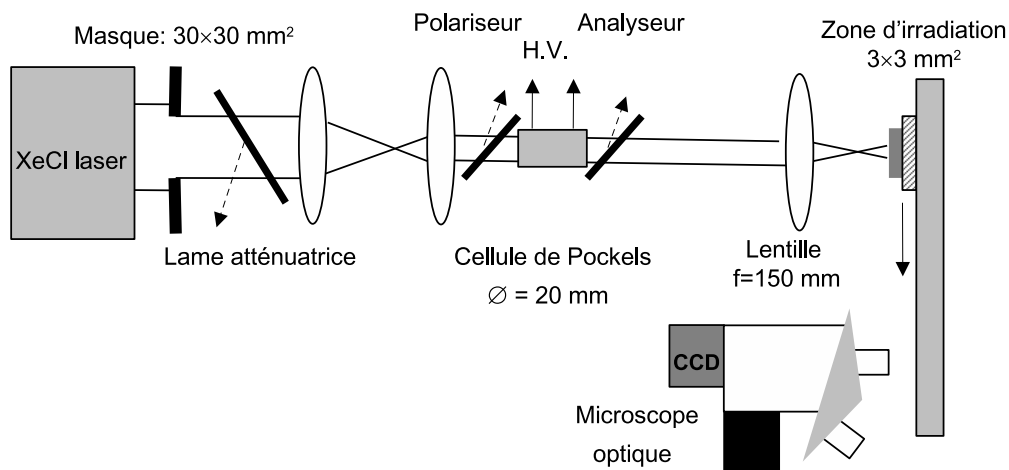


FIG. 5.5 – Dispositif expérimental pour l'étude de l'influence de la forme temporelle de l'impulsion. Le dispositif comprend un système de commutation électro-optique basé sur une cellule de Pockels. La technique de l'image de masque est utilisée pour un remplissage homogène du cristal et une irradiation uniforme du substrat. Un système de repositionnement devant un microscope optique permet la caractérisation de la zone irradiée.

Les lasers à excimères n'étant pas polarisés, il s'accompagne donc d'environ 50% de pertes par rapport à l'énergie incidente. Le second est placé parallèlement au premier. La commutation est donc réalisée lorsque l'état de polarisation a tourné de 90° par action du cristal biréfringent. La cellule de Pockels est un crystal de DKDP avec une adaptation d'indice (fluide fluorocarboné FC-43) pour limiter les pertes aux interfaces. La tension à appliquer au cristal pour obtenir l'effet d'une lame demi-onde est d'environ 1.9 kV à $\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$ ¹. Le retard entre le front avant de l'impulsion et la commutation est ajusté à l'aide d'un générateur d'impulsion retardée (Stanford research systems, Inc). La synchronisation est assurée par l'utilisation du signal de déclenchement de la pré-ionisation de la source laser ($\cong 600 \text{ ns}$ avant l'impulsion laser). Le temps de commutation est d'environ 5 ns avec une synchronisation subissant des fluctuations temporelles (*jitter*) maximales d'environ 1,5 ns.

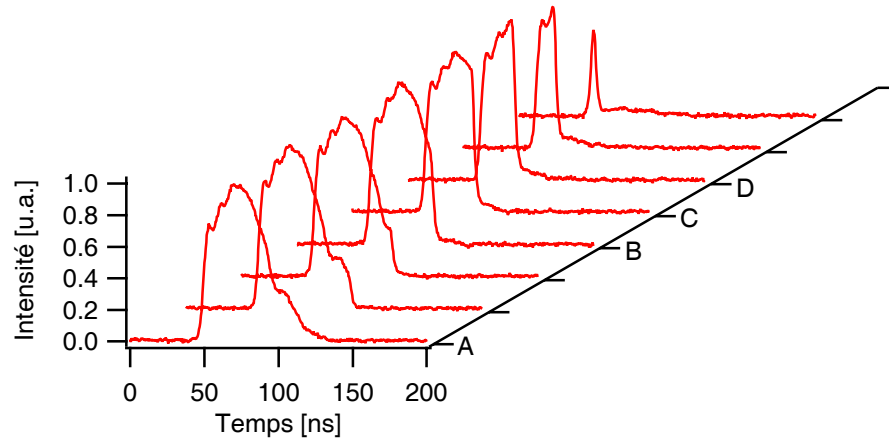


FIG. 5.6 – Formes temporelles des impulsions lasers obtenues par commutation optique de l'arrière de l'impulsion laser avec différents retards. Le temps d'extinction optique ($\cong 5 \text{ ns}$) modifie largement l'arrière de l'impulsion. En faisant varier le temps de déclenchement de la commutation, la durée d'impulsion à mi-hauteur (FWHM) varie de 50 ns à 10 ns. Les formes d'impulsions notées A, B, C et D de durées respectives 50, 40, 30 et 20 ns sont principalement utilisées dans cette étude.

La forme temporelle de l'impulsion est mesurée en détectant une fraction réfléchie du faisceau à l'aide d'une photodiode rapide intensifiée (Instrument Technology Limited). La figure 5.6 montre les formes d'impulsions qui sont typiquement obtenues par commutation électro-optique de l'arrière de l'impulsion avec différents retards². Les formes d'impulsions notées A, B, C et D sont principalement utilisées dans cette étude. Leurs durées d'impulsions à mi-hauteur (FWHM) sont respectivement 50, 40,

¹Les spécifications du cristal donne comme tension demi-onde $V_{ref} = 4 \text{ kV}$ à $\lambda_{ref} = 633 \text{ nm}$. La tension correspondant au même effet à $\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$ est donc donnée par la conversion $V_{\lambda/2}(\lambda_{las}) = V_{\lambda/2}(\lambda_{ref}) \times \lambda_{las}/\lambda_{ref}$.

²Une configuration similaire avec les polariseurs croisés a également été utilisée pour couper l'avant de l'impulsion.

30 et 20 ns. Les durées à $1/e^2$ pour les formes considérées sont respectivement d'environ 73, 44, 33 et 23 ns. On constate clairement que la commutation modifie la descente de l'impulsion. Les temps de descente correspondant à chacune des impulsions sont donnés dans la table 5.1.

Pour un remplissage homogène du cristal de DKDP (diamètre 20 mm) par le faisceau, un masque métallique $30 \times 30 \text{ mm}^2$ est imagé à l'intérieur du cristal à l'aide d'un montage afocal (fig. 5.5). Ce dispositif permet de minimiser la probabilité d'endommagement du cristal. De plus, il permet d'obtenir un taux d'extinction optimal par la collimation du faisceau. Le profil d'intensité obtenu à l'intérieur du cristal est ensuite projeté sur le substrat à l'aide d'une lentille $f = 150 \text{ mm}$ pour une irradiation uniforme d'une zone de taille $\cong 3 \times 3 \text{ mm}^2$. Dans cette configuration la fluence laser F_{las} est ajustable jusqu'à 1 J cm^{-2} par un jeu d'atténuateurs.

Durant les expériences, les échantillons sont fixés sur un support à dépression relié à une petite pompe à vide. Le support est monté sur le système de translation à longue course de précision permettant l'analyse automatisée de la zone irradiée (voir 4.2). Les expériences présentées dans ce chapitre sont menées sous atmosphère ambiante avec 10 tirs lasers au taux de répétition de 1 Hz.

5.3 Rôle de la forme temporelle sur l'enlèvement

Pour évaluer l'influence de la forme temporelle de l'impulsion sur le procédé, des mesures d'efficacités et de seuils d'enlèvement sont réalisées avec des impulsions modifiées par le dispositif électro-optique. En coupant successivement l'avant et l'arrière de l'impulsion, les expériences réalisées visent à évaluer le rôle de la durée et du temps de descente de l'impulsion.

5.3.1 Analyse de la situation expérimentale

Les expériences de ce chapitre sont menées sur des particules de silice (SiO_2) et polystyrène (PS) de rayons $R \leq 250 \text{ nm}$ déposées sur Si. Comme le montre la figure 5.3 qui correspond à la description théorique de l'effet mécanique qui s'exerce sur ces particules (SiO_2 , $R = 250 \text{ nm}$) pour la forme d'impulsion du laser XeCl, les expériences sont réalisées dans le régime de la force d'inertie. L'impulsion et la durée de montée et de descente de l'impulsion sont plus longues que la période caractéristique T_0 des oscillations de déformation des particules. En effet, T_0 ne dépasse par quelques nanosecondes pour des particules dans cette gamme de taille. Par conséquent, la contribution de la réponse élastique des particules dans la force d'enlèvement est négligeable. Dans ces conditions, l'enlèvement des particules par un effet mécanique ne peut avoir lieu que dans la phase de décélération des matériaux.

L'amplitude de la décélération de la surface dépend directement du temps de descente de l'impulsion. Plus le front est raide, plus l'arrêt de la surface est brutal et

donc la force d'inertie exercée sur la particule est importante. C'est dans cet objectif que réside la principale motivation de couper l'arrière de l'impulsion par le système électro-optique. En effet, comme le résume la table 5.1, en raccourcissant l'impulsion par coupure de sa partie finale, l'énergie déposée baisse rapidement, mais la puissance instantanée $P_{inst} = E/\tau_{las}$ reste sensiblement constante et le temps de descente de l'impulsion passe de 59 à 8 ns. Comme le montre la figure 5.7, le raccourcissement du front de descente permet alors d'accroître la force d'inertie $-m_p a_s$ exercée sur la particule de plus d'un ordre de grandeur pour le cas d'une surface de Si³. Le calcul présenté correspond simplement à une surface Si irradiée. Il est en accord avec la mesure expérimentale de Dobler *et al.* [90] du déplacement de la surface qui a été réalisée pour des conditions similaires. Cependant, il ne tient pas compte de la présence des particules. Or nous avons montré que la présence de points chauds situés sous les particules amplifiait localement la dynamique d'expansion. Par conséquent, l'augmentation réelle de la force d'inertie qui s'exerce sur les particules est encore plus spectaculaire que celle donnée ici.

	τ_{las} [ns]	τ_{desc} [ns]	F_{las} [u.a.]	$(-a_s)_{max}$ [u.a.]	P_{inst} [u.a.]
A	50	59	1	1	1
B	40	26	0,71	7,7	0,89
C	30	16	0,56	11	0,93
D	20	8	0,38	18	0,95

TAB. 5.1 – Résumé des propriétés des principales formes d'impulsions étudiées par l'utilisation du dispositif de commutation électro-optique. La durée d'impulsion τ_{las} (FWHM) et le temps de descente τ_{desc} sont donnés pour chacune des impulsions considérées. Les valeurs de décélérations maximales $(-a_s)_{max}$ [u.a.] sont données pour une surface de Si irradiée avec chacune des impulsions (fig. 5.7). Les valeurs de fluences F_{las} , d'accélération $(-a_s)_{max}$ et de puissance instantanées P_{inst} sont normalisées par rapport à celles associées à l'impulsion initiale (A).

Ainsi, dans l'hypothèse où la situation expérimentale correspond à un enlèvement de particules par effet de la force d'inertie, un abaissement significatif du seuil d'enlèvement est prévisible lorsque l'arrière de l'impulsion est coupée. De plus, comme la force d'inertie est proportionnelle à R^3 alors que l'adhésion est approximativement proportionnelle au rayon R (voir Chap. 3), plus les particules seront massives (grosses) plus elles s'accompagneront de seuils d'enlèvement faibles. Ce sont principalement ces points qui visent à être vérifiés expérimentalement pour déterminer si la description de l'enlèvement de particules par effet mécanique est valide pour les situations d'enlèvement de particules submicroniques par laser.

³Et ce, malgré la perte de plus de la moitié de l'énergie présente dans la queue de l'impulsion.

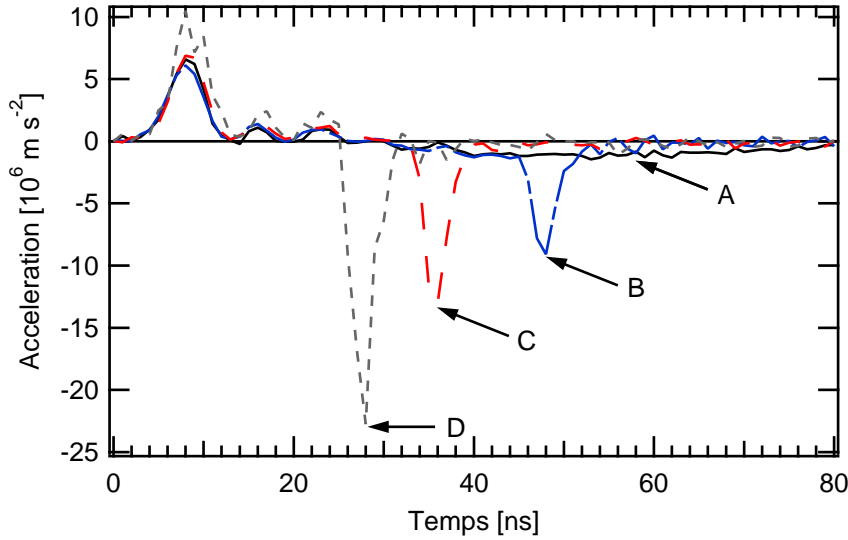


FIG. 5.7 – Accélération de la surface de Si en fonction du temps pour une irradiation par les formes d'impulsion A, B, C et D données en figure 5.6. Le calcul de l'accélération est mené par une résolution numérique de l'équation de la chaleur et de thermoélasticité pour une énergie issue du laser donnée. La fluence laser utilisée pour l'impulsion initiale (A) est $F_{las} = 390 \text{ mJ cm}^{-2}$. En coupant l'arrière de l'impulsion (B, C et D), la fluence baisse (voir table 5.1) mais la force d'inertie maximale qui s'exerce sur les particules $-m_p a_s$ augmente de manière significative.

5.3.2 Influence du temps de descente et de la durée d'impulsion sur les résultats expérimentaux

Les efficacités d'enlèvement en fonction de la fluence pour des sphères de PS de rayons $R = 95 \text{ nm}$ et $R = 190 \text{ nm}$ déposées sur Si sont données sur la figure 5.8 pour les différentes formes d'impulsions montrées sur la figure 5.6. En complément de la forme d'impulsion initiale (50 ns), des impulsions de durée 40, 30 et 20 ns obtenues par coupure de l'arrière de l'impulsion sont donc utilisées dans les expériences. L'efficacité d'enlèvement pour les particules de PS passe de 0 à près de 100% avec des transitions relativement larges (50 à 250 mJ cm^{-2}). Avec la forme initiale de l'impulsion, le seuil d'enlèvement⁴ des particules est de 320 mJ cm^{-2} pour un rayon $R = 190 \text{ nm}$ et 450 mJ cm^{-2} pour un rayon $R = 95 \text{ nm}$. Comme prévu par la description de la force d'inertie, les impulsions raccourcies par coupure du long front arrière mènent à des seuils d'enlèvement plus faibles. De plus, pour les particules les plus petites, les seuils d'enlèvement sont les plus élevés et un enlèvement total ($PRE = 1$) est plus difficile à atteindre.

Néanmoins, comme l'indique la figure 5.7, la force d'inertie qui s'exerce sur les

⁴Nous rapellons que pour comparer les situations avec des transitions très différentes, nous définissons le seuil comme la valeur de fluence au delà de laquelle l'efficacité dépasse 50%.

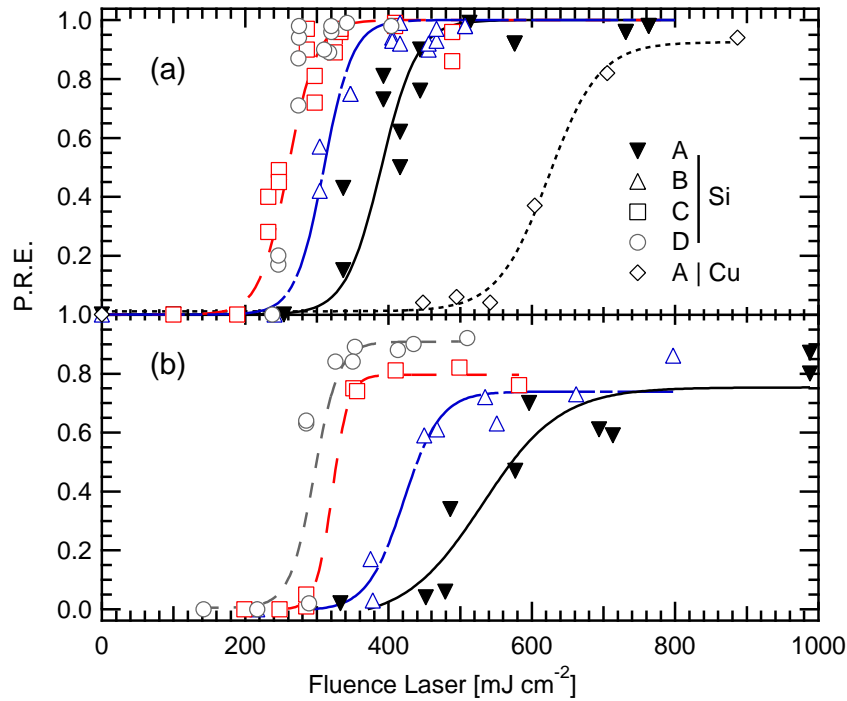


FIG. 5.8 – Enlèvement de particules de PS sur Si et Cu à $\lambda_{las} = 308$ nm pour les différentes formes d’impulsions (A,B,C et D) données sur la figure 5.6. Les mesures d’efficacité en fonction de la fluence laser F_{las} pour chacune des formes d’impulsion sont réalisées sur des particules de rayon $R = 190$ nm (a) et $R = 95$ nm (b).

particules avec les impulsions courtes peut atteindre des valeurs dépassant de plus d’un ordre de grandeur celle de l’impulsion initiale (A). Par conséquent, dans l’hypothèse d’un enlèvement dominé par la force d’inertie, une baisse spectaculaire du seuil devrait être observée par la coupure de l’impulsion. Or, comme le montre la figure 5.9, le seuil d’enlèvement baisse avec la même dépendance que la fluence laser déposée dans le matériau lorsque l’arrière de l’impulsion est progressivement coupée (en conservant l’énergie en sortie du laser constante avant mise en forme temporelle). Sur cette figure, pour faciliter la comparaison, les seuils obtenus pour chaque position de la coupure sont normalisés par rapport au seuil correspondant à l’impulsion initiale. De façon analogue, les fluences mesurées pour chaque position de la coupure sont normalisées par rapport à celle de l’impulsion initiale. On constate alors une excellente corrélation entre les courbes pour des coupures réalisées avec un retard supérieur à 30 ns par rapport au front de l’impulsion. Cette observation démontre donc que l’énergie située dans la queue de l’impulsion n’est pas utile pour l’enlèvement et que le front raide de descente n’a pas de rôle positif significatif. Dans ces situations expérimentales, la force d’inertie n’est donc pas responsable de l’enlèvement des particules. Le mécanisme d’enlèvement semble différent d’un effet mécanique.

Dans le cas des particules de PS de rayon $R = 190$ nm, la température de surface

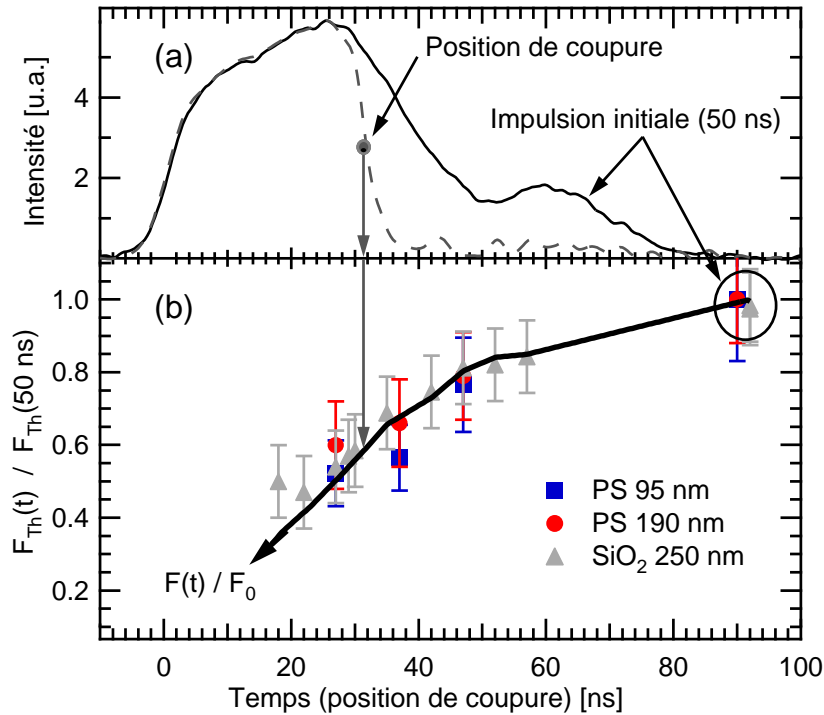


FIG. 5.9 – Seuils d'enlèvement des particules de PS ($R = 95 \text{ nm}$ et $R = 190 \text{ nm}$) et de SiO₂ ($R = 250 \text{ nm}$) en fonction de la position temporelle de la coupure dans l'impulsion (b). La figure (a) montre une impulsion telle qu'elle est en sortie du laser et une impulsion coupée à 32 ns (coupure à mi-hauteur) pour montrer la position de la coupure. Les valeurs de seuils sont normalisées par rapport au seuil obtenu avec la forme initiale de l'impulsion. On constate qu'en coupant l'arrière de l'impulsion, le seuil d'enlèvement décroît de manière similaire à la fluence laser (à énergie laser constante avant mise en forme temporelle). Ceci démontre que l'énergie située dans la queue de l'impulsion ne participe pas à l'enlèvement.

de Si est calculée en fonction du temps par une résolution 1D et 3D de l'équation de la chaleur. Les calculs présentés sur la figure 5.10 sont réalisés pour des fluences d'irradiation qui correspondent aux seuils d'enlèvement pour chacune des formes d'impulsions (fig. 5.8.a). On constate que les profils de température exhibent des maxima similaires. Il existe donc une forte probabilité pour que le mécanisme d'enlèvement dans ces conditions soit directement corrélé à la température de surface du substrat.

De plus, comme le montre la figure 5.8a, la même expérience réalisée sur un substrat de Cu s'accompagne d'un seuil d'enlèvement $F_{th} = 630 \text{ mJ cm}^{-2}$. L'adhésion des particules de PS sur ces deux matériaux est similaire (voir 4.3.2.1). Néanmoins, le cuivre a un coefficient d'expansion linéaire α_s significativement plus élevé que celui du Si (Annexe B). Par conséquent, dans l'hypothèse d'un enlèvement basé sur l'expansion des matériaux, le cuivre devrait avoir un seuil d'enlèvement de particules

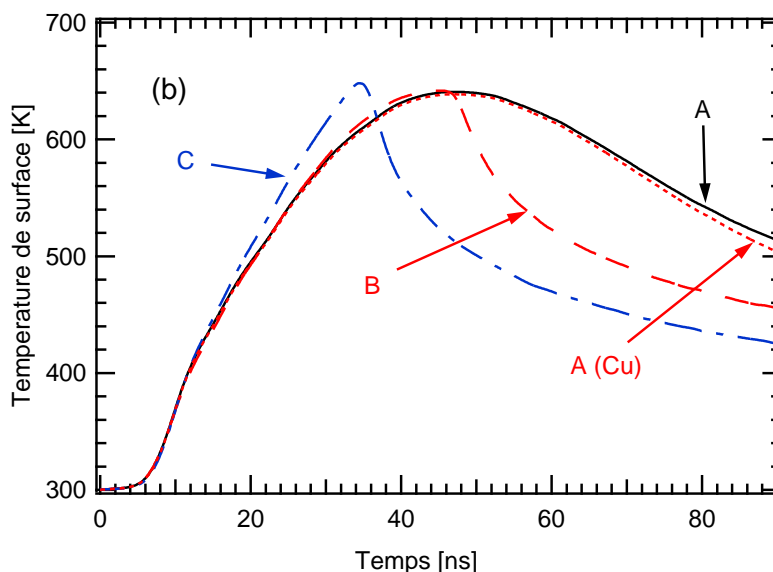


FIG. 5.10 – Températures de surfaces calculées (résolution 1D) au cours du temps pour les différentes formes d’impulsions (A, B et C) données sur la figure 5.6. Pour chaque forme d’impulsion, la fluence laser utilisée pour le calcul correspond à 50% d’enlèvement de particules de PS ($R = 190$ nm) (voir fig. 5.8). On a donc utilisé les fluences $F_{las} = 390$, 310 et 260 mJ cm^{-2} pour respectivement les formes A, B et C sur Si et $F_{las} = 630$ mJ cm^{-2} pour la forme A sur Cu.

plus faible que celui du Si⁵. Les observations expérimentales montrent un comportement totalement opposé. Par conséquent, l’enlèvement est largement dominé par un mécanisme très différent d’un effet mécanique. De plus, le calcul de la température de surface réalisé sur le cuivre, donne encore une température correspondante à l’enlèvement qui est similaire au cas du silicium (fig. 5.10). La température qu’il semble nécessaire d’atteindre pour obtenir l’enlèvement des particules de PS dépasse ainsi 600 K. Bien qu’inférieure à la température de fusion du Si, cette valeur est supérieure à la température d’exploitation du PS ($\cong 350$ K). Par conséquent, l’élimination de ces particules transparentes ($\delta_{opt} \cong 10-100$ μm) par dégradation résultant du contact thermique avec la surface chaude est fortement probable. Une démonstration expérimentale de ce mécanisme sera donnée dans le chapitre 7 consacré aux mécanismes d’ablation observables dans les expériences de nettoyage par laser.

Néanmoins, cette hypothèse de mécanisme n’est pas transposable au cas des particules de SiO₂ du fait des températures de fusion ($T_{fus} = 1\,873$ K) et d’évaporation de ce matériau qui sont supérieures à celles du Si. Pour la forme d’impulsion initiale, les particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm ont un seuil d’enlèvement d’environ 610 mJ cm^{-2} . Cette valeur est significativement plus élevée que celle des particules

⁵En réalité, comme le montre l’équation 4.8, le paramètre essentiel est $1/p_2 = \alpha_s A / \rho C$. Le cuivre et le silicium ont des valeurs de $A/\rho C$ identiques $\pm 10\%$ (annexe B). La discussion peut donc directement porter sur α_s .

de PS. Comme le montre la figure 5.9, le seuil d'enlèvement décroît également de manière similaire à l'énergie restante dans l'impulsion lorsqu'elle est coupée. Ceci reste valable pour des durées d'impulsions supérieures à 20 ns. Si la coupure intervient avant que l'impulsion atteigne son maximum d'intensité, le seuil d'enlèvement augmente fortement. Le même comportement a été observé en coupant l'avant de l'impulsion. En tenant compte des effets 3D, la température maximale du substrat est atteinte pour un temps correspondant au maximum d'intensité de l'impulsion (fig. 3.9). La température de substrat peut donc encore une fois être le paramètre déterminant dans le mécanisme responsable de l'enlèvement des particules de SiO₂.

En résumé, l'ensemble des comportements expérimentaux témoignent que la force d'inertie s'exerçant sur les particules est largement dominée par d'autres forces d'enlèvement. L'ensemble des mécanismes observés expérimentalement n'utilise pas l'énergie située dans la queue de l'impulsion. En réalité, l'enlèvement semble être conditionné par la valeur de la température atteinte par la surface. Toutes formes temporelles favorisant des grandes valeurs de températures (fronts brusques, durées d'impulsions courtes) donnent des seuils d'enlèvement plus faibles. Néanmoins, le seuil d'endommagement des surfaces qui est directement lié à la température de surface est lui aussi abaissé dans les mêmes proportions que le seuil d'enlèvement. Cette méthode ne permet donc pas d'élargir la fenêtre de travail. De plus, la corrélation des résultats avec la température de surface tend à montrer que les mécanismes d'enlèvement peuvent correspondre à des mécanismes d'endommagement. Cependant, ces mécanismes sont nécessairement très divers. En effet, ils ne peuvent pas être de même nature pour des particules de PS et de SiO₂ car ces matériaux ont des conditions d'endommagements très différentes.

5.3.3 Observation expérimentale de l'effet de la force d'inertie

À la vue des observations expérimentales, la force d'inertie n'a pas de rôle positif significatif dans l'enlèvement des particules submicroniques. Sa contribution est si faible qu'en mesurant les seuils d'enlèvement en fonction des temps de décélération du substrat, aucun effet n'a pu être visualisé directement. Les incertitudes de mesures et la médiocre stabilité des situations étudiées telle qu'elle a été décrite dans le paragraphe 2.2.1.3 font que nous n'avons pas une résolution d'observation suffisante pour comparer finement des valeurs de seuil obtenus par le résultat de plusieurs expériences. Par conséquent, pour détecter la présence de la force d'inertie (largement dominée par d'autres forces d'enlèvement) qui s'exerce sur les particules, une approche expérimentale différente est nécessaire pour réaliser des observations avec une bien meilleure résolution.

Afin de réduire les incertitudes liées aux conditions expérimentales, une expérience ne nécessitant que peu de tirs lasers et de substrats différents a été imaginée. Pour augmenter la sensibilité des mesures, l'irradiation de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm est réalisée pour une fluence au voisinage du seuil d'enlèvement avec

qui augmente avec la coupure de la queue de l'impulsion. Cet effet reste cependant clairement dominé par un autre mécanisme. En effet, il faut une augmentation spectaculaire (plus d'un ordre de grandeur) de la force d'inertie (voir 5.1) pour pouvoir observer expérimentalement une modeste augmentation de l'efficacité d'enlèvement.

En coupant le front avant de l'impulsion, l'efficacité chute rapidement. Le temps de montée étant conservé à une valeur d'environ 5 ns par cette coupure, on conclut que la phase d'accélération n'est pas responsable de l'enlèvement non plus.

En conclusion, l'enlèvement des particules dans les situations étudiées n'est définitivement pas le résultat d'un effet mécanique. Avec cette expérience particulière, la présence de la force d'inertie est observée. Cependant, cette force reste inefficace et n'a pas de rôle significatif pour l'enlèvement des particules submicrométriques. La véritable cause de l'enlèvement reste donc à identifier.

5.4 Méthodes adaptées à l'enlèvement des particules submicroniques par effet mécanique

L'analyse expérimentale et théorique de l'effet mécanique montre que la force d'inertie "quasi-statique" demeure inefficace pour l'enlèvement de particules submicroniques. Les potentialités de cette voie d'enlèvement résident donc dans la réponse élastique de la particule. Les conditions d'irradiations permettant de tirer bénéfices de l'élasticité des particules sont discutées dans cette partie.

5.4.1 Conditions d'utilisation de l'élasticité de la particule

D'après le paragraphe 5.1.3, pour réaliser une irradiation dans le régime de la réponse élastique, la durée des fronts de l'impulsion doit être largement inférieure à la période caractéristique T_0 des déformations des particules irradiées. La période T_0 étant inférieure à quelques nanosecondes pour des particules submicroniques, des impulsions modulées à l'échelle de la picoseconde sont donc nécessaires pour un enlèvement efficace dans les situations expérimentales considérées. La figure 5.12.a montre la force d'inertie s'exerçant sur des sphères de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm déposées sur Si pour une irradiation avec une impulsion rectangulaire⁷ théorique de durée 30 ns. On constate que la force d'inertie s'exerce alors sous la forme d'oscillations d'amplitude constante après le front avant de l'impulsion. Le terme $d^2\delta/dt^2$ est donc clairement le terme dominant dans l'équation 5.7. L'enlèvement est susceptible d'intervenir pendant l'impulsion à chaque "respiration" de la particule. Sur la figure 5.12, la force mécanique s'exerçant sur la particule est comparée à l'estimation de l'adhésion par la force de van der Waals (eq. 2.1). Contrairement aux formes d'impulsions étudiées expérimentalement, la condition d'enlèvement avec cette impulsion théorique est satisfaite avec une fluence $F_{las} = 350$ mJ cm⁻². Le régime de la réponse

⁷En réalité, le calcul tient compte d'un temps de montée de 100 ps.

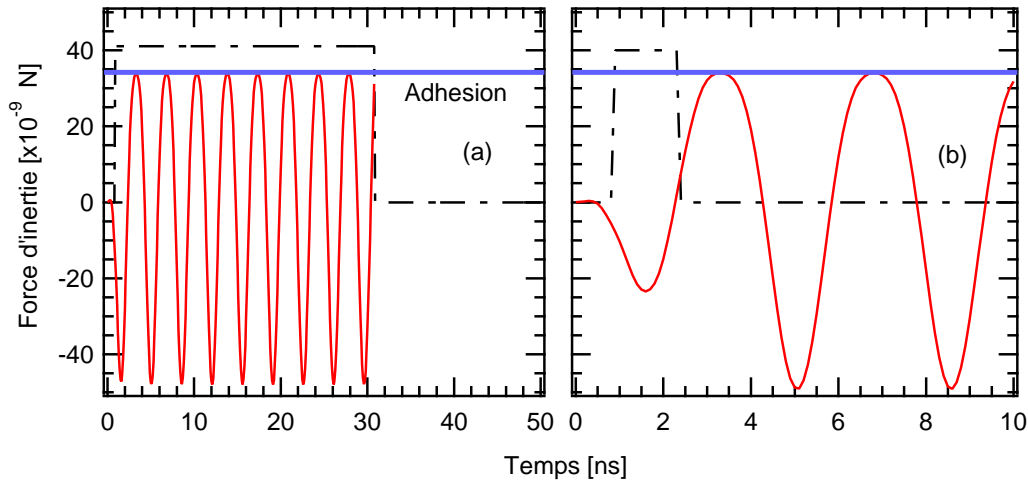


FIG. 5.12 – Force d'inertie en fonction du temps pour des impulsions théoriques rectangulaires. La ligne pointillée indique la forme temporelle de l'impulsion (u.a.) utilisée pour chacune des situations. Pour chaque impulsion, la valeur de la fluence laser a été choisie pour obtenir une force d'inertie égale à l'estimation de l'adhésion. (a) Pour une durée d'impulsion de 30 ns, le calcul est réalisé avec une fluence laser $F_{las} = 350 \text{ mJ cm}^{-2}$. (b) Pour une durée d'impulsion de 1,5 ns, la particule oscille en phase avec l'accélération et la décélération de la surface. La fluence $F_{las} = 9 \text{ mJ cm}^{-2}$ est alors suffisante pour atteindre la même valeur de force d'enlèvement.

élastique est clairement plus efficace que le régime "quasi-statique". En effet, on peut immédiatement imaginer l'avantage de ce régime où uniquement le front avant de l'impulsion joue un rôle. L'énergie située dans le reste de l'impulsion est alors inutile. Par conséquent, l'enlèvement est totalement indépendant la durée d'impulsion. le seuil d'enlèvement des particules peut donc être abaissé théoriquement à une valeur aussi faible que nécessaire en raccourcissant l'impulsion.

5.4.2 Enlèvement résonnant

Dans l'utilisation de la réponse élastique de la particule, il est possible d'être encore plus performant pour procéder à son enlèvement. L'idée consiste à utiliser à la fois la montée et la descente de l'impulsion pour exciter les oscillations de déformation. Pour cela, il faut agir en phase avec les déformations de la particule. Il faut alors faire coïncider l'expansion des matériaux résultant du front avant de l'impulsion avec les contractions de la particule et les arrêts de la surface par l'action du front arrière avec les relaxations de la particule. La figure 5.12.a montre l'exemple d'une impulsion en phase avec la première "respiration" de la particule. L'impulsion rectangulaire a une durée d'impulsion de 1,5 ns. Cette durée correspond à environ une demi-période des oscillations de déformation des particules de SiO_2 de rayon $R = 250 \text{ nm}$. Dans ces conditions, une fluence laser $F_{las} = 9 \text{ mJ cm}^{-2}$ est suffisante pour atteindre la même force d'inertie qu'en 5.12.a. On constate que cette méthode permet de générer

des oscillations plus fortes après l'impulsion que celles générées pendant l'impulsion. Dans cet exemple, la descente de l'impulsion est réalisée en phase avec la première réponse de la particule. Une impulsion plus longue aurait pu également permettre d'être en phase avec les oscillations suivantes. Néanmoins, cette réponse résonnante ne peut être envisagée que pour des impulsions très courtes qui n'excèdent pas le temps de quelques oscillations de la particule. En effet, les oscillations s'amortissent rapidement par différents mécanismes [76]. Par conséquent, elles peuvent être totalement anéanties avant la descente de l'impulsion.

Sur ce principe, on peut également imaginer l'utilisation d'un train d'impulsions avec des durées d'impulsions et un taux de répétition permettant d'avoir les fronts d'impulsions en phase avec la "respiration" de la particule pour l'éjecter en s'appuyant sur l'effet cumulé de chaque front. En abaissant le seuil d'enlèvement à des niveaux de fluence très bas, cette méthode pourrait alors s'avérer prometteuse pour augmenter la fenêtre de travail pour un nettoyage non-destructif des surfaces [91]. Malgré sa difficulté de mise en oeuvre, cette technique semble correspondre de la seule véritable possibilité pratique d'éjecter des particules nanométriques par effet mécanique induit par laser.

5.5 Synthèse et perspectives expérimentales

L'influence de la forme temporelle de l'impulsion laser sur l'enlèvement de particules a été étudiée conjointement par les approches expérimentales et théoriques. Les expériences basées sur la commutation électro-optique d'une impulsion laser à excimères démontrent que l'effet mécanique n'est pas le mécanisme d'enlèvement dominant dans les situations expérimentales. Par conséquent, la description du nettoyage par laser donnée pendant plus de 10 ans sur les bases de ce mécanisme est clairement erronée. En effet, selon notre description théorique, les situations expérimentales usuelles se situent dans le cadre du régime de la force d'inertie qui demeure inefficace pour l'enlèvement de particules submicroniques. Les expériences réalisées ont permis de démontrer le caractère négligeable de cette force. Les résultats des expériences sur les particules de SiO_2 ($R = 250$ nm) et de PS ($R = 190$ et $R = 95$ nm) ne peuvent être expliqués quantitativement que sur la base d'un mécanisme dominant de nature très différente et qui reste à identifier.

Les expériences montrent que l'énergie située dans la queue de l'impulsion ne participe pas à l'enlèvement. Cette énergie peut donc être considérée comme néfaste puisqu'il ne s'agit que d'une source potentielle d'endommagement du matériau. La corrélation observée entre les seuils d'enlèvement et les températures de surface indique le caractère thermique que doit posséder le mécanisme principal d'enlèvement. Cette observation motive l'étude détaillée de l'ensemble des mécanismes d'ablation observables dans le contexte du nettoyage particulaire par laser (chap. 7).

Malgré l'inefficacité des formes d'impulsions usuelles pour l'éjection de particules submicroniques par effet mécanique, la description théorique permet d'imaginer des méthodes d'enlèvement utilisant des formes d'impulsions singulières. En effet, pour rendre l'effet mécanique efficace, il est nécessaire d'utiliser la réponse élastique de la particule. Ceci impose l'utilisation d'impulsions aux modulations ultra-brèves (sub-nanosecondes). La prévision de l'enlèvement de particules avec des fluences extrêmement faibles par l'utilisation d'un train d'impulsions en phase avec les oscillations élastiques des particules offre, en théorie, des perspectives intéressantes. Néanmoins, cette méthode reste à démontrer expérimentalement. Elle nécessite des sources lasers où la durée d'impulsion et le taux de répétition sont continuellement ajustables pour entrer en résonance avec les différents types de particules rencontrées dans les situations expérimentales. Par conséquent, la mise en œuvre d'une telle méthode rendrait le nettoyage laser nettement plus complexe et nécessitant des moyens technologiques plus importants. Ces derniers points sont autant de facteurs limitant le développement de cette technique pour des applications industrielles.

Chapitre 6

Dynamique d'éjection des particules non-absorbantes : identification des mécanismes d'enlèvement

Sommaire

6.1	La vitesse d'éjection comme signature du mécanisme d'enlèvement	94
6.2	Expériences de visualisation de l'éjection des espèces . .	94
6.2.1	Description du dispositif expérimental	95
6.2.2	Interaction des espèces éjectées avec la pression résiduelle	96
6.2.3	Détermination de la distribution des vitesses	97
6.3	Analyses de temps de vol	99
6.3.1	Coexistence de différents mécanismes à différents régimes	99
6.3.2	L'ablation locale du substrat pour les fluences élevées . . .	101
6.3.3	Un mécanisme non destructif pour les fluences faibles . . .	102
6.4	Rôle de l'humidité relative	105
6.4.1	Effets possibles de l'humidité	105
6.4.2	Influence du dégazage des substrats	105
6.5	Synthèse	108

Sur ce thème :

D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte et M. Sentis, "Time-of-flight measurements of ejected particles during dry laser cleaning", Appl. Phys. B, 84:517-521, 2006.

D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte et M. Sentis, "Dynamics of particle ejection in dry laser cleaning", Proc. SPIE, 6261:0C, 2006.

Des mécanismes de natures très différentes peuvent conduire à l'enlèvement de particules. Néanmoins, l'identification de ces mécanismes est très difficile à réaliser dans les situations expérimentales. Dans ce chapitre, nous proposons une approche expérimentale basée sur la diffusion permettant de caractériser la dynamique des espèces éjectées. La mesure *in situ* des vitesses caractéristiques d'éjection vise à faire la distinction entre les différents processus d'enlèvement. Cette méthode est appliquée à des expériences d'enlèvement de particules submicroniques transparentes sur substrat absorbant avec une source nanoseconde.

6.1 La vitesse d'éjection comme signature du mécanisme d'enlèvement

Afin d'identifier les mécanismes responsables de l'éjection des particules, de nombreuses études expérimentales ont déjà été réalisées. Elles concernent notamment l'influence de la taille des particules [4, 5, 85, 88], de la nature du couple substrat-particule [4, 20, 47, 85, 87] et des paramètres d'irradiation [5, 73, 92, 93] sur l'efficacité du procédé. La caractérisation du mouvement de la surface due à l'irradiation laser a également été réalisée [90, 94]. Cependant, parmi ces travaux, il n'existe aucune démonstration expérimentale claire du processus prédominant lors de l'éjection des particules submicroniques. Comme approche nouvelle, notre étude a pour objectif d'étudier la dynamique d'éjection des particules en utilisant une technique optique basée sur la diffusion de ces dernières lors de leur traversée d'un faisceau sonde. En particulier, la mesure de la vitesse d'éjection doit permettre de faire la distinction entre les familles de mécanismes possibles. Par exemple, la vitesse d'éjection résultant d'un effet mécanique doit être très différente de celle résultant d'un processus ablatif. Ainsi, contrairement aux études existantes qui étudient les dépendances vis à vis des paramètres pour extraire des conclusions, cette approche vise à identifier directement le mécanisme d'enlèvement par la mesure *in situ* du comportement des particules éjectées. Nous considérons alors la dynamique d'éjection comme une signature expérimentale du mécanisme d'enlèvement des particules.

6.2 Expériences de visualisation de l'éjection des espèces

La caractérisation de la dynamique d'éjection des espèces est réalisée durant les expériences d'enlèvement de particules de silice (SiO_2) de rayon $R = 250$ nm déposées sur silicium (Si) avec la source ArF (voir tab. 4.1). Ces particules étant impossibles à détecter avec des systèmes d'observation à longues distances de travail, un dispositif basé sur l'observation de la diffusion des particules est utilisé. Chaque observation correspond à l'irradiation du substrat par une impulsion unique sous atmosphère résiduelle d'air de quelques 10^{-2} Pa.

6.2.1 Description du dispositif expérimental

Pour étudier le détachement des particules, les substrats calibrés sont placés dans une petite enceinte à vide développée spécialement pour cette application. L'enceinte permet de travailler avec une pression résiduelle de 5×10^{-2} Pa. Cela permet (i) d'éviter les phénomènes de redépôt de particules et (ii) de s'affranchir du ralentissement des particules éjectées par collisions avec les atomes de l'atmosphère ambiante. L'enceinte à vide est équipée de trois fenêtres optiques. Deux d'entre elles permettent le passage du faisceau incident et du faisceau sonde. La troisième est destinée à la visualisation du nuage diffusant de particules. Comme le montre la figure 6.1, la détection rapide des particules est obtenue à l'aide d'une caméra rapide CCD intensifiée (ICCD, Princeton Instruments, model 576/RB-E) équipée d'un dispositif optique conçu autour d'un objectif photographique (Pentax FAJ 75-300 mm). Les observations sont réalisées avec une résolution spatiale d'environ $4 \mu\text{m}$. Pour sonder les particules, un fin pinceau lumineux qui intercepte l'axe z (perpendiculaire à la surface) est formé à l'aide d'une lentille cylindrique ($f = 50$ mm). La mesure correspond donc à la diffusion causée par l'ensemble des particules le long de l'axe z . Le laser sonde est une source Nd:YAG doublée continue ($\lambda = 532$ nm) de puissance $P = 10$ mW pour un diamètre de faisceau $w \cong 0,9$ mm à $1/e^2$. Le pinceau lumineux se propage avec un angle de 20° par rapport à la direction d'observation. Comme conséquence de la théorie de la diffusion par des sphères, cet angle est minimisé en fonction des contraintes d'encombrement et une polarisation linéaire parallèle à l'axe z est choisie pour obtenir une efficacité maximale du phénomène de diffusion

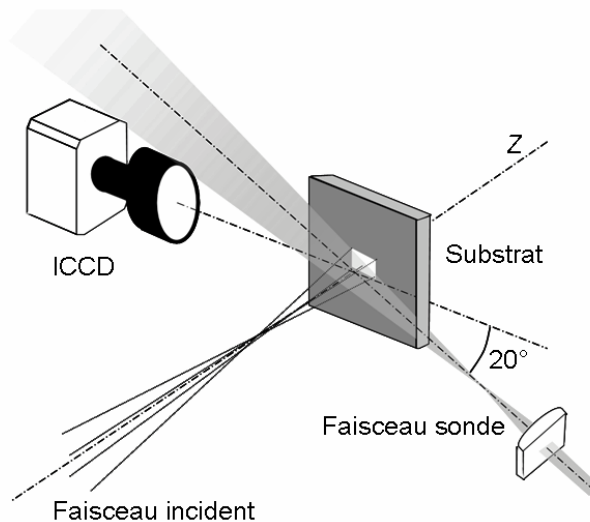


FIG. 6.1 – Configuration géométrique pour les observations expérimentales de diffusion. Le faisceau sonde provient d'un laser Nd:YAG doublé continu ($\lambda = 532$ nm) et se propage avec un angle de 20° par rapport à la direction d'observation. La distribution de l'intensité diffusée le long de l'axe z est mesurée à l'aide d'une caméra ICCD qui est synchronisée avec l'impulsion laser incidente. L'enceinte à vide n'est pas montrée sur cette représentation.

(voir 3.1.4). Le retard t entre l'impulsion laser et le déclenchement de l'observation est ajusté à l'aide d'un générateur d'impulsion retardée programmable (Princeton Instrument, Inc, PG-200). Les fluctuations temporelles (*jitter*) autour du retard choisi sont d'environ 50 ns durant ces expériences. Une porte temporelle de 1 μ s est utilisée pour la plupart des observations.

6.2.2 Interaction des espèces éjectées avec la pression résiduelle

Les mesures de l'intensité diffusée par des particules de rayon 250 nm sont réalisées pour des fluences supérieures au seuil d'enlèvement F_{th} . À partir des observations de microscopie données à la figure 4.3, on peut directement déduire que F_{th} vaut environ 130 mJ cm^{-2} . Les images du nuage de particules capturées pendant le nettoyage laser de la surface avec une fluence $F_{las} = 165 \text{ mJ cm}^{-2}$ dans l'enceinte sont montrées sur la figure 6.2. Pour visualiser la propagation du nuage, différents retards t entre l'impulsion laser et la porte d'observation de 1 μ s sont appliqués. La palette de 16 niveaux de gris est ajustée sur le maximum d'intensité pour chacune des images. En accord avec la position des espèces à environ 1,1 mm de la cible pour un retard t de 120 μ s, on peut directement conclure que les particules parcourent la zone d'observation avec une vitesse moyenne d'environ 9 m s^{-1} .

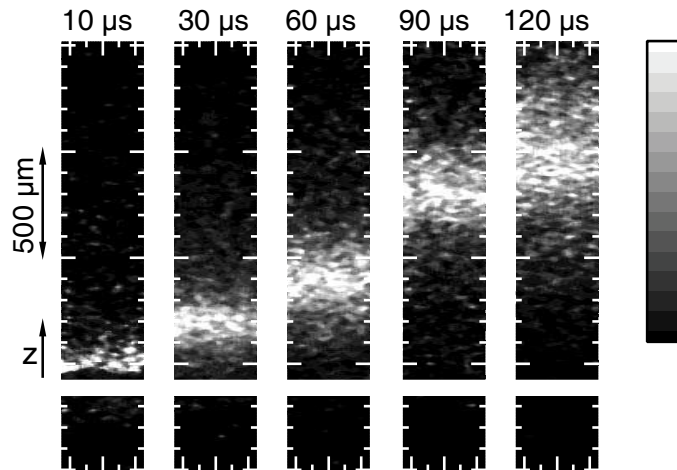


FIG. 6.2 – Images de la diffusion par le nuage de particules obtenues durant l'éjection sous vide avec une fluence laser $F_{las} = 165 \text{ mJ cm}^{-2}$ ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$). Différents retards t entre l'impulsion laser et la porte temporelle d'observation de 1 μ s sont appliqués. Pour chacune des images, la bande blanche correspond à la position de la surface.

Des informations plus précises sur la propagation du nuage de particules sont obtenues à partir des profils $I(z)$ du signal diffusé en fonction de la distance à la cible. Les courbes $I(z)$ sont extraites des images par moyennage du signal sur 40 colonnes de pixels ($\approx 150 \mu\text{m}$) autour de l'axe z . Plusieurs distributions $I(z)$, enregistrées au

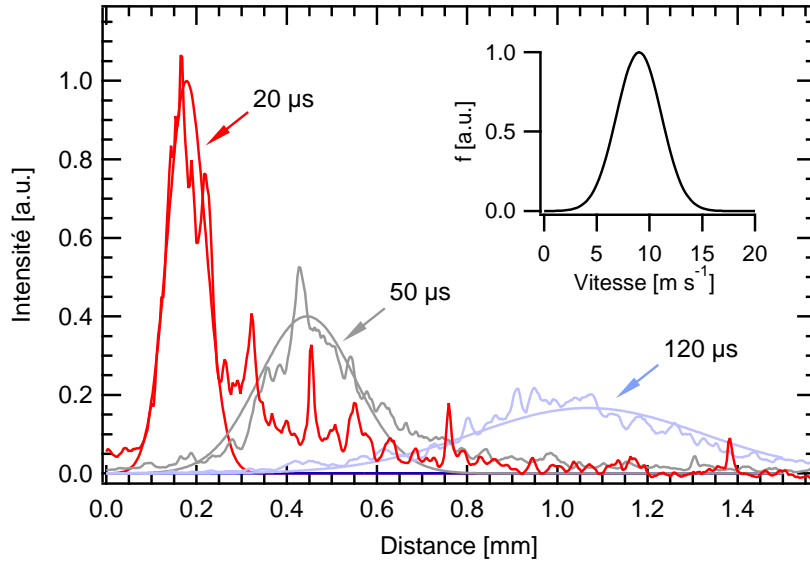


FIG. 6.3 – Intensité en fonction de la distance à la cible. Les profils sont obtenus à partir des images de diffusion réalisées pendant les expériences de nettoyage laser avec une fluence $F_{las} = 165 \text{ mJ cm}^{-2}$ et pour des retards de 20, 50 et 120 μs . Les courbes d'intensité lissées sont calculées avec l'hypothèse de la distribution de vitesse insérée dans la figure.

cours de l'enlèvement de particules par laser avec une fluence $F_{las} = 165 \text{ mJ cm}^{-2}$, sont présentées sur la figure 6.3. Les profils $I(z)$ permettent de réaliser des mesures de temps de vol (TOF) avec une bonne précision. On note que la distance z_{max} correspondant au maximum d'intensité diffusée augmente avec le retard t . La distance z_{max} est présentée en fonction du retard t sur la figure 6.4a. La pente représente la vitesse $u_{tof} = \Delta z_{max} / \Delta t$ des particules. Elle reste constante dans la région d'observation. Pour ces conditions expérimentales, les particules n'interagissent donc pas significativement avec l'atmosphère de pression résiduelle $P = 5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. Par conséquent, jusqu'à 1,5 mm, les collisions entre les espèces éjectées et les atomes de gaz résiduels ne perturbent pas la propagation des particules. Ainsi, les analyses de temps de vol permettent de déterminer directement la vitesse caractéristique de l'éjection des particules (vitesse initiale) pendant le procédé de nettoyage laser. Pour des fluences modérées, les vitesses d'éjections mesurées à partir de ces analyses sont présentées sur la figure 6.4b. On peut noter que les analyses sont possibles pour des fluences très proches de F_{th} . Les mesures aboutissent à l'observation d'une vitesse d'éjection initiale augmentant de 7,8 à 21 m s^{-1} pour des fluences variant de 140 à 300 mJ cm^{-2} .

6.2.3 Détermination de la distribution des vitesses

Après la démonstration que les particules ne subissent pas de force de ralentissement pendant leur propagation dans la région d'observation, des informations plus

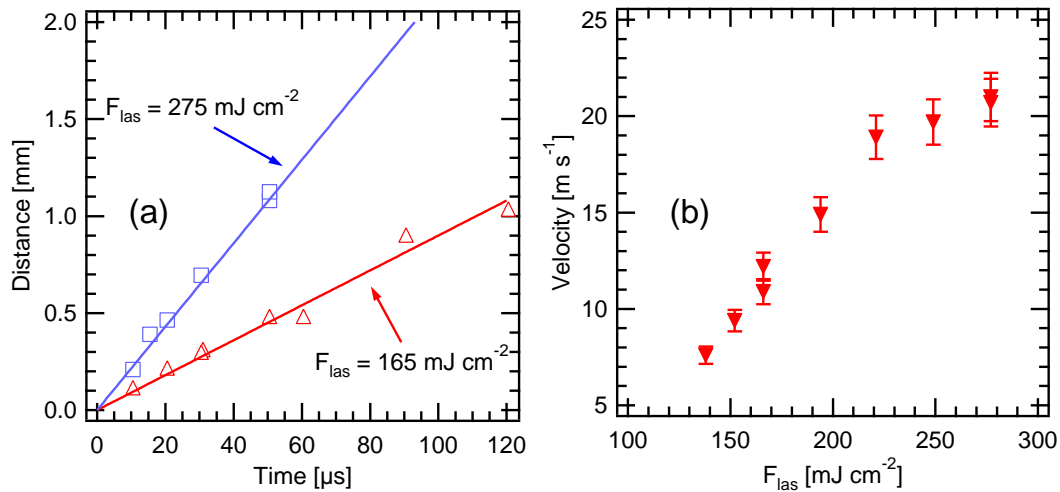


FIG. 6.4 – (a) Distance z_{max} en fonction du retard t . Les relevés correspondent aux analyses TOF présentées sur la figure 6.3. (b) Vitesse d'éjection des particules en fonction de la fluence laser. Les barres d'erreurs correspondent à l'écart type (\pm) des relevés.

complètes peuvent être obtenues à partir des profils d'intensité $I(z)$. En effet, à partir de la connaissance de l'instant d'observation t , le profil de diffusion $I(z)$ peut être directement converti en la distribution de vitesses des particules éjectées. Comme simplification, nous supposons une distribution de vitesses unidimensionnelle décrite par une Maxwellienne avec une vitesse de centre de masse u_{cm} dans la direction z , soit :

$$f(u_z) \propto \exp \left[- \left(\frac{u_z - u_{cm}}{2 \sigma_u} \right)^2 \right]. \quad (6.1)$$

L'intégration d'une distribution de vitesses $f(u_z)$ conduit à une densité de particules en fonction de la distance z par rapport à la cible donnée par :

$$n(z) \propto \frac{1}{t} f\left(\frac{z}{t}\right). \quad (6.2)$$

Comme le montre la figure 6.3, l'équation 6.2 avec l'hypothèse 6.1 fournit une bonne description des profils expérimentaux $I(z)$ obtenus pour $F_{las} = 165 \text{ mJ cm}^{-2}$. À partir de cette comparaison, on déduit une vitesse de centre de masse égale à $8,9 \text{ m s}^{-1}$ avec un écart-type σ_u de $1,5 \text{ m s}^{-1}$ autour de cette vitesse. La distribution de vitesses qui correspond à cette hypothèse est montrée par insertion dans la figure 6.3. En suivant la même argumentation, on peut donc obtenir l'ensemble des informations sur les vitesses d'éjection initiales par la capture d'une seule image. En effet, après calibration (spatiale et temporelle), la distribution complète des vitesses des particules éjectées peut être déduite du profil $I(z)$ par l'équation 6.2 écrite sous la forme :

$$f(u_z) \propto t I(u_z t). \quad (6.3)$$

La largeur de la distribution des vitesses peut apporter des informations intéressantes sur les situations expérimentales. En particulier, elle permet d'estimer la distribution des forces d'adhésion des particules déposées.

6.3 Analyses de temps de vol

L'imagerie de diffusion est un dispositif adapté pour réaliser des analyses de temps de vol des particules éjectées dans nos expériences de nettoyage laser. En particulier, il permet de mesurer la vitesse initiale des particules qui est caractéristique du processus d'éjection. A partir de ces analyses *in situ*, l'objectif est donc d'identifier les mécanismes d'enlèvement dans les situations expérimentales.

6.3.1 Coexistence de différents mécanismes à différents régimes

Des images de diffusion réalisées pendant les expériences d'enlèvement de particules avec différentes fluences lasers sont montrées sur la figure 6.5. Les images capturées pour différents retard t montrent que lorsque F_{las} varie au dessus du seuil F_{th} , on observe des comportements d'éjection extrêmement différents. Comme résultat majeur, le détachement des particules pour une fluence $F_{las} = 410 \text{ mJ cm}^{-2}$ est divisé en deux composantes se propageant avec des vitesses différentes. Cette observation supporte l'hypothèse de la coexistence de deux mécanismes d'enlèvement lors de l'éjection des particules. La présence d'une unique composante lente (respectivement rapide) pour les fluences lasers faibles (respectivement élevées) témoigne d'un régime où un seul mécanisme est dominant. Il existe donc au moins deux régimes d'enlèvement associés à deux mécanismes distincts. Pour une fluence $F_{las} = 410 \text{ mJ cm}^{-2}$, on travaille dans des conditions transitoires où les deux mécanismes coexistent.

Afin d'analyser plus précisément ces comportements, la figure 6.6.c résume les valeurs de vitesses obtenues par des mesures de temps de vol (voir 6.2.3) en fonction de la fluence laser. Au dessus de $F_{th} \cong 130 \text{ mJ cm}^{-2}$ (fig. 6.6.a), les particules sont éjectées avec une vitesse caractéristique qui augmente progressivement de 7,6 à 36,8 m s^{-1} . Dans une gamme de fluence allant de 300 à 500 mJ cm^{-2} , on observe une chute progressive de l'intensité du signal diffusé en même temps que l'apparition d'un signal provenant d'une composante plus rapide (fig. 6.6.b). L'observation de ce comportement transitoire montre bien le passage d'un mécanisme d'enlèvement à un autre. Dans le régime des fluences élevées, seul le nuage le plus rapide subsiste. De plus, cette composante acquiert des vitesses élevées (en augmentant F_{las}) beaucoup plus rapidement que la composante lente. En effet, la vitesse de propagation du nuage rapide augmente linéairement de 66 à 231 m s^{-1} lorsque la fluence varie de 415 à 680 mJ cm^{-2} . À partir des valeurs caractéristiques des vitesses mesurées dans les différents régimes, l'étape suivante consiste à identifier les deux mécanismes responsables des deux composantes éjectées.

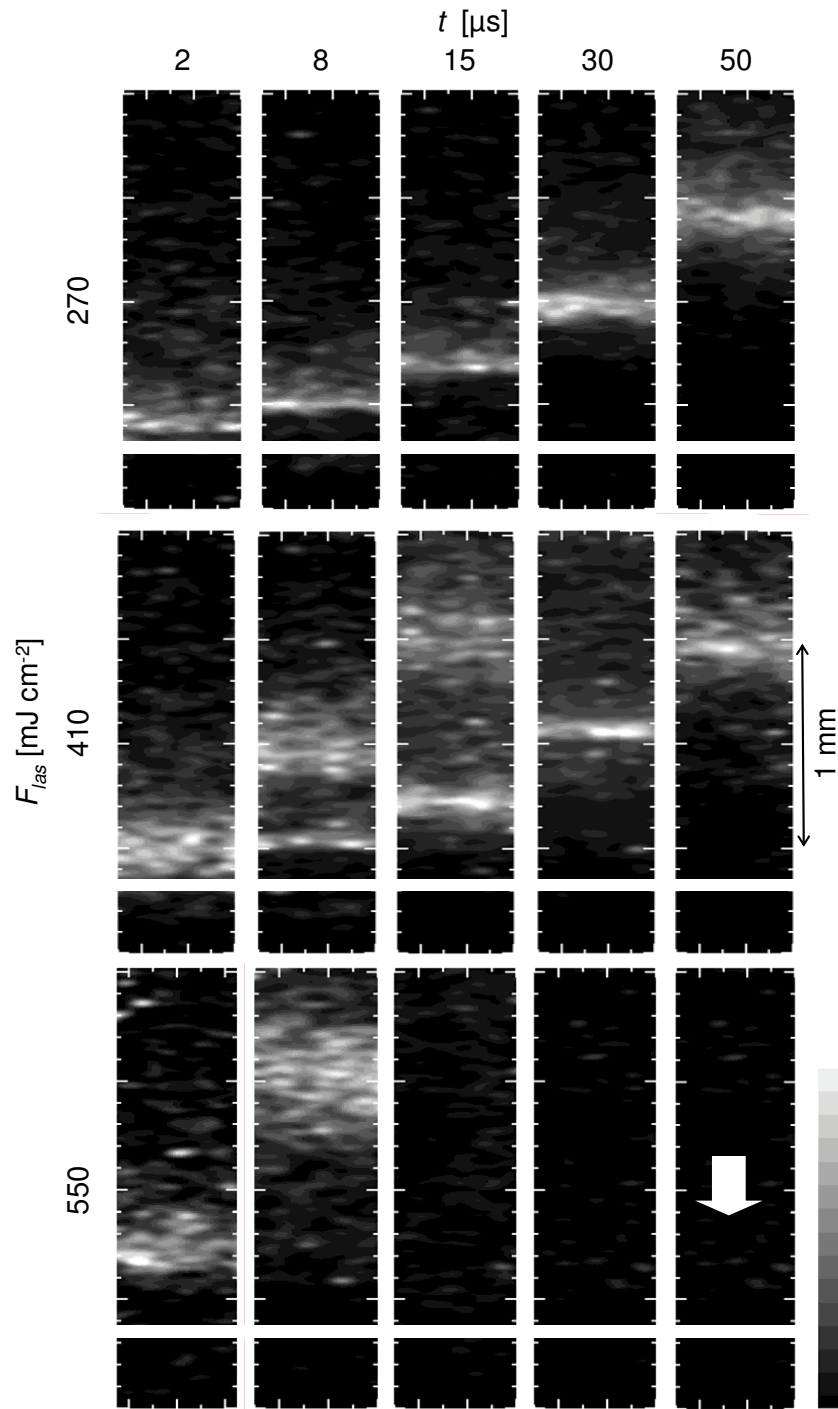


FIG. 6.5 – Images de diffusion capturées durant l'éjection de particules de SiO_2 ($R = 250 \text{ nm}$) par le laser ArF ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 15 \text{ ns}$) avec différentes fluences. La propagation du nuage est analysée en enregistrant des images pour différents retards t entre l'impact laser et la porte d'observation ($1 \mu\text{s}$). Sur chacune des images, la barre blanche correspond à la position de la cible. La flèche indique la direction de propagation du laser nanoseconde.

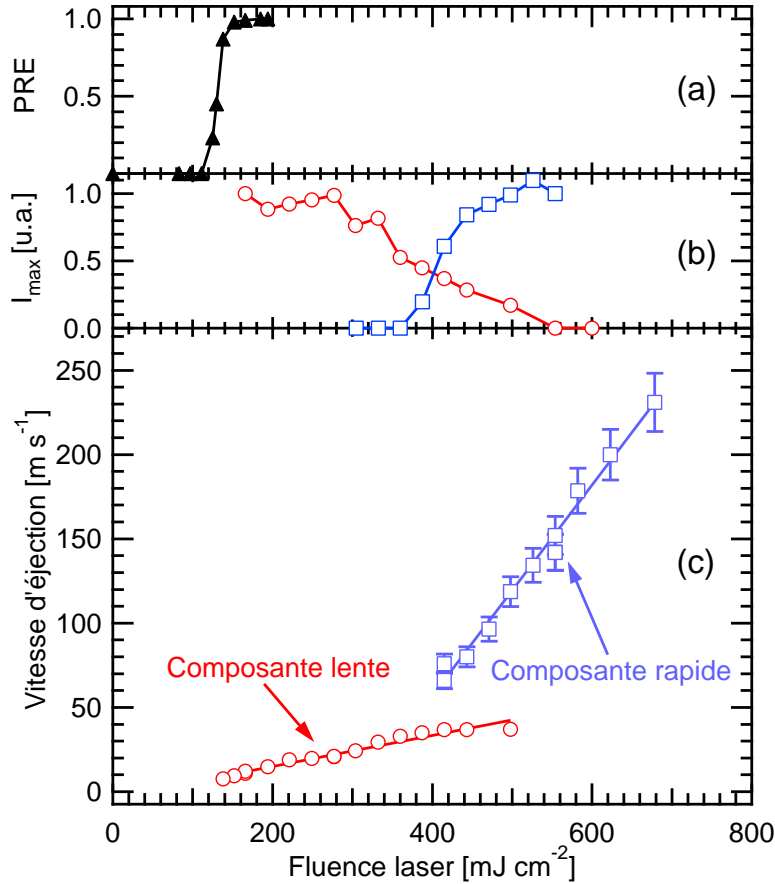


FIG. 6.6 – Efficacités d'enlèvement (a), intensités (b) et vitesses (c) des nuages de particules mesurées en fonction de la fluence laser F_{las} durant les expériences d'enlèvement de particules de SiO₂ de rayon $R = 250$ nm avec la source ArF ($\lambda_{las} = 193$ nm, $\tau_{las} = 15$ ns). Au dessus du seuil d'enlèvement, on constate la présence de deux composantes à différents régimes de fluences.

6.3.2 L'ablation locale du substrat pour les fluences élevées

Après les expériences d'irradiation, les surfaces nettoyées sont analysées par microscopie électronique. Comme le montre la figure 6.7, pour les fluences correspondant à la présence de la composante rapide, des cratères sont observés aux positions où étaient initialement déposées les particules. Les endommagements ont des diamètres d'environ 150 nm pour les fluences situées entre 300 et 700 mJ cm⁻². La taille des cratères (inférieure à λ_{las}) montre que l'ablation locale du substrat résulte des phénomènes d'exaltation de champ proche optique décrits par la théorie de Mie (3.1.2).

Par conséquent, on peut raisonnablement considérer l'ablation locale du substrat comme le mécanisme principal d'enlèvement [2, 25] pour le régime des fluences élevées. La vitesse de propagation des particules est alors obtenue par transfert de la quantité de mouvement des espèces ablatées. Dans ce régime, nous avons constaté

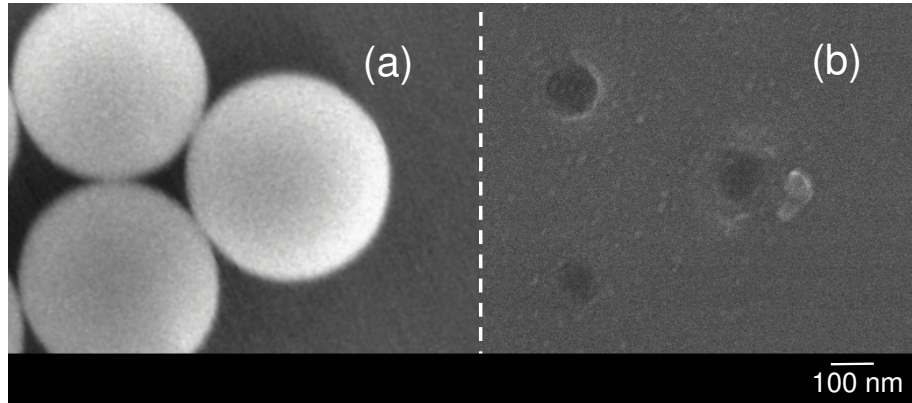


FIG. 6.7 – Images MEB d’une surface de Si sur laquelle a été déposées des sphères de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm avant (a) et après irradiation (b) avec une fluence $F_{las} = 430 \text{ mJ cm}^{-2}$ ($\lambda_{las} = 193$ nm, $\tau_{las} = 15$ ns). Après irradiation, on constate la présence de cratères de diamètres variant entre 100 et 150 nm aux endroits où se trouvaient les particules.

que la vitesse des particules augmentait rapidement avec la fluence. Néanmoins, la taille des cratères observés par MEB pour la même gamme de fluence ne varie pas de manière significative. Par conséquent, on en déduit que c’est l’énergie cinétique des espèces ablatées, plutôt que leur quantité, qui augmente avec la fluence.

Bien que ce mécanisme ne soit pas compatible avec des exigences de nettoyage extrême (sans endommagement), l’utilisation de sphères pour le confinement en champ proche de l’énergie laser à des échelles sub- λ_{las} présente un grand intérêt pour d’autres applications. Parmi ces applications, nous discuterons des potentialités de cette méthode pour le nano-marquage [95] ou la nano-structuration des matériaux [61, 69, 96] dans le chapitre 7.

6.3.3 Un mécanisme non destructif pour les fluences faibles

Pour les fluences proches du seuil F_{th} , l’identification du mécanisme responsable de l’enlèvement est plus complexe. En effet, pour des fluences inférieures à 280 mJ cm^{-2} , aucun impact n’est détecté avec la résolution d’observation du MEB (voir 2.2.2.2). Dans ce régime, nous considérons donc le mécanisme d’enlèvement comme non destructif. Il existe une fenêtre de travail permettant un nettoyage sans endommagement pour cette situation. Cependant, pour optimiser le procédé, il reste à identifier ce mécanisme. Les études les plus récentes présentent (i) l’expansion thermique rapide des matériaux [1, 4] et (ii) l’évaporation explosive de l’humidité de l’air ambiant adsorbée à proximité de la particule [26, 27] comme pouvant contribuer à l’éjection des particules dans les situations expérimentales. Avec les observations du chapitre 5, l’hypothèse (i) semble très peu probable. En effet, nous avons montré que l’expansion du substrat a un rôle négligeable dans la force d’enlèvement lorsque les matériaux sont irradiés avec le laser XeCl ($\tau_{las} = 50$ ns). La source ArF a une durée

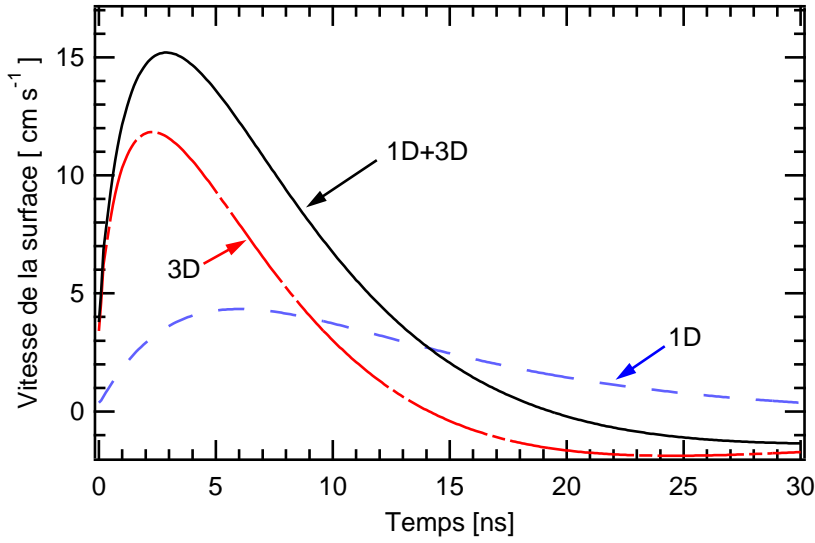


FIG. 6.8 – Vitesse d’expansion d’une surface de Si en fonction du temps. Le calcul est réalisé pour une forme temporelle théorique donnée par $I(t) = I_0(t/\tau) \exp(t/\tau)$ avec une durée d’impulsion de 15 ns et $F_{las} = F_{th} = 130 \text{ mJ cm}^{-2}$ ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$).

d’impulsion plus courte ($\tau_{las} = 15 \text{ ns}$). Par conséquent, l’effet mécanique exercé sur les particules est plus important. Cependant les prévisions théoriques indiquent que les situations restent similaires avec les deux lasers. Pour confirmer la validité de notre description et définitivement conclure pour l’ensemble des situations expérimentales, l’hypothèse (i) est à nouveau analysée ici. N’excluant aucune hypothèse, nous confrontons donc les vitesses mesurées aux descriptions des mécanismes (i) et (ii).

L’étude de l’effet mécanique (chap. 5) montre que les déformations élastiques de la particule peuvent contribuer de manière significative dans l’éjection. Néanmoins, cette situation nécessite des impulsions courtes ou des particules de tailles suffisamment grandes. La période de déformation élastique T_0 d’une particule de SiO_2 de rayon $R = 250 \text{ nm}$ est d’environ 3 ns (fig. 5.3). Cette période reste courte par rapport à la durée de l’impulsion laser utilisée dans cette expérience ($\tau_{las} = 15 \text{ ns}$). Par conséquent, notre description, en accord avec la théorie de N. Arnold *et al.* [1], indique que nous travaillons dans le régime "quasi-statique" de la force d’inertie. La réponse élastique de la particule est négligeable. Dans une telle situation, la particule se déplace sans déformation avec la surface en expansion. La vitesse d’éjection ne peut donc pas dépasser celle de la surface. Les contributions 1D et 3D (prenant en compte la présence du point chaud situé sous les particules) de l’expansion de la surface $z_s(t)$ sont calculées par l’approche numérique décrite en 3.2. Les vitesses obtenues sont données sur la figure 6.8. Les valeurs des vitesses 1D calculées sont en accord avec celles mesurées expérimentalement par Dobler *et al.* [90] pour des conditions similaires. Néanmoins, ces vitesses ne correspondent pas directement au

déplacement de la surface au voisinage des particules. En effet, le point chaud résultant des phénomènes d'exaltation de champ proche optique sous les particules contribuent localement de manière importante à la dynamique d'expansion des matériaux. La figure 6.8 montre que la vitesse globale du substrat est de l'ordre de la dizaine de centimètres par seconde pour une fluence correspondant au seuil d'enlèvement ($F_{las} = 130 \text{ mJ cm}^{-2}$).

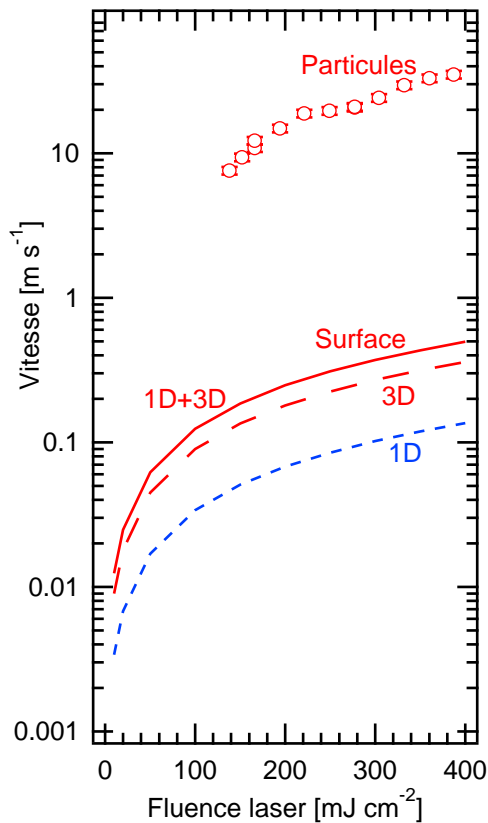


FIG. 6.9 – comparaison entre les vitesses d'éjection des particules et la vitesse d'expansion de la surface. Les vitesses d'éjections des particules correspondent aux analyses TOF des particules de SiO_2 ($R = 250 \text{ nm}$) sur Si, irradiées par la source ArF. Les vitesses d'expansion de la surface sont des vitesses calculées pour les conditions de l'expérience.

Comme le montre la figure 6.9, la vitesse d'expansion des matériaux calculée ou mesurée [90] est donc inférieure de près de deux ordres de grandeur aux vitesses caractéristiques d'éjection des particules qui ont pu être mesurées pour des fluences modérées. Cette observation démontre clairement que le mécanisme d'enlèvement dominant n'a rien à voir avec l'expansion rapide des matériaux. Nous confirmons par cette expérience que l'effet mécanique ne joue aucun rôle significatif dans l'enlèvement de particules submicroniques par laser nanoseconde. Les vitesses de particules mesurées semblent plus compatibles avec un mécanisme de type ablatif tel que l'évaporation explosive d'une humidité adsorbée au voisinage des particules [26,27]. Cette hypothèse mérite donc d'être étudiée en détails.

6.4 Le rôle de l'humidité relative

Les expériences de nettoyage sont habituellement réalisées en moins d'une heure à partir du moment où les substrats ont été placés dans l'enceinte sous une pression de 5×10^{-2} Pa). L'humidité résiduelle piégée entre les particules et le substrat (voir 2.1.3) n'a donc pas le temps d'être significativement réduite. Cette humidité adsorbée peut jouer un rôle important sur les mécanismes d'adhésion et d'enlèvement.

6.4.1 Effets possibles de l'humidité

La présence d'un ménisque d'eau à l'interstice entre particule et surface complexifie de manière importante la situation. En effet, la présence de l'humidité est susceptible d'agir sur l'ensemble des paramètres déterminants de l'étude. En particulier, la description de l'adhésion peut être modifiée par :

- l'ajout de la force de capillarité dans l'adhésion (voir 2.1.3),
- la modification de la force de van der Waals par un effet d'écrantage par l'eau environnante.

La force d'enlèvement peut également être largement modifiée par des comportements tels que :

- l'introduction d'une nouvelle contribution résultant de l'évaporation du ménisque liquide,
- la modification de la répartition d'énergie laser autour des particules en fonction de l'eau environnante.

De nouvelles descriptions théoriques prenant en compte ces effets devraient permettre d'estimer l'influence de l'humidité sur les situations expérimentales. En particulier, une étude sur la dépendance du ménisque formé (géométrie, volume, ...) en fonction de l'humidité relative aiderait à distinguer le rôle de chacun de ces phénomènes. Néanmoins, une telle description nécessite des calculs théoriques complexes et sophistiqués. Dans ce contexte, nous choisissons de chercher une signature expérimentale de l'éjection de particules par évaporation explosive de l'humidité pour guider les futurs développements théoriques.

6.4.2 Influence du dégazage des substrats

Dans le but de démontrer que l'humidité joue un rôle sur l'enlèvement des particules, les expériences de mesures d'efficacité et de vitesse sont répétées sur des substrats où l'humidité est réduite. En effet, si la composante lente observée pour les fluences faibles disparaît avec l'humidité, alors la démonstration d'un mécanisme d'enlèvement basé sur l'humidité sera faite.

Expérience préliminaire. Dans un premier temps, des essais de nettoyage sont réalisés en fonction du temps durant lequel l'échantillon reste dans l'enceinte dans laquelle un système de pompage maintient une pression résiduelle de 5×10^{-2} Pa.

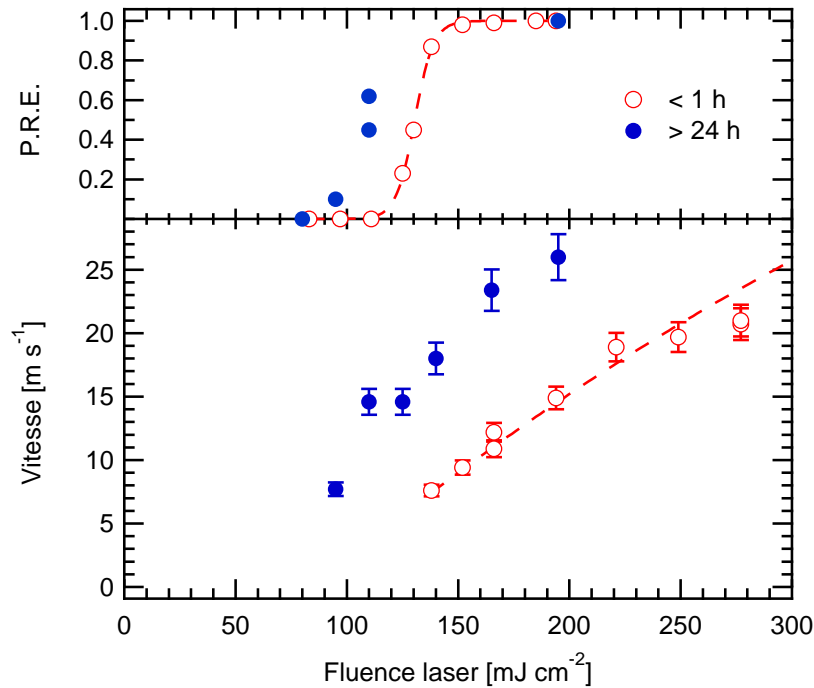


FIG. 6.10 – Mesures de l'efficacité et de la vitesse d'enlèvement de particules de SiO_2 de rayon $R = 250$ nm sur Si à l'aide de la source ArF avant et après que les substrats aient été maintenus sous une pression résiduelle de 5×10^{-2} Pa pendant 24 heures. Après dégazage dans ces conditions, le seuil d'enlèvement est abaissé et l'éjection est plus rapide.

L'objectif est de réduire l'humidité en augmentant le temps de pompage dans l'enceinte. Vraisemblablement, cette approche ne permet pas d'éliminer complètement l'humidité sur le substrat. La composante lente du nuage de particules éjectées est toujours observée. Cependant, comme le montre la figure 6.10, le seuil d'enlèvement des particules diminue et l'éjection est plus rapide lorsque l'humidité est faiblement abaissée.

La nature du mécanisme d'enlèvement n'a donc pas changé mais ce résultat montre que l'humidité contribue aux forces d'adhésion entre particules et substrat. On ne peut donc pas se limiter aux forces de van der Waals pour la description de l'adhésion dans les situations expérimentales. Cependant, les descriptions théoriques de l'adhésion données au chapitre 2 sont toutes indépendantes de l'humidité. En particulier, l'approximation standard de la force de capillarité (eq. 2.7) ne dépend pas de l'humidité relative du milieu. Par conséquent, la validité de ces descriptions mérite d'être analysée plus en détails. Dans le cadre d'une collaboration, O. Pakarinen *et al.* ont réalisé la résolution numérique exacte de la formation du ménisque d'eau (non-sphérique) à l'interstice des particules pour des paramètres correspondant à notre situation expérimentale. La méthode du calcul est celle présentée dans la référence [55]. À partir de ce calcul, la procédure numérique permet également d'évaluer la force de capillarité correspondante en fonction de l'humidité relative.

La figure 6.11 présente la force de capillarité calculée pour des particules de SiO_2 ($R = 250$ nm) déposées sur Si. Cette force est comparée à une estimation de la force de van der Waals (écranée). On constate que pour les dimensions de notre particule, l'approximation standard n'est pas valide et que la force de capillarité dépend fortement de l'humidité. En réalité, le calcul numérique montre que l'approximation standard n'est applicable que pour des particules de tailles supérieures au micromètre. La figure 6.11 montre également que la force de capillarité est largement la force d'adhésion dominante. De plus, cette force décroît largement lorsque l'humidité baisse. En conclusion, dans cette expérience, le dégazage du substrat s'accompagne d'une baisse de l'adhésion sans modifier de manière notable la force d'enlèvement.

Dégazage des substrats à température élevée. Dans l'hypothèse où le mécanisme d'enlèvement est effectivement l'évaporation explosive de l'humidité, l'observation de la composante lente après avoir maintenu le substrat pendant 24 heures sous une pression résiduelle de 5×10^{-2} Pa montre que l'humidité est toujours présente en quantité suffisante pour engendrer l'éjection des particules.

Cette nouvelle expérience vise à réduire l'humidité à des niveaux plus bas en augmentant la qualité du dégazage. Elle consiste à répéter les mesures d'efficacité d'enlèvement sur des substrats maintenus à 200 °C pendant 48 heures sous une pression résiduelle de 5×10^{-3} Pa. La figure 6.12 montre le dispositif de chauffage de l'échantillon dans l'enceinte. De manière opposée aux expériences sans chauffage, on constate que le dégazage à une température de 200 °C s'accompagne d'une augmentation du seuil d'enlèvement. Bien que le seuil ne remonte pas à une valeur de fluence

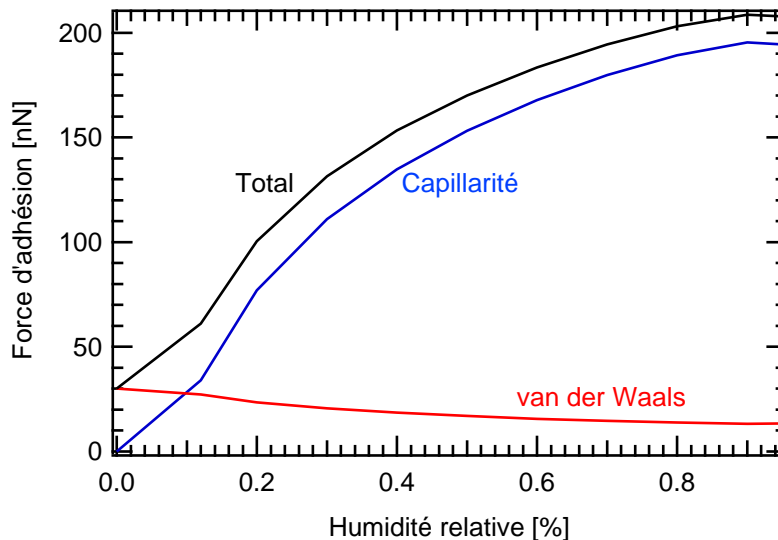


FIG. 6.11 – Calcul numérique exact de la force de capillarité en fonction de l'humidité relative ambiante s'exerçant sur des particules de SiO_2 ($R = 250$ nm) déposées sur Si. La force est comparée à une estimation de la force de van der Waals. La méthode numérique utilisée est identique à celle utilisée par O. Pakirinen *et al.* dans [55].

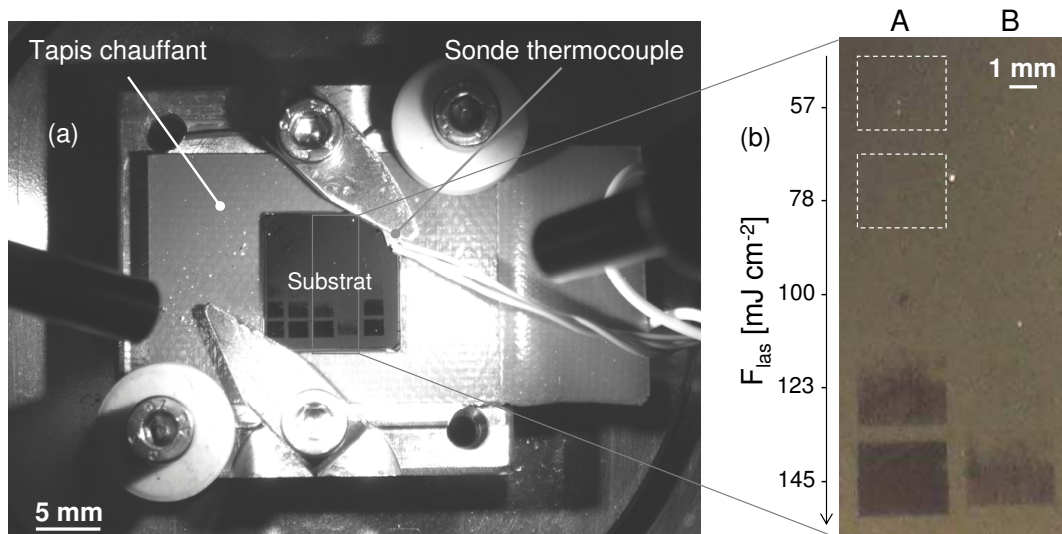


FIG. 6.12 – Dispositif de chauffage de l'échantillon et impacts lasers (ArF) réalisés avant et après dégazage. Le substrat est placé sur un tapis chauffant ($T_{max} = 210 \text{ }^\circ\text{C}$) dans une enceinte sous une pression résiduelle de $5 \times 10^{-3} \text{ Pa}$. Un thermocouple est placé à la surface de l'échantillon pour contrôler la température. La série d'impacts A pour différentes fluences est réalisée avant chauffage (moins d'une heure sous vide) et sert de référence. La série B est réalisée pour les mêmes fluences après avoir laissé dégazer l'échantillon pendant 48 heures à $210 \text{ }^\circ\text{C}$. On constate que le seuil d'enlèvement augmente après dégazage.

correspondant à la présence exclusive de la composante rapide, l'évaporation par laser de l'humidité semble donc contribuer de manière significative à l'enlèvement. En effet, tout laisse penser que l'humidité n'est toujours pas éliminée totalement avec ce dispositif simple. L'efficacité du processus est alors fonction de la quantité de liquide présente au voisinage des particules.

6.5 Synthèse

L'imagerie de diffusion se révèle une technique adaptée pour réaliser des analyses de temps de vol de particules de rayon aussi faible que $R = 250 \text{ nm}$ éjectées d'une surface par laser. La présence de deux composantes avec des vitesses caractéristiques de propagation différentes démontre que deux mécanismes distincts peuvent être à l'origine de l'enlèvement des particules. Ces deux mécanismes correspondent à deux régimes. La présence de cratères sub-longueur d'onde pour les fluences élevées supporte l'hypothèse de l'ablation locale du substrat par exaltation de champ proche optique comme mécanisme dominant. Pour les fluences modérées, c'est-à-dire proches du seuil d'enlèvement, les mesures de temps de vol mènent à la détermination de vitesses d'éjection de l'ordre de 10 m s^{-1} . Cette vitesse est d'environ deux ordres de grandeur plus élevée que la vitesse d'expansion thermique des matériaux irradiés. L'enlèvement de particules submicroniques par laser nanoseconde ne peut donc pas

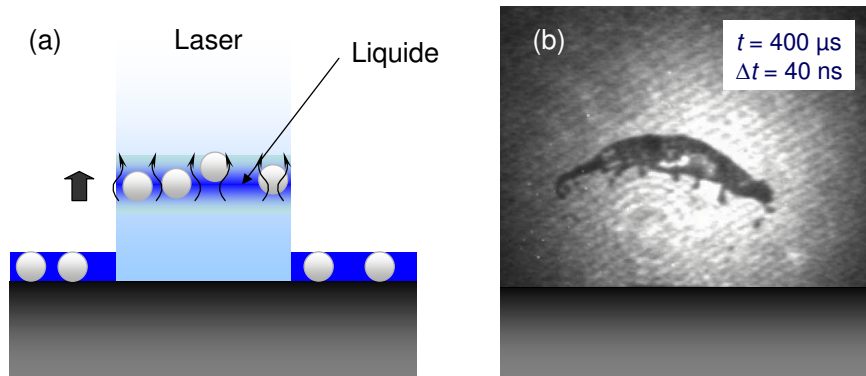


FIG. 6.13 – Le procédé laser humide : (a) Schéma de principe ; (b) Observation expérimentale de l'éjection d'une goutte de liquide déposée sur une surface d'aluminium par irradiation laser ($\lambda_{las} = 248 \text{ nm}$) pour une fluence de 400 mJ cm^{-2} . Le mécanisme est l'évaporation explosive du liquide à l'interface surface-goutte. L'image (b) est capturée par une technique d'ombroscopie avec une caméra ICCD, $400 \mu\text{s}$ après le tir laser et pour un temps d'observation de 40 ns .

être expliqué sur la base d'un effet mécanique. Les valeurs des vitesses d'éjection mesurées sont plus compatibles avec un mécanisme de type ablatif tel que l'ablation explosive d'une humidité piégée à l'interstice particule-surface. Les causes de l'éjection seraient alors très similaires à ce qui est observée lors du nettoyage par procédé humide (SLC) qui consiste à enlever par irradiation laser un film liquide qui entraîne avec lui les particules (voir 1.5.2.2). Comme le montre la figure 6.13, avec cette approche, l'interaction se produit à l'interface liquide-substrat et le film est éjecté sans être détruit. Les vitesses d'éjection du film que nous avons mesurées et qui sont compatibles avec des expériences menées dans d'autres travaux expérimentaux [97] sont comprises entre 10 et 40 m s^{-1} . Ces vitesses sont donc du même ordre de grandeur que celles constatées pour les particules dans nos expériences dites "sèches". De plus, les observations réalisées après le dégazage des substrats confortent également l'hypothèse d'un enlèvement laser assisté par la présence d'humidité.

En conclusion, les causes de l'éjection des particules dans le procédé laser dit "sec" semblent donc très similaires à celles du procédé humide (SLC). Cependant, contrairement au procédé SLC, l'humidité reste localisée uniquement là où elle est utile pour participer à l'enlèvement.

Chapitre 7

Mécanismes d'ablation : des effets néfastes aux applications

Sommaire

7.1 Mécanismes d'ablation particulière	112
7.1.1 Ablation de polluants carbonés	112
7.1.2 Un comportement particulier : l'irradiation de particules d'or	117
7.2 Mécanismes d'endommagement des substrats	120
7.2.1 Endommagement par contact thermique	120
7.2.2 Endommagement par exaltation d'intensité	121
7.3 Applications à la nanostructuration de surfaces	122
7.4 Synthèse et perspectives	126

Sur ce thème :

D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte and M. Sentis, "Experimental analyses of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning", Appl. Surf. Sci., soumis, 2006.

De nombreux mécanismes d'ablation sont observables dans le contexte de l'interaction "laser-particule-surface". Pour des cas particuliers, l'ablation sélective du polluant peut se révéler une voie adaptée pour réaliser un nettoyage efficace des surfaces. Néanmoins, dans le cas général, un endommagement local de la surface est susceptible d'intervenir lors de l'irradiation des particules (voir 6.3.1). Ce type d'effet néfaste doit être évité dans l'objectif d'un procédé non-destructif. Cependant, lorsque ces endommagements sont maîtrisés, ils permettent d'envisager d'autres applications tels que la nanostructuration ou le marquage des surfaces. Dans ce contexte, cette partie résume l'ensemble des mécanismes d'ablation qui peuvent être impliqués dans les expériences d'interaction "laser-particule-surface". L'observation expérimentale et l'analyse de ces mécanismes [98] ont pour but d'améliorer leur compréhension en vue des diverses applications envisagées.

7.1 Mécanismes d'ablation particulière

Pour réaliser un nettoyage de surface par laser, la voie la plus facile à mettre en oeuvre consiste, lorsque cela est possible, à réaliser une ablation sélective de la contamination (fig. 3.11.a). Néanmoins, cette méthode dépend directement de la composition des matériaux. Elle n'est donc pas généralisable à l'ensemble des situations expérimentales. Pour des applications spécifiques telles que l'enlèvement de résidus organiques, ce procédé se révèle efficace (voir chap. 8). Il mérite donc d'être étudié plus en détails.

7.1.1 Ablation de polluants carbonés

Par leur sensibilité à la fois thermique et photochimique, les polluants carbonés permettent d'observer différents mécanismes d'ablation particulière par laser impulsif. Dans cette partie, nous regroupons sous le nom de "polluants carbonés", des particules en matériaux polymères organiques et des particules de carbone (graphite). Dans l'exposé des résultats expérimentaux, une séparation est faite entre les endommagements de particules résultant de l'absorption de l'énergie lumineuse par le substrat et ceux résultant de l'absorption directe par les polluants.

7.1.1.1 Ablation par contact thermique

De nombreuses études fondamentales menées sur le nettoyage par laser, traitent de l'enlèvement de particules calibrées de polystyrène (PS) [18–20]. Au même titre que les travaux menés sur les particules calibrées de silice, ces études visent à discuter l'ensemble des mécanismes d'enlèvement ayant lieu avant endommagement de la surface. Cependant, dans la plupart des situations, la température maximale d'exploitation du polystyrène ($T_w \approx 350$ K) est beaucoup plus faible que la température de fusion du substrat. Par conséquent, pour des fluences bien inférieures au seuil d'endommagement du substrat, les particules sont susceptibles d'être dégradées par

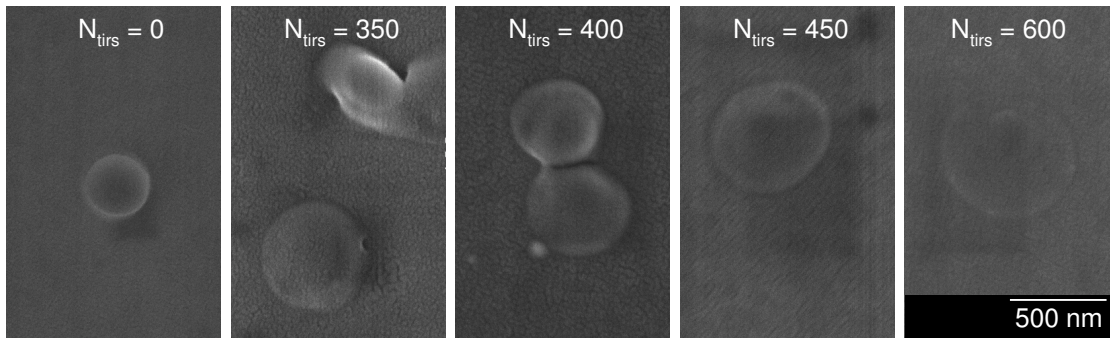


FIG. 7.1 – Particules de polystyrène de rayon $R = 190$ nm avant et après irradiation à $\lambda_{las} = 308$ nm avec une fluence $F_{las} = 200$ mJ cm $^{-2}$ ($\tau_{las} = 50$ ns). Les images MEB sont réalisées après un nombre de tirs lasers N_{tirs} variant entre 350 et 600 ($f_{rep} = 1$ Hz) pour observer la dégradation progressive des particules.

contact thermique avec la surface chaude.

La mise en évidence de ce mécanisme est réalisée en irradiant ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns) des sphères de PS ($R = 190$ nm) préalablement déposées sur Si. Pour pouvoir observer un endommagement progressif et contrôlé des particules, une fluence d'irradiation aussi faible que $F_{las} = 200$ mJ cm $^{-2}$ est utilisée dans cette expérience. En effet, cette fluence, bien que légèrement inférieure au seuil d'enlèvement mesuré pour 10 tirs lasers (fig. 4.6), permet d'obtenir une efficacité proche de 100% en répétant plusieurs centaines de tirs. Ce comportement témoigne d'un léger endommagement de la particule pour chaque tir laser. Comme le montre la figure 5.10, la résolution numérique de l'équation de la chaleur pour ces conditions d'irradiation prévoit effectivement une température maximale pour la surface de Si supérieure à 500 K, c'est-à-dire bien supérieure à la température de dégradation du PS. Par conséquent, en fonction de la qualité du contact thermique entre les particules et le substrat, les particules sont inévitablement endommagées par chaque tir laser. La figure 7.1 montre la dégradation progressive des particules de PS dans ces conditions. L'expérience a été réalisée avec un taux de répétition f_{rep} de 1 Hz. Préalablement, il a été vérifié à l'aide d'une sonde thermocouple placée en bordure du faisceau que l'augmentation "tir à tir" de la température du substrat n'était pas suffisamment significative pour expliquer cette dégradation avec ce taux de répétition. Dans ces conditions, on constate que l'effet cumulé sur 350 tirs lasers conduit à une déformation importante des particules. Cependant, ces dernières restent relativement massives. Les tirs suivants mènent à l'effondrement et la consommation progressive des particules. Pour un nombre de tirs dépassant 450, les particules ne sont plus détectables par microscopie optique. Elles sont donc considérées comme enlevées par notre dispositif de mesure d'efficacité¹. Cependant, après 600 tirs lasers, on constate toujours la présence d'un film circulaire (d'environ $\cong 700$ μ m de diamètre) de résidus carbonés à la surface de Si. Dans la perspective d'application de nettoyage ultime, cette remarque est à prendre en compte dans la mesure où un enlèvement total n'a

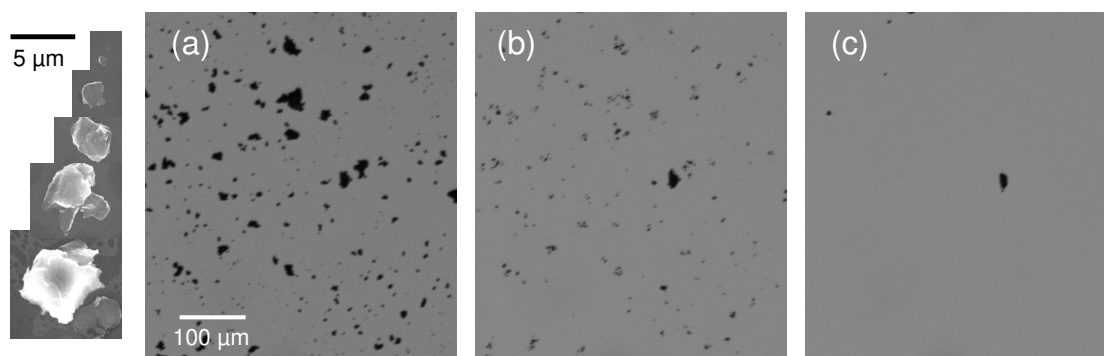


FIG. 7.2 – Particules de carbone (graphite) déposées sur une surface de Si avant irradiation (a) et, après 1 (b) et 5 (c) tirs lasers ($\lambda_{las} = 193$ nm) avec une fluence $F_{las} = 450$ mJ cm⁻². Les irradiations sont effectuées sous une pression résiduelle de 0,1 Pa. Comme le montre les images MEB présentées sur la gauche, les particules ont des formes très irrégulières.

pas été atteint dans ces conditions.

Ces observations ainsi que l'excellente corrélation obtenue entre les seuils d'enlèvements de ces particules (à 10 tirs) et les températures de surfaces des substrats (fig. 5.10) montrent indéniablement la nature du mécanisme d'enlèvement de ces particules. Il s'agit de la dégradation des particules par contact thermique avec la surface chaude absorbante. La conséquence principale de la mise en évidence de ce mécanisme est qu'elle met en défaut la plupart des explications des résultats expérimentaux obtenus dans les nombreux travaux réalisés sur ce type de particules calibrées [18–20]. En effet, les résultats sont directement fonctions de la qualité du contact thermique entre les matériaux plutôt que des forces d'enlèvement ou d'adhésion.

7.1.1.2 Ablation thermique et photochimique des particules absorbantes

Pour analyser le comportement de particules largement absorbantes, l'irradiation de particules de carbone est réalisée. Comme l'indique les images MEB de la figure 7.2, le diamètre des particules varie de 1 à 10 μ m avec une distribution en taille donnée sur la figure 7.3.a. Ces particules aux formes très irrégulières sont déposées sur Si avant irradiation avec le laser ArF. En s'appuyant sur nos observations par microscopie optique, pour une irradiation avec une fluence supérieure à 300 mJ cm⁻², quelques tirs lasers permettent d'obtenir de bonnes efficacités d'enlèvement. La figure 7.2 montre une région d'un substrat contaminé (a) après 1 (b) et 5 (c) tirs lasers avec une fluence $F_{las} = 450$ mJ cm⁻² sous une pression résiduelle de 0,1 Pa. L'image 7.2.b montre que le premier tir laser conduit à l'enlèvement des particules les plus petites et la fragmentation des plus grosses. Pour examiner plus en détail la proportion de particules fragmentées, une analyse informatique des images est réa-

¹On comprend ainsi facilement les limitations de nos mesures d'efficacité. En réalité, le critère d'enlèvement est totalement dépendant de la résolution de nos observations.

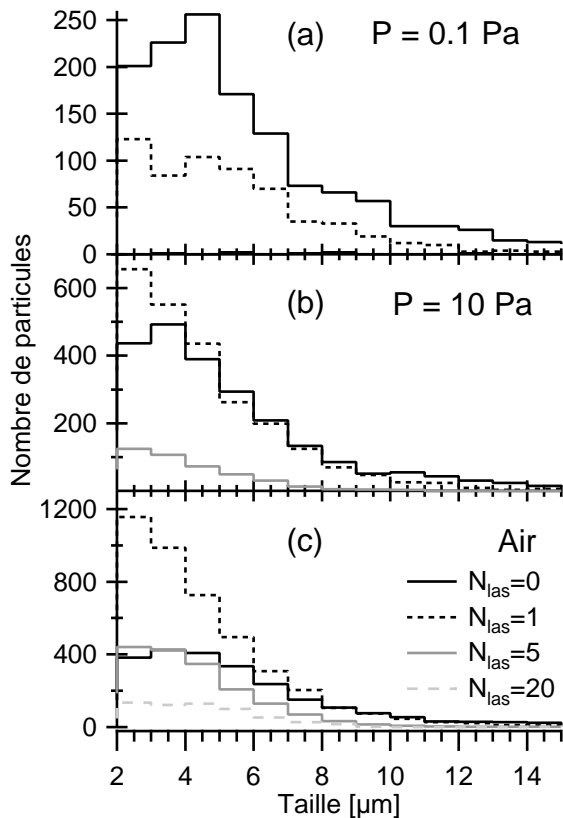


FIG. 7.3 – Distributions en taille des particules de carbone après irradiation avec une fluence $F_{las} = 450 \text{ mJ cm}^{-2}$ sous différentes atmosphères. Pour chaque pression, les histogrammes sont donnés après 1, 5 et 20 tirs lasers.

lisée (voir 4.2). L'historgramme de la distribution en taille des particules sur la zone irradiée est calculé entre chaque tir laser. Les distributions correspondant à la figure 7.2 sont données sur la figure 7.3.a. Les particules de tailles inférieures à $2 \mu\text{m}$ sont ignorées pour ces distributions. En effet, les données collectées pour ces particules n'ont pas de signification physique. Ces tailles sont trop proches de la limite de détection des observations (tab. 2.4). Les histogrammes démontrent qu'une efficacité proche de 100% est atteinte après 5 tirs lasers dans ces conditions. De plus, même si les particules de tailles inférieures à $2 \mu\text{m}$ ne sont pas comptées, on observe bien (critère visuel) leur disparition dans ces conditions. Pour augmenter la proportion de fragments redeposés, la même expérience est répétée sous une pression résiduelle de 10 Pa et à l'air ambiant. Les histogrammes (b) et (c) montrent clairement que le premier tir s'accompagne d'une augmentation de la quantité de petites particules et une diminution du nombre de gros polluants. Cette observation démontre que les particules les plus massives subissent clairement une fragmentation plutôt qu'une dégradation progressive. Les tirs lasers suivants mènent à l'enlèvement des petits fragments ou la fragmentation successive des plus gros. Le nombre de tirs nécessaires pour obtenir une bonne efficacité augmente avec la pression à cause des phénomènes de redeposition. Pour abaisser le nombre de tirs nécessaires, il est possible d'augmenter la fluence laser. Cependant, ceci doit être réalisé avec précaution pour un nettoyage non-destructif. En effet, la présence du polluant peut engendrer un endommagement local de la surface par contact thermique ou exaltation d'intensité.

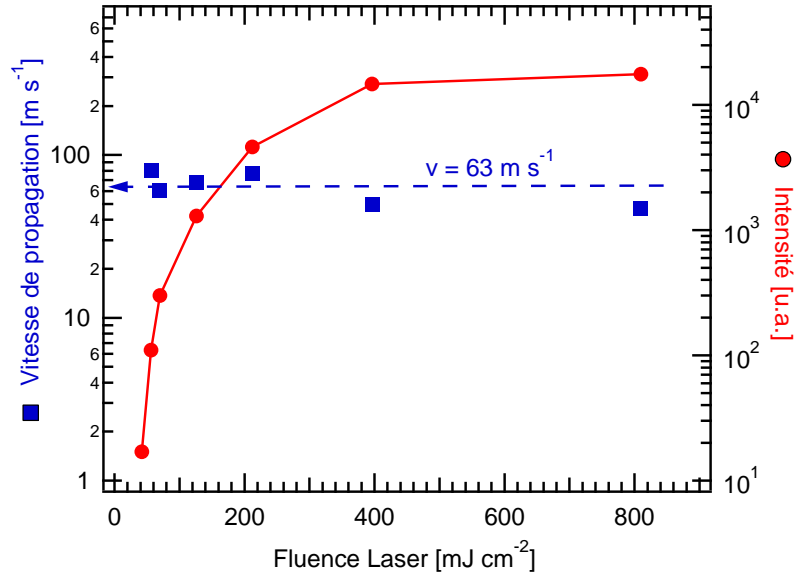


FIG. 7.4 – Vitesse de propagation et intensité maximale du panache de plasma résultant de l’irradiation ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$) de particules de carbone déposées sur une surface de Si en fonction de la fluence laser. Les vitesses sont obtenues par des analyses de temps de vols effectuées par imagerie rapide du plasma.

Les mécanismes d’endommagement des substrats seront discutés dans la partie suivante.

Contrairement aux expériences menées sur l’éjection de particules transparentes de SiO_2 (voir chap. 6), un nuage plasma est observé pendant l’enlèvement laser des particules de carbone. Le caractère émissif des espèces éjectées témoigne de l’excitation thermique de la contamination par l’irradiation laser. En conséquence, l’imagerie rapide de l’expansion du carbone éjecté ne nécessite pas l’utilisation d’un faisceau sonde. Les images du plasma réalisées à l’échelle de la microseconde permettent de visualiser la propagation d’un nuage s’éloignant de la surface. L’analyse de ces images conduit à la mesure d’une vitesse d’éjection de l’ordre de 60 m s^{-1} pour des fluences laser allant de 50 à 800 mJ cm^{-2} (fig. 7.4). En accord avec une épaisseur du nuage de $800 \mu\text{m}$ pour un temps $t \cong 10 \mu\text{s}$, la distribution des vitesses des espèces éjectées est large. L’écart-type des vitesses σ_u est d’environ 40 m s^{-1} . La figure 7.4 montre également que l’intensité détectée et donc la quantité d’espèces ablatées chute de manière importante avec l’énergie laser. Néanmoins, entre 46 et 800 mJ cm^{-2} , il n’est pas possible de déterminer un seuil de fluence en dessous duquel les espèces éjectées ne sont plus détectables.

Dans cette situation, plusieurs de nos observations sont compatibles avec un mécanisme d’ablation ayant une contribution de type photochimique. Parmi celles-ci, on compte :

- l’ablation du matériau par fragmentation [78],

- un seuil d'ablation très bas,
- la faible dépendance de l'énergie cinétique des espèces éjectées par rapport à l'énergie laser incidente.

Néanmoins, le caractère émissif des espèces et la détection d'endommagement de la surface par contact thermique à plus forte fluence (voir 7.2.1) témoignent que les polluants sont excités thermiquement par l'irradiation laser. La part du mécanisme photochimique dans l'ablation sera d'autant plus grande que la fluence laser sera faible. Par cette voie, on trouve donc une possibilité de réaliser les expériences de nettoyage à fluence aussi faible que nécessaire pour éviter l'endommagement des substrats. Cependant, le nombre de tirs lasers à appliquer et le temps du procédé sera d'autant plus long que l'énergie appliquée sera faible. La problématique du nettoyage laser par ablation photochimique est étudiée dans le chapitre 8 consacré à l'enlèvement des polluants organiques.

7.1.2 Un comportement particulier : l'irradiation de particules d'or

Lors de l'ablation plus ou moins sélective de polluants absorbants, des comportements très spécifiques peuvent avoir lieu avec certains matériaux. Parmi ces situations, l'irradiation de métaux nobles sur des surfaces d'oxydes présente des particularités qui peuvent offrir des perspectives d'applications originales.

7.1.2.1 Observation de la dégradation des particules

Pour analyser le cas particulier de l'enlèvement de particules métalliques, des sphères d'or de rayon $R = 125$ nm déposées sur Si sont irradiées ($\lambda_{las} = 193$ nm) avec des fluences qui conduisent à des températures supérieures à la température de fusion de l'or (1 337 K). Comme le montre la figure 7.5, une impulsion laser unique est capable d'affecter la particule. En fonction de la fluence laser utilisée, les comportements vont de la fusion des zones superficielles (a) jusqu'à la dislocation des particules en nanogouttelettes (b). Pour les fluences atteignant $F_{las} = 350$ mJ cm⁻², on observe au centre de l'image une diffusion de la partie résiduelle de la particule d'or dans le silicium (c). Il se forme alors un alliage Si-Au dans cette zone. Cette observation démontre que l'interface Si-Au située sous la particule atteint la température d'eutectique (636 K) [99] pour des fluences correspondant à la fusion de la partie superficielle de la particule. La température de cette région résulte à la fois du transfert thermique de l'énergie laser absorbée par la partie superficielle de la particule et des phénomènes d'exaltation de champ proche optique sous la particule² [101].

Comme le montre la figure 7.5.e, pour des fluences supérieures à 550 mJ cm⁻², il ne subsiste plus de trace d'or sur la surface. On constate la présence de cratères

²Les exaltations de champ proche optique peuvent également être très importantes pour des particules métalliques. Pour certaines situations, les résonances optiques (plasmons-polaritons) sont susceptibles d'être plus importantes que pour le cas des particules transparentes [100].

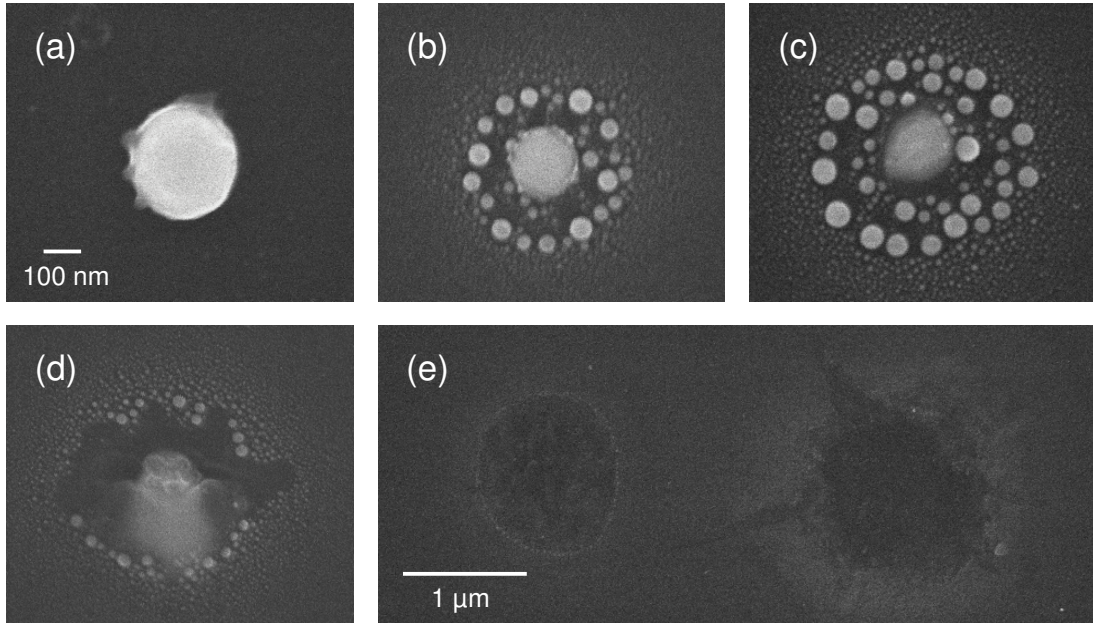


FIG. 7.5 – Images MEB de la dégradation de sphères d’or de rayon 125 nm (préalablement déposées sur une surface de Si) après irradiation par une impulsion laser ArF avec différentes fluences : (a) $F_{las} = 200 \text{ mJ cm}^{-2}$, (b) $F_{las} = 280 \text{ mJ cm}^{-2}$, (c) $F_{las} = 350 \text{ mJ cm}^{-2}$ (d) $F_{las} = 400 \text{ mJ cm}^{-2}$ et (e) $F_{las} = 590 \text{ mJ cm}^{-2}$. En augmentant la fluence laser, on observe la fusion de la partie superficielle de la particule, sa dislocation en particules plus petites et la formation de l’alliage Au-Si pour la partie centrale. Pour les fluences les plus élevées, aucune trace d’or n’est détectée et la surface de Si présente des endommagements de tailles micrométriques.

micrométriques. La taille des cratères, de l’ordre de grandeur de la longueur de diffusion thermique dans le silicium ($l_{th} \cong \sqrt{\chi\tau_{las}} \cong 2 \mu\text{m}$) témoigne du caractère thermique de l’ablation. Malgré l’exaltation de champ proche optique située sous la particule, le phénomène d’endommagement résulte principalement du transfert thermique de la particule vers le substrat. Dans ce contexte, seules les études réalisées avec des impulsions femtosecondes permettent de s’affranchir de ces effets thermiques. En effet, les travaux réalisés dans ce régime avec ce type de particules conduisent à la génération de cratères de tailles nanométriques [100]. Les endommagements observés sont alors comparables à ceux réalisés dans notre étude avec des particules transparentes en régime nanoseconde (fig. 6.7).

7.1.2.2 Application à la génération de nanoparticules

La formation des agrégats à la périphérie des sphères d’or lorsqu’elles sont irradiées (fig. 7.5.b,c), peut s’expliquer sur la base de différents mécanismes. L’hypothèse d’un mécanisme de formation indirect peut être avancée. On pense alors aux phénomènes de migrations d’Oswald où des atomes individuels et des particules peuvent

migrer sur la surface [102]. Ce sont alors les espèces ablatées puis déposées qui s'associent sur le substrat³. Dans notre situation, ce type de mécanisme reste néanmoins peu probable pour expliquer la formation des particules les plus massives ($\cong 50$ nm). Par conséquent, les agrégats sont plus vraisemblablement directement éjectés du matériau irradié. En utilisant la technique de dynamique moléculaire (MD) [103, 104], des calculs menés par le groupe de L. Zighilei sur notre situation ont montré que le comportement observé n'est pas la conséquence d'un mécanisme de type "explosion de phase". Les résultats d'un modèle thermodynamique ont confirmé que la température de la particule sphérique reste inférieure à la température critique ($T_c = 9500$ K) dans ces conditions. Cependant, la température n'est pas uniforme et peut mener à une variation significative de pression à la surface de la particule (≈ 100 bars) qui peut conduire à des déformations. En accord avec ces résultats, la décomposition inhomogène de la sphère est alors probablement le résultat d'effets photo-mécaniques (propagation d'ondes de choc, contraintes, etc.).

Les propriétés physiques d'interface métal-substrat sont alors critiques pour expliquer la forme sphérique des particules métalliques générées. Dans notre situation, c'est vraisemblablement la faible mouillabilité des surfaces de SiO_2/Si vis à vis de la phase liquide des métaux précieux qui explique la présence de nanogouttelettes sphériques. En effet, il a déjà été observé [105, 106] que la phase liquide de ces matériaux s'accompagne d'angles de contacts élevés (supérieurs à 100°) sur les surfaces de SiO_2/Si . Selon cette hypothèse, l'irradiation laser des sphères d'or conduit donc au dépôt inhomogène d'agrégats en fusion sur la surface.

Des comportements similaires à ceux présentés ici sont observés lors de l'irradiation de couches minces métalliques avec des sources à excimères [105]. Il s'agit alors d'une méthode considérée comme efficace et prometteuse pour la génération de nanoparticules sur des grandes surfaces. Cette technique est connue sous l'abréviation ELN (*Excimer Laser Nanostructuring*).

En résumé, dans le contexte de cette étude sur les mécanismes d'enlèvement de particules par laser, l'éjection de particules sphériques d'or ($R = 125$ nm) n'a pas été observée sous l'effet d'irradiations lasers nanosecondes avec des énergies inférieures à la température de fusion. Dans cette gamme de fluences lasers, l'effet mécanique résultant de l'expansion des matériaux ne permet pas à la particule de s'extraire de son adhésion au substrat. Au delà de la température de fusion, la faible mouillabilité entre la phase liquide du métal et la surface de Si conduit à la formation de nanogouttelettes d'or. De plus, la formation d'un alliage Au-Si pour des températures inférieures à la température d'évaporation du métal ne permet pas un enlèvement ablatif des particules d'or sans endommager la surface. Par conséquent, l'irradiation de ce type de contamination conduit plus facilement à la génération de particules de plus petites tailles plutôt qu'à son enlèvement. Ces petites particules n'étant pas plus faciles à éliminer, cette situation entre dans un cas où la technique de nettoyage laser sec n'est pas performante.

³Selon la nature des espèces qui s'associent (particules, atomes, gouttelettes, etc.), on peut alors parler d'agrégation, d'association ou de coalescence.

7.2 Mécanismes d'endommagement des substrats

Dans cette partie, nous présentons les mécanismes d'endommagement des substrats susceptibles d'être observés lorsque les polluants sont irradiés. La connaissance de ces processus doit aider à trouver les points de fonctionnement du procédé de nettoyage laser où les risques d'endommagement sont minimisés. L'amélioration de la compréhension de ces mécanismes peut également être intéressante pour d'autres d'applications.

7.2.1 Endommagement par contact thermique

Dans le cas où des particules absorbantes sont irradiées sur des surfaces, la destruction par voie thermique ou photochimique de la particule peut être un processus efficace pour éliminer les polluants (voir 7.1.1.2). Plus on dépose d'énergie dans la particule, plus la part du mécanisme thermique d'ablation augmente et plus la particule est ablatée avec un nombre limité de tirs. Cependant, pour les applications de nettoyage non destructif, cette voie doit être employée avec précaution. En effet, si on amène la particule à des températures supérieures à la température de fusion du substrat et si le contact thermique entre particule et surface est de qualité suffisamment bonne, alors on observe l'endommagement de la surface. Ce type de processus est observé lors de l'irradiation des particules d'or (fig. 7.5e) et de carbone (fig. 7.6) déposées sur silicium. Dans les deux cas, la taille micrométrique des défauts (*i.e.* de l'ordre de grandeur de la longueur de diffusion thermique dans Si) témoigne que l'énergie responsable de ces endommagements s'est répartie dans le matériau par diffusion thermique.

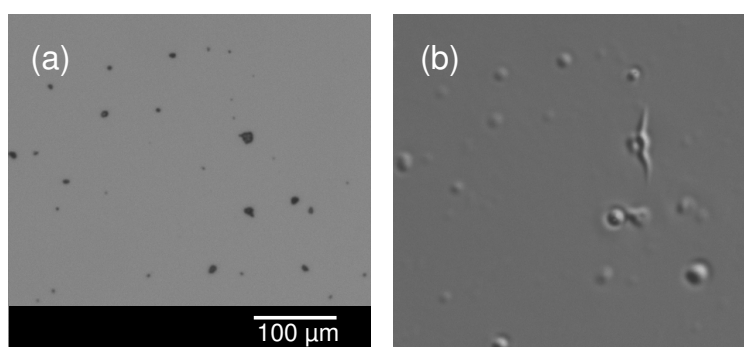


FIG. 7.6 – Images d'une surface de Si présentant des particules de carbone, avant (a) et après irradiation avec une fluence $F_{las} = 1,1 \text{ J cm}^{-2}$ (b). Pour révéler les endommagements, l'image (b) est une observation optique en contraste interférentiel (DIC).

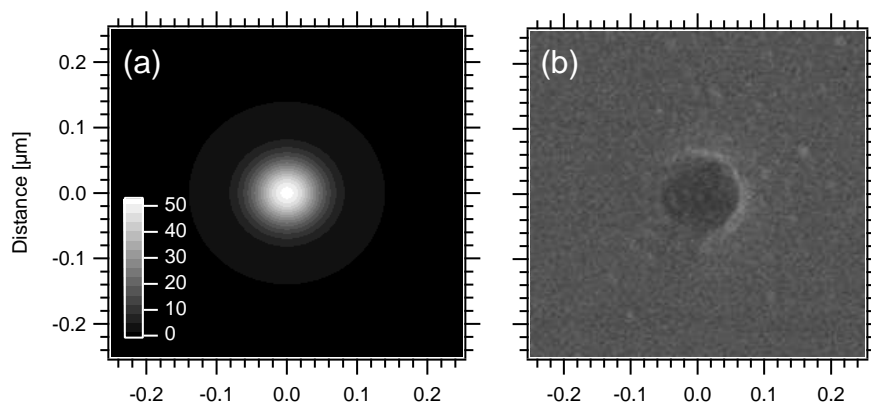


FIG. 7.7 – Comparaison entre la distribution d'intensité donnée par la solution de Mie (a) et les cratères observés par MEB (b). Le calcul correspond à l'irradiation d'une sphère de silice ($n = 1,6$) de rayon $R = 250$ nm à la longueur d'onde $\lambda_{las} = 193$ nm. On constate une exaltation sur une zone de diamètre (mesuré à $1/e^2$) d'environ 150 nm. Comme le montre l'image (b) correspondant à une fluence de 430 mJ cm^{-2} , il existe une bonne adéquation entre cette taille et la dimension des cratères observés sur Si pour des fluences variant de 300 à 700 mJ cm^{-2} .

7.2.2 Endommagement par exaltation d'intensité

Après les expériences d'enlèvement des particules de SiO_2 , les surfaces sont observées par microscopie électronique. L'étude de l'éjection des particules a conduit à l'identification de l'ablation locale du substrat comme mécanisme d'enlèvement pour les fluences élevées (voir 6.3.2). En effet, pour une irradiation à $\lambda_{las} = 193$ nm avec des fluences supérieures à 300 mJ cm^{-2} , il est systématiquement observé des cratères là où étaient préalablement positionnées les particules. La figure 7.7.b, correspondant à une irradiation avec $F_{las} = 430 \text{ mJ cm}^{-2}$, montre un exemple des nanocratères typiquement créés sur les surfaces de Si. On constate que les impacts formés sous air, ne s'accompagnent pas de zones affectées, de craquelures du Si ou de zones fondues significatives. Néanmoins, la présence de débris a pu être observée occasionnellement autour des cratères. Comme le montre la figure 7.7, la taille des endommagements est en adéquation avec le profil d'intensité correspondant à la solution de la théorie de Mie (eq. 3.4). En effet, cette solution conduit à une exaltation d'intensité sur une zone de diamètre (à $1/e^2$) d'environ 150 nm (fig. 7.7.a). Les impacts réalisés ont des dimensions inférieures à la longueur d'onde et donc largement inférieures à la longueur de diffusion thermique dans le silicium⁴. Ceci démontre le fort gradient thermique (radialement) présent dans le matériau lorsque l'énergie est déposée localement pendant la durée d'impulsion.

Pour des tailles suffisamment grandes ($R \gg \lambda_{las}$), les particules transparentes jouent le rôle de "lentilles-boules" avec une focalisation qui peut être décrite dans

⁴Rappel : $l_{th} \approx 2 \mu\text{m}$ pour $\tau_{las} = 15$ ns.

le cadre de l'optique géométrique (voir 3.1.1). Dans la situation étudiée ($R \approx \lambda_{las}$), l'optique géométrique n'est plus valide. L'ablation locale résulte donc de l'exaltation du champ proche optique à l'interface. À cette échelle, ces phénomènes sont susceptibles d'intervenir quelque soit la nature de la particule (transparente ou absorbante) comme conséquence de résonances optiques (voir 3.1.2.2). Ces endommagements de substrats sont clairement des effets néfastes dans le contexte du nettoyage par laser [100]. Dans le cadre des applications, ils ne peuvent être anticipés que par des calculs complexes (voir 3.1.3.2) du champ proche optique au niveau de la surface en fonction de la nature des matériaux et de la géométrie caractéristique des polluants. Néanmoins, cette méthode d'ablation offre des perspectives intéressantes. Des études expérimentales récentes évaluent les potentialités de cette technique pour la nanostructuration des matériaux.

7.3 Applications à la nanostructuration de surfaces

Les nanomatériaux, c'est-à-dire les matériaux constitués de structures ordonnées à l'échelle nanométrique possèdent des propriétés optiques, électroniques ou chimiques singulières qui permettent d'envisager les technologies de demain. Par conséquent, dans ce contexte très dynamique des nanotechnologies, une activité de recherche intense est consacrée au développement de méthodes sophistiquées permettant de nanostructurer la matière.

De manière générale, les techniques d'écriture directe à partir d'ions focalisés (FIB - *Focused Ion Beam*) sont longues et coûteuses. Ainsi, elles sont difficilement applicables dans un contexte industriel. Les techniques optiques ne possèdent pas ces limitations. Néanmoins, les procédés optiques usuels tels que la photolithographie de masques ou l'écriture par laser sont restreintes en termes de résolution atteignable par la limite de diffraction. Dans ce contexte, les cratères de tailles sub-longueur d'onde observés dans nos travaux (fig. 7.7) et dans de nombreuses études expérimentales [25, 61, 69, 95, 107] montrent que l'utilisation d'une exaltation de champ proche optique permet de s'affranchir de cette limitation. En particulier, en utilisant l'exaltation générée par l'irradiation d'une pointe (Silicium, $R \cong 10$ nm) de microscope à force atomique (AFM), Chimmalgi *et al.* [108, 109] ont atteint une résolution de l'ordre de 10 nm pour réaliser l'usinage laser d'une surface.

À partir de ce principe, on peut alors imaginer une technique de "lithographie de champ proche optique" qui permettrait de nanostructurer en parallèle de grandes surfaces de matériaux. Selon ce concept, le masque est un élément diffractant qui génère localement des exaltations du champ sur la surface à structurer. En particulier, des réseaux monocouches de micro- ou nanosphères sur une surface peuvent être utilisés comme masques lithographiques en vue d'une nanostructuration périodique directe des surfaces. Le masque est alors un consommable puisque les sphères sont éjectées par le procédé (voir chap. 6) pour ne laisser qu'une surface structurée

propre. L'étape préliminaire pour la mise en oeuvre de cette méthode consiste donc en la réalisation d'un réseau bi-dimensionnel (symétrie hexagonale) de sphères par les techniques d'auto-assemblage (*spin-coating*, inclinaison, séchage direct, ...) qui sont largement discutées dans la littérature [110–112].

Méthodologie. Les applications potentielles de la lithographie de champ proche optique sont très nombreuses. Nous choisissons d'étudier les potentialités de cette technique dans un contexte bien particulier. La croissance de nanomatériaux (nanoparticules, nanotubes,...), basée sur l'utilisation de membranes poreuses telle qu'elle fut initialement proposée par C. R. Martin [113], est aujourd'hui largement utilisée [114–117]. Dans cette méthode, les nanostructures sont réalisées par dépôt à l'intérieur des pores d'une membrane d'alumine poreuse (AAO⁵). La membrane est ensuite dissoute dans une solution d'hydroxyde de sodium (NaOH) pour ne laisser que la nanostructure réalisée. En particulier, cette voie est considérée comme une technique adaptée pour la réalisation de réseaux (2D) de nanoparticules [116, 117]. Néanmoins, pour ces applications, la fabrication des membranes AAO par anodisation et gravure chimique est difficile à réaliser. De plus, le procédé nécessite un bon contact entre la membrane et le substrat pour obtenir une bonne maîtrise de la forme et de la taille des nanoparticules.

Pour s'affranchir de ces difficultés, nous proposons une nouvelle approche basée sur la lithographie de champ proche optique. L'idée consiste à réaliser le dépôt d'une membrane dense d'alumine (Al_2O_3) sur un substrat. Ensuite, un réseau de pores nanométriques est réalisé dans la membrane par l'irradiation laser d'une monocouche de sphères préalablement déposées sur la surface de l'échantillon. Dans ces conditions, les pores sont ordonnés sur la surface et la membrane est adhérente au substrat.

Mise en oeuvre expérimentale. Pour évaluer les potentialités de cette approche, des impacts lasers sont réalisés par l'intermédiaire de sphères de SiO_2 ($R = 250$ nm) sur une cible consistant en une couche mince d' Al_2O_3 déposées par PLD (Pulsed Laser Deposition) sur un substrat de Si. L'épaisseur du film est évaluée à environ 20 nm. Les études expérimentales existantes sur l'auto-assemblage de particules témoignent de la possibilité de réaliser des monocouches sur de grandes surfaces par *spin-coating* [110, 111]. Néanmoins, la réalisation de telles couches dépasse le cadre de cette étude. Par conséquent, nos dépôts de particules sont réalisés de manière similaire à ceux de notre étude de nettoyage (voir 2.2.1.2). La solution colloïdale est simplement plus faiblement diluée⁶ pour obtenir des particules auto-assemblées sur de petites zones du substrat. L'image insérée sur la figure 7.8 montre un exemple typique de particules de SiO_2 auto-assemblées sur une petite zone du substrat par notre protocole. Les particules sont alors irradiées et éjectées à l'aide de la source ArF. L'arrangement des impacts montrés sur la figure 7.8 révèle la structure hexagonale de la monocouche de

⁵Abréviation de *Anodic Aluminum Oxide*.

⁶La solution est suffisamment diluée dans l'isopropanol pour avoir un bon mouillage de la surface mais beaucoup moins que pour les études de nettoyage où l'on souhaitait obtenir une proportion de particules isolées importante.

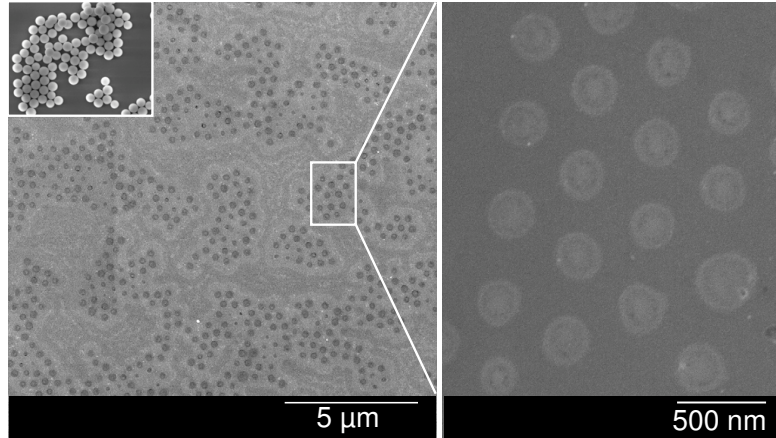


FIG. 7.8 – Images MEB de la surface d' Al_2O_3 (20 nm sur Si) après irradiation ($\lambda_{las} = 193$ nm) d'une monocouche de sphères de SiO_2 ($R = 250$ nm) préalablement déposées sur la surface avec une fluence $F_{las} = 250$ mJ cm^{-2} . Une image d'une zone de la monocouche avant irradiation est insérée sur la gauche de la figure.

sphères qui a été obtenue localement sur la surface. La distance entre les impacts est égale au diamètre des sphères utilisées. On peut constater que les endommagements ont des tailles nettement supérieures aux cratères réalisés directement sur Si dans les mêmes conditions (fig. 6.7). La figure 7.9 montre la largeur (FWHM) de la tache d'intensité sur la surface et le paramètre d'exaltation $S = I_{max}/I_0$ en fonction de la taille des particules irradiées. Ces données sont extraites numériquement de la solution de Mie. Le paramètre de taille $q = 2\pi R/\lambda_{las}$ qui correspond à nos expériences ($R = 250$ nm et $\lambda_{las} = 193$ nm) vaut 8,13. Ainsi, on peut constater que cette taille de particule se situe au voisinage d'une résonance optique. La conséquence principale de cette observation concerne la reproductibilité des impacts d'une sphère à l'autre. En effet, on peut constater qu'une variation de 1% pour la taille des particules entraîne une variation de l'intensité qui dépasse un facteur 2 (en prenant en compte l'effet de la surface). La largeur de la tache d'intensité (FWHM) peut également varier de plus de 20%. Pour réaliser un réseau d'impacts très régulier, il est donc nécessaire de travailler avec des particules parfaitement calibrées. Dans notre situation, nous travaillons avec des sphères commerciales calibrées avec un écart par rapport à la taille moyenne de $\pm 5\%$ (donnée fabricant). La largeur de la distribution en taille des impacts observés peut donc s'expliquer sur la base de la distribution en taille des particules utilisées.

La morphologie des impacts étant difficile à évaluer par les images MEB (fig. 7.8), des analyses complémentaires des surfaces sont réalisées par microscopie à force atomique (AFM). La figure 7.10 montre la forme des impacts pour les fluences $F_{las} = 250$ mJ cm^{-2} et $F_{las} = 400$ mJ cm^{-2} . Comme l'indique la figure 7.10.a, une fluence de 250 mJ cm^{-2} permet le marquage de la surface avec des profondeurs atteignant 8 nm. L'ablation de l' Al_2O_3 est donc initiée dès cette valeur de fluence. Pour des fluences plus élevées, on observe la formation de nanocônes dépassant de

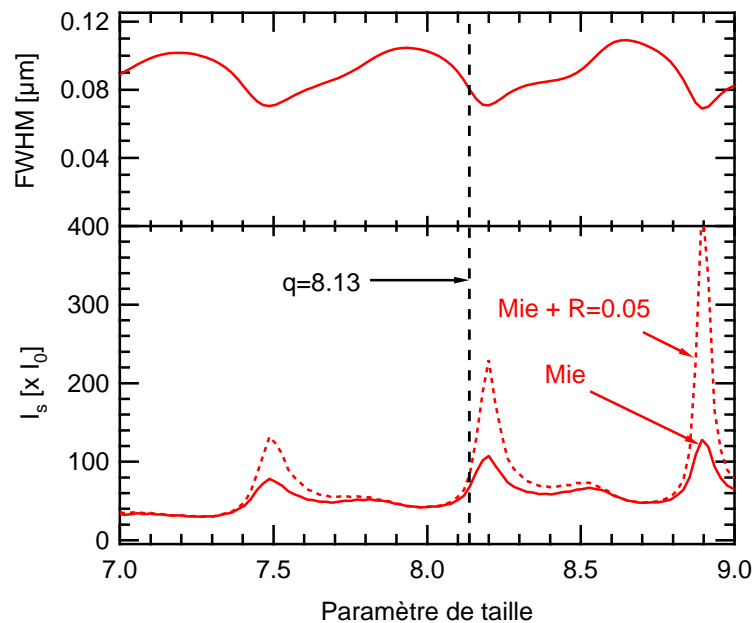


FIG. 7.9 – Largeur (FWHM) de la tache "focale" et valeur de l'exaltation d'intensité $S = I_{max}/I_0$ en fonction de la taille des particules. La taille et l'intensité de la tâche lumineuse subissent des variations associées aux résonances optiques. On note que la présence d'une surface réfléchissante (même faiblement) amplifie ces variations.

la surface avec des hauteurs dans la gamme 7-10 nm. Les cônes formés sont entourés d'un trou annulaire dont le volume est environ égal au volume du cône ($\pm 15\%$). Ces structures révèlent le caractère thermique de l'endommagement. En effet, c'est vraisemblablement un reflux de matière fondue qui se retrouve figée sous forme de cône. La formation de réseaux de nanocônes par une technique analogue a déjà été observée sur des substrats épais de Si [96, 118]. Les applications potentielles de ce type de réseaux comprennent les nouvelles générations d'émetteurs, d'affichages et de capteurs.

Pour la réalisation de membranes d' Al_2O_3 exploitables, l'objectif est de perforer la membrane pour ensuite réaliser un dépôt localisé sur le substrat. La fluence idéale se situe donc entre les deux comportements de la figure 7.10. En effet, on utilisera la fluence permettant de transpercer la membrane sur son épaisseur (sans endommager le substrat) mais sans atteindre les fluences responsables de la formation de cônes. Aux vues de la qualité des impacts réalisés avec la source nanoseconde, beaucoup reste à faire pour optimiser cette technique. En particulier, l'uniformité des pores doit être améliorée. En limitant les effets thermiques, l'irradiation avec des impulsions ultra-brèves (ps, fs) semble permettre d'obtenir des endommagements plus contrôlés [25, 61, 69, 95, 100, 119]. Malgré tout, la figure 7.11 démontre la faisabilité de cette méthode. Nous présentons une image AFM d'un réseau de plots d'or sur Si réalisé par l'utilisation d'une membrane d'alumine structurée par l'irradiation des sphères de SiO_2 . Cette expérience est réalisée dans le cadre d'une collaboration avec

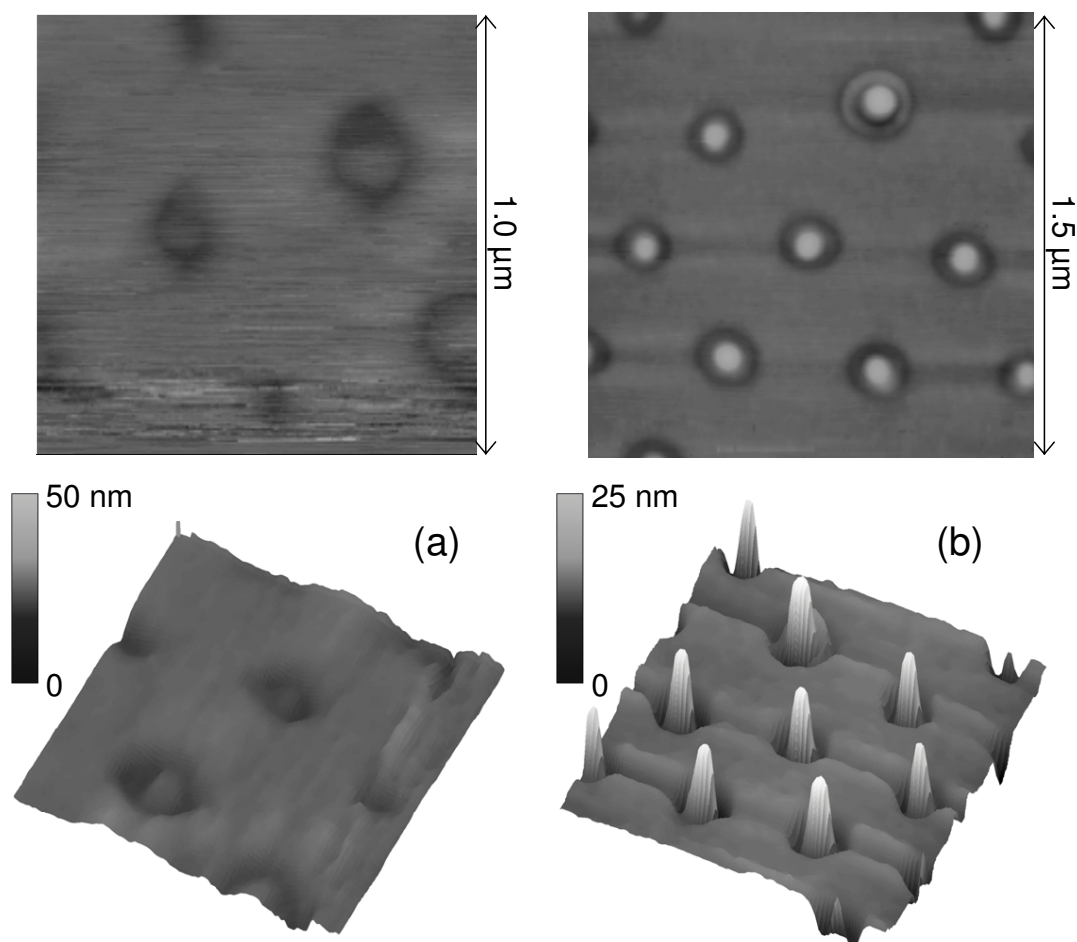


FIG. 7.10 – Images par AFM de l’irradiation d’une monocouche de billes de SiO_2 ($R = 250$ nm) déposée sur un film d’alumine (épaisseur $d \cong 20$ nm) sur substrat de Si. Les images sont accompagnées de reconstructions 3D avec une échelle sur l’axe z exaltant la hauteur des structures. Pour une fluence $F_{las} = 250$ mJ cm^{-2} , on obtient des cratères de profondeur variant de 5 à 8 nm (a). Pour $F_{las} = 400$ mJ cm^{-2} , on réalise un trou coaxial avec un pic central dépassant de la surface avec des hauteurs dans la gamme 7-10 nm.

l’INRS-EMT de Montréal [120]. Après dépôt PLD d’un film d’or sur les impacts puis dissolution de l’ Al_2O_3 dans NaOH , on obtient des plots d’épaisseur semblable à la couche d’alumine ($h \cong 18$ nm) avec des diamètres de l’ordre de la centaine de nanomètres.

7.4 Synthèse et perspectives

Le cadre de l’étude de l’enlèvement de particules par laser impulsif a permis d’observer des mécanismes d’ablation (de natures très différentes) conditionnés par la présence d’une particule. Certains de ces mécanismes intéressent directement les applications de nettoyage. En particulier, ils peuvent correspondre à des méthodes

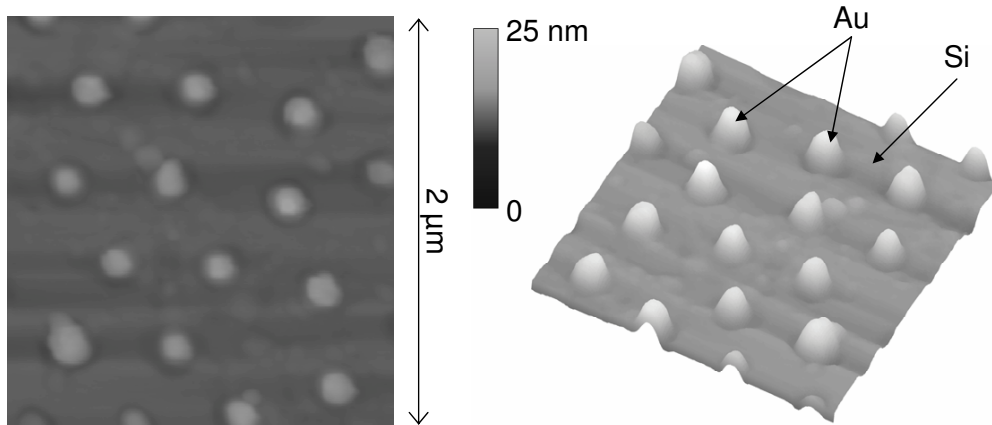


FIG. 7.11 – Image AFM d'un réseau de plots d'or sur Si réalisé par l'utilisation d'une membrane d' Al_2O_3 structurée par "lithographie de champ proche optique". La membrane est perforée par irradiation d'une monocouche de billes de silice ($R = 250$ nm) déposée sur un film d'alumine (épaisseur $d \cong 20$ nm) présent sur le substrat. Un dépôt PLD d'or est ensuite réalisé sur la surface. Après dissolution de l' Al_2O_3 dans une solution de NaOH, on obtient un arrangement hexagonal de plots d'or (hauteur $h \cong 18$ nm, diamètre $\phi \cong 110$ nm) sur le substrat.

d'élimination des polluants. Cependant, le plus souvent, ils représentent les principales limitations de l'utilisation des lasers pour un nettoyage non-destructif des surfaces.

Les endommagements de surfaces résultant des processus d'exaltation de champ proche optique offrent des perspectives applications dans de nombreux autres domaines. Les potentialités de cette technique pour la structuration ou l'ablation de la matière à une échelle sub-longueur d'onde ont été démontrées dans le cadre de cette étude. En particulier, nous avons démontré la faisabilité de l'utilisation de cette voie pour la nanostructuration des membranes d'alumine largement utilisées pour la génération de nanomatériaux.

Néanmoins, l'optimisation de cette technique nécessite des études plus poussées. À ce jour, les meilleures résolutions de lithographie de champ proche optique ont été obtenues par des irradiations femtosecondes [108, 109, 119]. En effet, d'autres avantages interviennent dans ce régime. Avec une irradiation femtoseconde,

- la courte durée de l'impulsion favorise les processus électroniques et limite les dimensions de la zone thermiquement affectée.
- les fortes intensités associées aux impulsions ultra-courtes s'accompagne de phénomènes d'absorption non-linéaire ou multiphotonique des matériaux cibles.

Ces mécanismes réduisent le volume d'excitation des matériaux.

L'utilisation de lasers à impulsions ultra-brèves est donc une voie qui mérite d'être explorée pour l'amélioration du contrôle et de la résolution des structures réalisées.

Chapitre 8

Application du procédé laser à l'enlèvement de résidus organiques

Sommaire

8.1	Potentialités du procédé laser	130
8.2	Ablation photochimique des polymères	131
8.2.1	Propriétés physiques des polymères	131
8.2.2	Sensibilité photochimique des polymères	132
8.2.3	Complexité de l'interaction laser-polymères	133
8.3	Expériences menées sur des tranches de 200 mm	133
8.3.1	Dispositif expérimental	133
8.3.2	Enlèvement de polymères sur des "moniteurs" en aluminium	135
8.3.3	Nettoyage de produits	138
8.4	Aspects économiques	142
8.5	Synthèse et perspectives	143

Sur ce thème :

D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte and M. Sentis, "Mécanismes d'éjection de particules par laser impulsif", J. Phys. IV, soumis, 2006.

L'ablation laser des matériaux polymères est un domaine qui présente un intérêt en microélectronique pour de nombreuses applications telles que la lithographie [121–123], le développement de la microélectronique plastique et l'intégration sur supports souples [124]. En production, l'enlèvement des résidus des résines photosensibles utilisées dans les étapes de gravure est également un problème récurrent auquel l'ablation laser doit pouvoir répondre positivement. Dans ce chapitre, nous évaluons le fonctionnement et les performances du procédé de nettoyage laser sur cette problématique. Les expériences sont menées sur des tranches directement issues de l'industrie. Les aspects techniques et économiques associés au transfert de cette technologie vers l'industrie peuvent donc être directement discutés à partir des résultats.

8.1 Potentialités du procédé laser

La contamination des substrats de la microélectronique par des particules ou des films organiques affecte directement la qualité et les performances des composants en augmentant les résistances de contact (voir 1.2.2.1). L'élimination de ces polluants revêt donc une importance capitale pour les futures densités d'intégration. Les molécules organiques présentes sur les surfaces peuvent être des composés volatils déposés lors du stockage ou des constituants issus des procédés humides. Cependant, les polluants organiques les plus massifs sont le plus souvent des résidus des résines photosensibles utilisées pour les étapes de gravure ou des particules issues de l'équipement (Teflon, etc.). Jusqu'à présent, le nettoyage de ces composés est réalisé par voie humide (oxydation puissante) ou par utilisation des techniques plasma (*ashing*). Des efforts importants se sont portés sur le développement de ces techniques pour les rendre compatibles avec les nouvelles générations de composants (voir 1.4.1). Néanmoins, elles demeurent trop agressives. La recherche d'alternatives efficaces à ces techniques devient une priorité stratégique.

Dans ce contexte, le nettoyage par irradiation laser dans le domaine de l'ultraviolet a déjà été démontré comme une voie prometteuse pour satisfaire ces nouvelles exigences. Parmi les démonstrations des potentialités de la technique laser, on compte les études menées sur l'ablation de films homogènes de résines photosensibles [125] ou de résidus d'acrylate [126] sur substrat de silicium. Les techniques lasers "sèches" [127–130] et "humides" [128] ont également été confrontées au nettoyage des *vias* de connexion¹ pollués par les polymères résiduels après les étapes de gravures ioniques (RIE²). Dans cette situation, l'enlèvement des polluants est particulièrement critique. En effet, lorsque le procédé de gravure des *vias* atteint la couche métallique, les polymères formés sont alors durcis par mélange avec les espèces métalliques pulvérisées. Les polymères métalliques déposés au fond des trous et sur les parois sont alors extrêmement difficiles à éliminer par les techniques conventionnelles

¹Les *vias* sont des trous traversants destinés à réaliser les interconnexions verticales (fig. 1.1).

²Abréviation de *Reactive Ion Etching*.

sans attaquer la couche métallique. Par conséquent, des efforts importants se sont portés sur cette problématique. Les performances des techniques lasers se sont déjà révélées prometteuses pour ce type d'application. Dans ce contexte, notre objectif consiste à contribuer à l'amélioration des connaissances des mécanismes impliqués dans l'enlèvement de cette catégorie de polluants de manière à l'optimiser selon les applications. Comme contribution originale, nous nous intéressons au problème particulier de l'enlèvement de résidus particulaires isolés.

8.2 Ablation photochimique des polymères

Pour comprendre les mécanismes d'enlèvement par laser des résidus de résines rencontrés en microélectronique, il est utile d'introduire les singularités des processus d'interaction laser-polymères. Par soucis de simplification, dans cette partie nous discutons uniquement du cas des polymères de type organique *i.e.* à chaînes carbonées.

8.2.1 Propriétés physiques des polymères

Les éléments communément rencontrés dans les polymères organiques sont le carbone, l'hydrogène, l'oxygène, l'azote, le soufre et le silicium. La table 8.1 donne les énergies et les longueurs des principales liaisons covalentes et secondaires présentes dans les polymères. Pour appréhender la stabilité de ces liaisons, il convient de com-

Type de liaison	Énergie [eV]	Longueur [nm]	
Covalente	3,1–5,2	0,13	C–C, C–N, C–O
		0,11	C–H
		0,13	C=C
Van der Waals	0,1	0,4	
Dipôle-dipôle	> 0,1	0,4	
Hydrogène	0,1–0,5	0,3	

TAB. 8.1 – Énergies de dissociation et longueurs caractéristiques des différents types de liaisons des polymères organiques [78, 131].

parer ces énergies à l'énergie thermique du matériau. En première approximation, l'énergie thermique est donnée par $k_B T$ où k_B ³ est la constante de Boltzmann et T la température du matériau donnée en Kelvin. L'énergie thermique du milieu vaut donc approximativement 0,03 eV à 300 K et 0,1 eV à 1 000 K. Par conséquent, on explique assez facilement la propriété de stabilité thermique des polymères par la grande différence entre les énergies de dissociations des liaisons covalentes et des liaisons secondaires (extra-moléculaires). La dissociation complète des molécules (liaisons covalentes) nécessite des températures élevées. La plupart du temps, la fusion

³ $k_B = 1,380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1} \cong 8,617 \times 10^{-5} \text{ eV K}^{-1}$

des polymères consiste principalement en la rupture et le rétablissement d'une grande partie des liaisons secondaires. Les molécules restent donc intactes et les propriétés fondamentales du matériau sont généralement conservées.

Pour cette raison, la voie thermique pour réaliser un ablation des matériaux (chap. 3) n'est pas généralisable à la grande variété des polymères qui existent [132]. De manière générale, les techniques d'ablation laser connues pour les métaux, les semi-conducteurs ou les diélectriques ne sont pas directement transposables aux matériaux polymères.

8.2.2 Sensibilité photochimique des polymères

En plus des processus thermiques, les matériaux polymères possède la spécificité de pouvoir être affectés par effet photochimique dans le domaine de l'ultra-violet. Dans ce domaine de longueurs d'ondes, les lasers à excimères sont de bons candidats. En effet, en comparant les tables 8.1 et 8.2, on remarque qu'une longueur d'onde inférieure à environ 230 nm correspond à une énergie de photon supérieure à la plupart des énergies des liaisons chimiques des polymères. En particulier, une source ArF ($\lambda_{las} = 193$ nm) doit permettre de dissocier la plupart des liaisons des polymères organiques. L'irradiation du matériau peut conduire à la photodissociation de l'ensemble ses éléments. Typiquement, comme il a été déjà rapporté dans de nombreuses études, l'irradiation d'un matériau "polymère" par une impulsion laser nanoseconde de ce type conduit le plus souvent à sa fragmentation par combinaison des effets thermiques et photochimiques [78]. La répétition des tirs lasers permet alors la décomposition progressive des fragments.

	F ₂	ArF	KrCl	KrF	XeCl	N ₂	XeF
λ_{las} [nm]	157	193	222	248	308	337	351
E_{ph} [eV]	7,89	6,42	5,58	5	4,02	3,68	3,53

TAB. 8.2 – Énergies des photons $E_{ph}[\text{eV}] = 1239/\lambda_{las}[\text{nm}]$ correspondant aux longueurs d'ondes des différentes sources à excimères.

La dégradation photochimique est uniquement conditionnée par l'énergie des photons. Par conséquent, l'ablation dans ce régime est réalisable avec des énergies d'impulsions inférieures à celle correspondant au seuil d'ablation thermique. D'après la table 8.2, on note que la gamme des sources à excimères permet d'atteindre la longueur d'onde 157 nm. Cette longueur d'onde peut permettre la dissociation de liaisons encore plus fortes qui peuvent potentiellement exister dans des polymères plus "exotiques". Cependant, les contraintes de sécurité liées à l'utilisation du gaz F₂ et les difficultés à faire propager un faisceau à une longueur d'onde aussi courte, font que son utilisation n'est envisageable que pour des applications très spécifiques.

8.2.3 Complexité de l'interaction laser-polymères

La description de l'impact d'une irradiation laser sur les polymères ne se limitent pas à une dégradation thermique ou photochimique. D'autres processus tels que la création de radicaux libres, d'insaturation ou les processus de "cross-linking" (qui peuvent au contraire renforcer les matériaux) rendent la compréhension des mécanismes impliqués dans les expériences très complexes [133–136]. En particulier, l'ensemble de ces processus dépendent de la longueur d'onde d'irradiation et de la composition des matériaux. Par conséquent, une étude qui viserait à identifier les mécanismes d'interaction devrait mener des expériences sur des matériaux dont la composition est parfaitement connue et maîtrisée.

8.3 Expériences menées sur des tranches de 200 mm

Pour évaluer les potentialités du procédé laser sur l'enlèvement des résidus organiques de microélectronique, des expériences sont réalisées sur des tranches de 200 mm de diamètre extraites d'une unité de fabrication. Des tranches "moniteurs" et "produits" qui correspondent à des problèmes spécifiques de production sont fournies gracieusement par la société *STMicroelectronics*.

8.3.1 Dispositif expérimental

Pour pouvoir confronter la technique laser à des situations réelles, les traitements doivent être réalisés dans un environnement compatible aux exigences de la microélectronique. De plus, contrairement aux études fondamentales, le dispositif expérimental doit permettre de traiter des surfaces de grandes dimensions.

8.3.1.1 Matériel et environnement

Avant irradiation, les tranches sont placées horizontalement sur un support à dépression dans un environnement de type salle blanche. Le substrat peut ensuite être irradié à travers un hublot en silice U.V. de 100 mm de diamètre par les différentes sources à excimères (voir 4.1.1). Sur toute la surface de la salle (environ 6 m²), la présence d'un flux laminaire vertical ($v \cong 0,3 \text{ m s}^{-1}$) d'air filtré permet de limiter les phénomènes de redépôt des polluants sur les substrats. De plus, durant les traitements, aucun appareillage ou individu n'est présent dans la salle blanche. Toutes ces précautions ont permis d'obtenir la qualification "classe 1" de l'environnement dans lequel les traitements sont effectués. Le traitement laser des tranches est donc réalisé dans un environnement de propreté similaire aux enceintes des machines de l'industrie de microélectronique. Le transport des tranches dans des boîtes hermétiques⁴ et le respect du protocole de transport de ces boîtes permettent alors de sortir les tranches d'une ligne de production et d'éventuellement la réintégrer après traitement pour une caractérisation du traitement par les protocoles industriels. Dans ces

⁴Ces boîtes standardisées sont appelées POD dans l'industrie des semi-conducteurs.

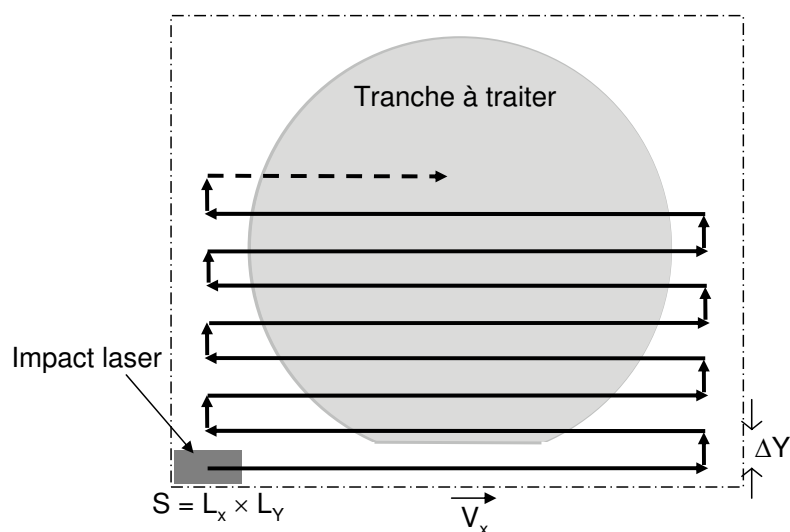


FIG. 8.1 – Schéma de principe du traitement par balayage continu de la surface d'une tranche. Les paramètres V_X et ΔY sont ajustés en fonction du taux de répétition du laser pour effectuer le nombre de tirs voulu sur chaque élément de la surface.

conditions, les traitements lasers réalisés sur les tranches peuvent être directement comparés aux techniques actuelles.

8.3.1.2 Balayage laser

Contrairement aux études fondamentales réalisées sur des échantillons calibrés, le traitement de grandes surfaces telles que des tranches de 200 mm de diamètre nécessite une irradiation par balayage. Dans notre situation, pour éviter de perturber le flux laminaire par la mise en mouvement du substrat, le balayage est réalisé par déflexion du faisceau devant le hublot d'entrée de la salle blanche. La déflexion est assurée par un dispositif de type "scanner" réalisé à partir de deux plateaux tournants motorisés (Newport, M-URM80CCHL) et pilotés informatiquement (IGOR PRO 5.0) par l'intermédiaire d'un contrôleur (Newport, ESP300). Sur les plateaux tournants, un miroir diélectrique ($\phi = 70$ mm) permet d'orienter continuellement le faisceau sur la surface à traiter. La figure 8.1 présente le parcours du faisceau et le principe du traitement par balayage continu. Les accélérations et les décélérations du faisceau (virages) sont réalisées à l'extérieur de la surface de manière à balayer le substrat avec une vitesse V_X constante⁵. La répartition d'intensité du faisceau est quasi-uniforme par l'utilisation de la technique d'image de masque (voir 4.1.2). A partir de la taille de l'impact laser $S = L_X \times L_Y$ et du taux de répétition du laser f_{rep} , on ajuste les paramètres V_X et ΔY (fig. 8.1) pour effectuer le nombre de tirs voulu sur chaque

⁵On prendra garde à travailler avec une distance scanner-substrat d_{ss} suffisamment grande pour avoir $V_X \cong d_{ss}V_\theta$, avec V_θ la vitesse angulaire du miroir.

élément de la surface. En effet, les taux de recouvrement⁶ R_X entre deux impacts lors d'un déplacement horizontal et R_Y entre deux lignes traitées sont respectivement donnés par :

$$R_X = 1 - \frac{V_X/f_{rep}}{L_X}, \quad R_Y = 1 - \frac{\Delta Y}{L_Y}. \quad (8.1)$$

En supposant que $R_X = 1 - 1/N_X$ avec N_X un entier positif, le traitement est homogène sur toute la surface. Le nombre de tirs lasers N_{tirs} appliqués sur chaque élément de la surface est alors donné par :

$$N_{tirs} = N_X \times N_Y = \frac{1}{1 - R_X} \times \frac{1}{1 - R_Y} = \frac{L_X L_Y f_{rep}}{V_X \Delta Y}. \quad (8.2)$$

Les traitements par balayage continu avec des taux de recouvrement élevés présentent l'avantage d'atténuer les effets résultant des inhomogénéités du faisceau. En effet, chaque élément de la surface est alors irradié successivement par toutes les régions du faisceau.

8.3.2 Enlèvement de polymères sur des "moniteurs" en aluminium

La première démonstration des potentialités du procédé laser pour l'enlèvement de polluants organiques est réalisée par le nettoyage de "moniteurs" en aluminium. Les tranches irradiées sont composées de Si (700 μm) recouvert d'un film de TEOS⁷ puis d'une couche d'aluminium. Comme le terme "moniteur" l'indique, il s'agit de tranches uniformes destinées à analyser les difficultés et problèmes de défektivité rencontrés dans les étapes de production. Dans ce contexte, ces tranches ont subi une étape qui posait problème : un "*strip*" humide, c'est-à-dire une étape en bain (basique) destinée à éliminer les polymères. La figure 8.2 témoigne du problème de cette étape. Paradoxalement, cette étape de nettoyage mène clairement à l'apport d'une pollution pouvant atteindre des niveaux de particules supérieurs à 100 par tranche de 200 mm. Dans ce genre de situation, la première démarche consiste à identifier les défauts présents. Cela permet d'agir sur les causes de la pollution et de choisir les nouvelles étapes de nettoyage adaptées à la situation. La figure 8.3 illustre les défauts caractéristiques rencontrés sur les moniteurs. Le mode opératoire permettant cette analyse a consisté à détecter la position des défauts de la tranche n°02 à l'aide d'un dispositif industriel de type *surfscan* (voir 3.1.4.2) puis de venir réaliser une image des zones incriminées par microscopie électronique à balayage (MEB). La figure 8.3 donne les images MEB des différents types de défauts. On constate que la surface d'aluminium présente des défauts de grain et des polluants particuliers de tailles micrométriques. La position des polluants présents sur la tranche est indiquée sur la

⁶On définit le taux de recouvrement par le rapport entre la surface commune à deux impacts successifs et la surface d'un impact.

⁷Abréviation de l'oxyde dénommé *tetraethylorthosilicate*.

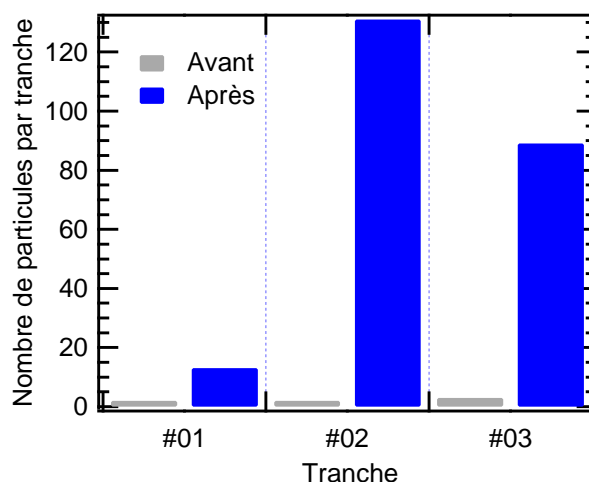


FIG. 8.2 – Effet d'un bain destiné à l'enlèvement des polymères sur trois "moniteurs" en aluminium. On visualise clairement que l'action du bain s'accompagne d'une pollution particulaire importante.

figure 8.6.a. Il s'agit de résidus et de particules de polymères (éventuellement composites) dont les origines peuvent être assez diverses. En particulier, dans la situation étudiée ici, on suspecte la pollution du bain par des résidus des résines photosensibles utilisées dans les étapes de gravure plasma et des particules provenant directement de l'équipement (Teflon).

Essais préliminaires. La figure 8.4 présente les images de la première tentative d'enlèvement par laser des polluants présents sur les moniteurs. Les images par microscopie optique à contraste interférentiel témoignent bien des imperfections de l'état de surface. Cette observation est importante car les défauts de grains peuvent servir de centres précurseurs pour l'endommagement de la surface. L'irradiation avec la source XeCl ($\lambda_{las} = 308$ nm, $\tau_{las} = 50$ ns) conduit à l'observation expérimentale de l'endommagement de la surface pour une fluence-seuil d'environ 1 J cm⁻². L'estimation théorique de l'endommagement d'une surface d'aluminium (eq. 4.7) avec les mêmes paramètres d'irradiation conduit à une fluence-seuil de 2.8 J cm⁻². Par l'observation de la figure 8.4, on constate que la particule est clairement modifiée après irradiation avec une fluence laser de 800 mJ cm⁻². L'endommagement est sélectif puisque aucun impact n'est détecté sur la surface. Cependant, comme le montre la figure 8.5.a, les particules ne sont pas significativement plus dégradées en augmentant le nombre de tirs. Ces observations témoignent de la stabilité des polymères décrite précédemment (voir 8.2.1) vis à vis de la longueur d'onde $\lambda_{las} = 308$ nm. Le matériau ne peut pas être totalement pulvérisé avec ces conditions d'irradiation.

Rôle de l'effet mécanique. Afin d'évaluer l'effet de la force d'inertie s'exerçant sur les particules lors de l'expansion thermique des matériaux à l'échelle temporelle

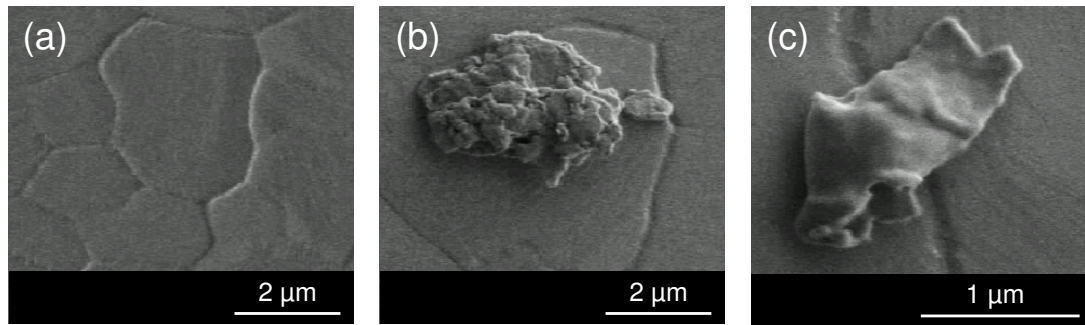


FIG. 8.3 – Observation MEB des défauts rencontrés sur les moniteurs en aluminium. La surface possède des défauts de grains (a), des résidus (b) et des particules massives (c) en polymères.

de l'impulsion (voir chap. 5), des polluants sont irradiés avec la même impulsion lumineuse mais dont l'arrière a été coupée par commutation électro-optique. La durée d'impulsion passe ainsi de 50 ns à 21 ns avec un temps de descente de l'ordre de 5 ns. Le dispositif expérimental utilisé est similaire à celui décrit en 5.5. Malgré le caractère massif des particules (plusieurs micromètres), la figure 8.5.b montre que l'effet mécanique a un impact très limité sur cette situation. Cette voie n'est pas en mesure de permettre un enlèvement efficace de ce type de pollution.

Influence de la longueur d'onde d'irradiation. Dans l'objectif d'analyser l'influence de la longueur d'onde sur l'enlèvement des particules, d'autres polluants de la même tranche sont irradiés par le laser ArF ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 15 \text{ ns}$). Comme le montre la figure 8.5.c, on constate qu'un tir laser unique produit la fragmentation des particules. En répétant les tirs lasers, les débris sont progressivement éliminés. Contrairement aux irradiations avec le laser XeCl, les particules sont entièrement décomposées avec la source ArF. Ce comportement pourrait témoigner d'une contribution photochimique dans l'ablation de la contamination (voir 8.2.2). Cependant, il est impossible de conclure sur la nature de l'ablation. En effet, ne connaissant pas la composition exacte de la contamination irradiée, la dégradation du matériau peut également être d'origine thermique ou être le résultat de mécanismes plus complexes.

A ce stade, les performances annoncées avec le laser ArF sont basées sur l'observation de l'effet de l'irradiation de quelques dizaines de particules de la tranche n°03 (voir fig. 8.2) observées par microscopie optique avec le système de repositionnement décrit en 4.2. La validation de ces conclusions nécessite une statistique sur un nombre de défauts beaucoup plus important. À cet effet, la tranche n°02 a subi un balayage laser correspondant aux paramètres d'irradiation de la figure 8.5.c. Ensuite, la détection des défauts a été réalisée avec la même procédure *surfscan* que celle utilisée pour la caractérisation des défauts. La figure 8.6 présente les cartographies des défauts présents sur la tranche moniteur avant et après irradiation laser. En exceptant

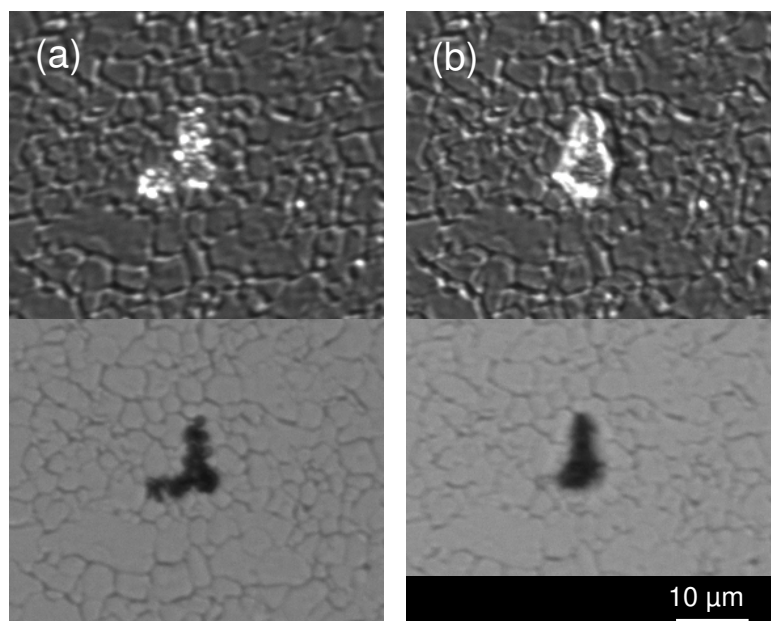


FIG. 8.4 – Première tentative de nettoyage laser d'un polluant présent sur moniteur aluminium. (a) Particule présente initialement. (b) État de la particule après irradiation par une impulsion laser à $\lambda_{las} = 308$ nm avec une fluence de 800 mJ cm^{-2} . Les images sont réalisées par microscopie optique. Les images dans la partie supérieure sont des observations à contraste interférentiel (DIC).

les bords de tranche⁸, la statistique d'enlèvement correspond à une efficacité de nettoyage d'environ 95%. L'efficacité du procédé à $\lambda_{las} = 193$ nm pour cette pollution spécifique est clairement démontrée. La nature du processus de dégradation de la contamination n'est pas identifiée. Pour comprendre les mécanismes impliqués, ces expériences mériteraient d'être répétées sur des polymères dont la composition est parfaitement connue. Cependant, le rôle positif des courtes longueurs d'onde est mis en évidence pour l'endommagement des résidus étudiés.

8.3.3 Nettoyage de produits

Les expériences menées sur les moniteurs en aluminium démontrent l'efficacité des courtes longueurs d'onde pour l'élimination de polluants organiques avec des fluences supérieures à 400 mJ cm^{-2} . Sachant que les produits de la microélectronique se caractérisent par des structures fines et délicates, ils s'accompagnent de seuils d'endommagement laser très faibles. Par conséquent, la fluence laser qui a été employée pour le nettoyage des moniteurs n'est pas directement applicable sur des

⁸Les bords de tranche donnent lieu à des problèmes récurrents en production. C'est le décollement intempestif des empilements inhomogènes sur les bords qui entraîne ces difficultés. Dans le cas d'un procédé laser, on peut facilement éviter ces difficultés en masquant les bords de plaque pendant le balayage ou en appliquant une énergie plus faible sur les bords.

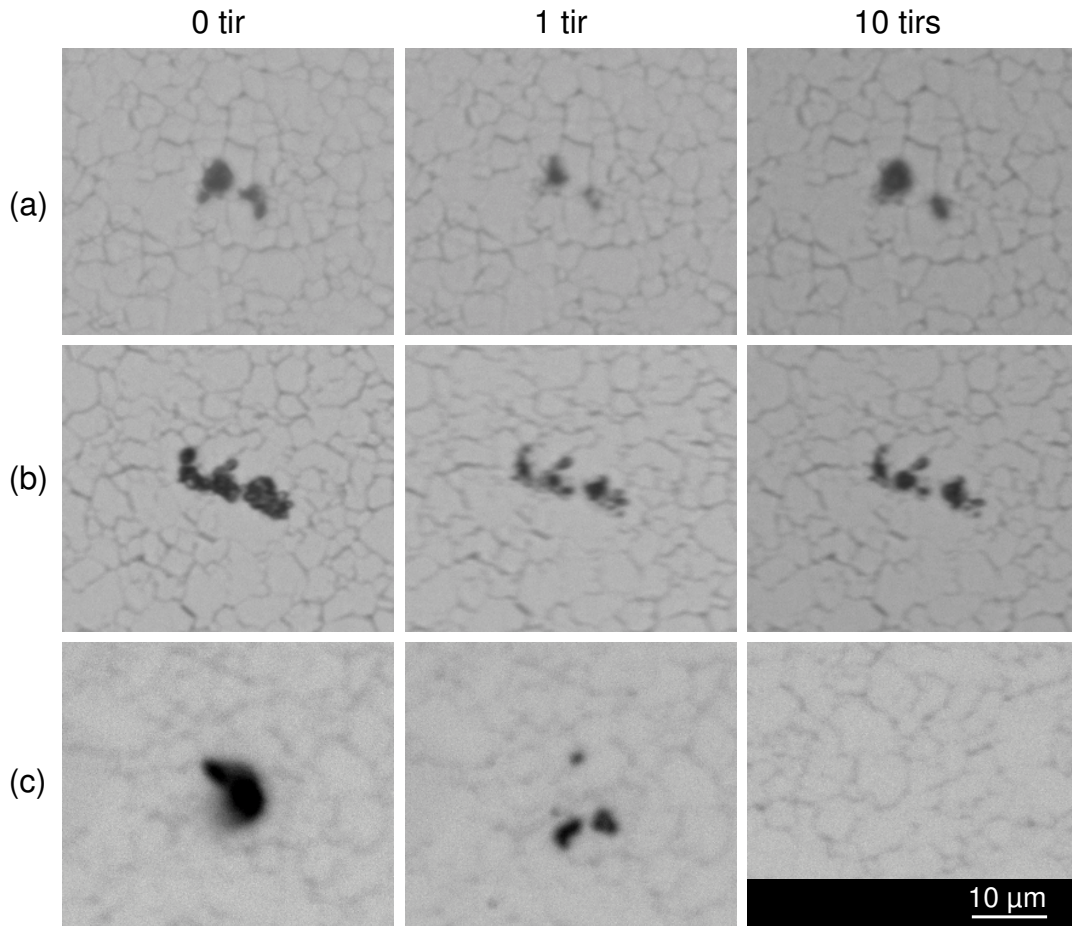


FIG. 8.5 – Nettoyage laser des polluants présents sur les moniteurs en aluminium pour différentes conditions d'irradiation. (a) $\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 50 \text{ ns}$, $F_{las} = 800 \text{ mJ cm}^{-2}$. (b) $\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 21 \text{ ns}$ ($\tau_{desc} \cong 5 \text{ ns}$), $F_{las} = 520 \text{ mJ cm}^{-2}$. (c) $\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 15 \text{ ns}$, $F_{las} = 500 \text{ mJ cm}^{-2}$.

produits de microélectronique. L'objectif des expériences décrites dans cette partie est de confronter ce procédé au nettoyage de produits. Les tranches étudiées sont extraites d'une unité de fabrication. Elles sont néanmoins considérées comme perdues dans la mesure où aucune technique de nettoyage conventionnelle n'est parvenue à éliminer les polluants présents sur ces tranches. La pollution est essentiellement composée de résidus de résines photosensibles utilisées dans les étapes de gravure. Cette pollution est qualifiée de "résines brûlées".

À la lumière des résultats obtenus sur les moniteurs, les produits sont irradiés avec le laser ArF ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 15 \text{ ns}$). Avec cette source, le seuil d'endommagement a été évalué expérimentalement à 70 mJ cm^{-2} . Les polluants observés par microscopie optique sont alors irradiés avec une fluence de 65 mJ cm^{-2} . La figure 8.7 montre que 10 impulsions avec cette fluence permettent d'éliminer la plupart des

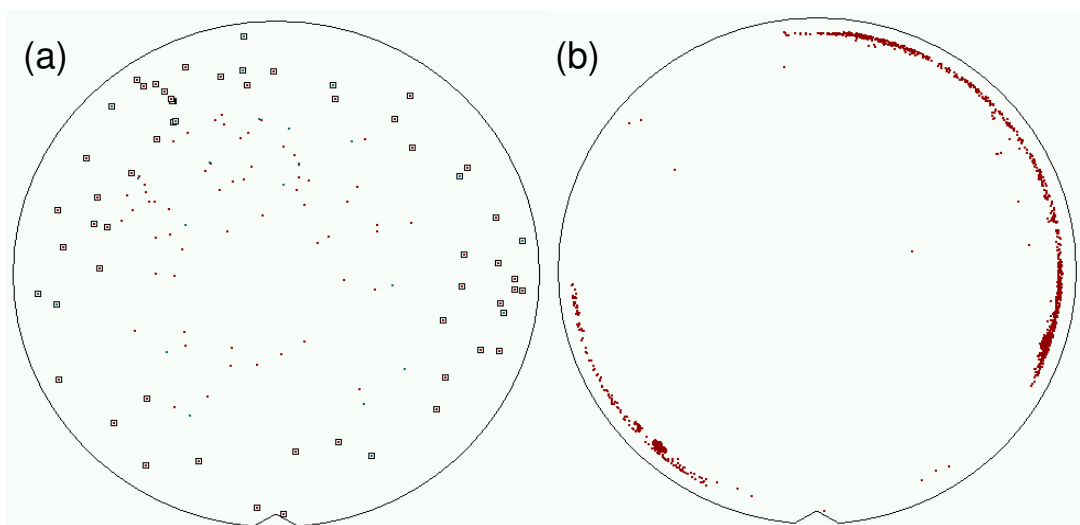


FIG. 8.6 – Cartographies des défauts en polymères obtenues par *surfscan* avant (a) et après (b) balayage laser du moniteur n°02. Les conditions d’irradiation correspondent à 16 impulsions de 15 ns à $\lambda_{las} = 193$ nm avec une fluence de 450 mJ cm^{-2} . À l’exception des bords de tranche, le traitement laser a éliminé les défauts avec une efficacité d’environ 95%.

polluants rencontrés. Le point de fonctionnement est donc trouvé pour cette application. Ainsi, cette technique laser semble capable de récupérer toute une catégorie de tranches considérées comme définitivement perdues par l’industrie de la microélectronique puisque les techniques conventionnelles de nettoyage se révélaient inefficaces sur ces situations. L’enlèvement de résines représente donc un secteur où la technique laser offre des performances uniques qui pourraient lui permettre de s’introduire dans l’industrie des semi-conducteurs.

A ce stade, Il reste cependant à effectuer des validations complémentaires et une qualification du procédé pour qu’il puisse être définitivement considéré comme compatible avec les exigences industrielles de la microélectronique. En effet, les tranches traitées n’ont pas été réintégrées et suivies dans les cycles de production. Par conséquent, l’impact éventuel du procédé sur la performance et la fiabilité des produits n’a pas été évalué. De plus, les performances du procédé méritent d’être vérifiées sur une gamme plus large de produits. Parmi les effets néfastes possibles du procédé on peut imaginer :

- la présence éventuelle d’un film résiduel de carbone,
- la rupture ou l’endommagement mécanique de certaines architectures,
- la présence de défauts cristallographiques dans les matériaux irradiés.

En cas de tests électriques concluant à des produits défectueux après traitement laser, ces aspects devront être analysés en détails.

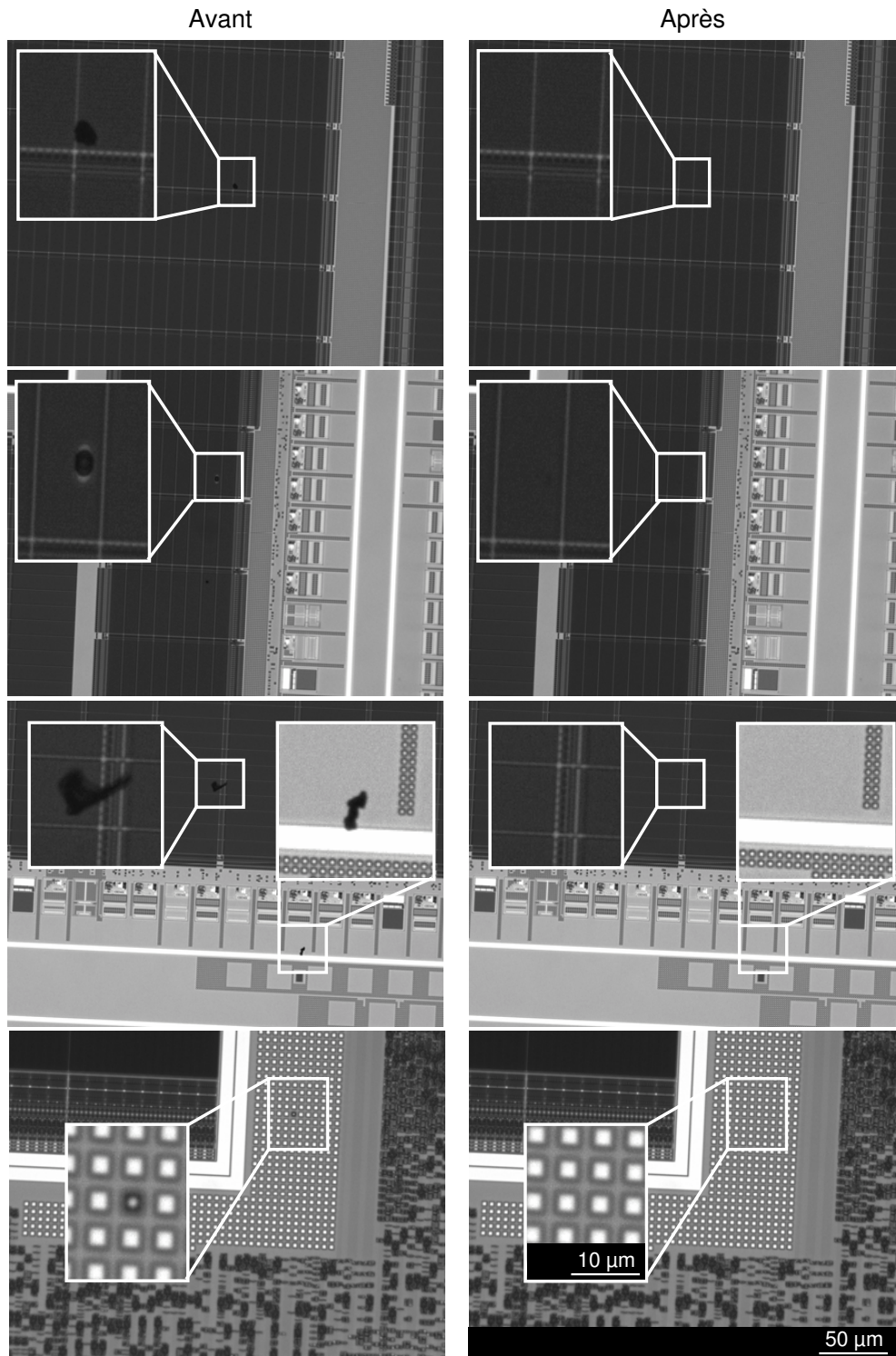


FIG. 8.7 – Produits : enlèvement de "résines brûlées" par laser ArF ($\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$, $\tau_{las} = 15 \text{ ns}$). Les tranches sont irradiées par 10 impulsions avec une fluence de 65 mJ cm^{-2} .

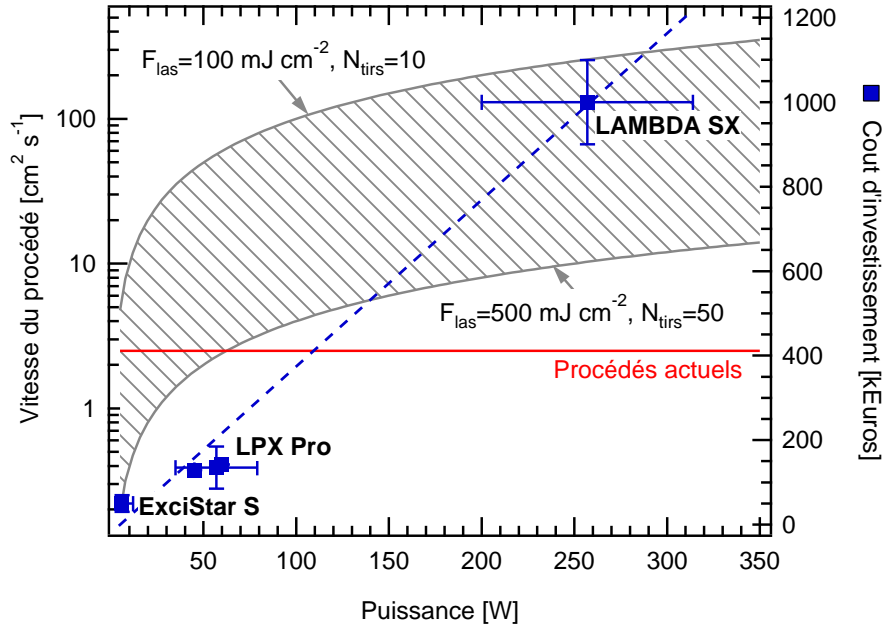


FIG. 8.8 – Vitesse et coût du procédé laser. La vitesse dépend des conditions d’irradiation (zone hachurée) nécessaires pour amener la surface aux exigences souhaitées et de la puissance du laser. Les coûts indiqués correspondent à ceux des différentes gammes de lasers de la société COHERENT.

8.4 Aspects économiques

Au delà des performances, d’autres critères liés à la rentabilité du procédé nécessitent d’être satisfaits pour envisager l’utilisation de cette technique dans l’industrie très concurrentielle des semi-conducteurs. Les procédés de nettoyage actuels ont des rendements moyens correspondant au traitement de 25 tranches de 200 mm par heure soit une vitesse de traitement d’environ $2,5 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. Le plus souvent, le coût des équipements les plus performants se chiffre en millions d’Euros.

Pour le procédé laser, la vitesse du traitement dépend de la fluence d’irradiation F_{las} et du nombre de tirs lasers N_{tirs} à appliquer pour obtenir une surface aux exigences souhaitées. Pour une puissance laser P (en W), elle s’exprime trivialement par la relation :

$$V = \frac{P}{F_{las} N_{tirs}}, \quad (8.3)$$

où V est donnée en $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ pour une fluence F_{las} en J cm^{-2} . La figure 8.8 présente la comparaison entre la vitesse du procédé laser et celle des traitements actuels. La vitesse du procédé laser est indiquée dans une région hachurée qui est directement fonction des conditions d’irradiation. D’après nos résultats expérimentaux, on peut noter que les conditions de nettoyage de produits de microélectronique correspondent à la frontière haute de la zone indiquée, c’est-à-dire une fluence ne dépassant

pas 100 mJ cm^{-2} pour 10 tirs appliqués. La frontière basse ($F_{las} = 500 \text{ mJ cm}^{-2}$, $N_{tirs} = 50$) correspond à des conditions d'irradiation extrêmes que peu de substrats de microélectronique sont susceptibles de supporter. Par conséquent, on constate que le procédé de nettoyage laser est potentiellement plus rapide que les techniques actuelles pour des puissances lasers modestes. Des sources de puissances inférieures à 100 W avec les conditions d'irradiations du paragraphe 8.3.3 permettent des cadences d'un ordre de grandeur plus élevées que les cadences actuelles. Les lasers à excimères de cette puissance sont des sources classiques, largement utilisées et disponibles commercialement depuis plusieurs dizaines d'années. Elles sont donc largement fiabilisées. Ces points sont autant d'atouts pour le procédé. La figure 8.8 montre également que le coût d'investissement de telles sources est aujourd'hui inférieur à 200 k€. Certes, pour envisager le procédé dans un contexte industriel, les frais d'exploitation du dispositif (optiques, tube, gaz, etc.) et de l'automate permettant une manipulation automatisée des tranches est à prévoir. Néanmoins, le coût global d'un tel système devrait rester inférieur à celui des machines actuelles les plus performantes.

8.5 Synthèse et perspectives

L'étude expérimentale sur l'enlèvement des polluants organiques a été menée sur des tranches de 200 mm considérées comme irrécupérables par l'industrie des semi-conducteurs. Le procédé laser a permis d'éliminer des résidus de résines photosensibles présents sur des surfaces fragiles sur lesquels aucune méthode de nettoyage conventionnelle ne s'avère efficace. Il s'agit donc d'une application où les performances du procédé laser sont inégalées. De plus, le procédé laser se révèle financièrement compétitif par rapport aux techniques actuelles sur cette problématique.

L'enlèvement des résidus de résines photosensibles et de polymères est la conséquence d'un mécanisme d'ablation. De manière similaire à l'étude réalisée sur le graphite (voir 7.1.1.2), les premiers produits de l'ablation UV des polymères consistent principalement en de petits fragments. Ces fragments ont pu être créés par la rupture des liaisons des matériaux organiques résultant de l'absorption d'un ou plusieurs photons et/ou par l'agitation thermique des atomes des molécules. Les deux processus dépendent des facteurs tels que la longueur d'onde, la durée d'impulsion, la fluence laser, le nombre d'impulsions et les propriétés physiques et optiques des matériaux. Par conséquent, ces expériences ne permettent pas de conclure sur la nature du mécanisme d'ablation dans la situation spécifique étudiée. Cependant, l'excellente efficacité obtenue pour les longueurs d'ondes les plus courtes démontre le rôle important que joue ce paramètre sur le procédé.

Conclusion

L'amélioration des connaissances des mécanismes d'enlèvement de particules par laser est capital pour envisager l'utilisation d'un procédé laser pour des applications de nettoyage ultime. Puisqu'il ne nécessite aucune substance extérieure, le procédé laser sec (DLC) ne s'accompagne pas de déchets secondaires. Il s'agit donc d'une approche propre et sans contact considérée comme une alternative prometteuse aux procédés humides actuels dans le contexte de la microélectronique. Cependant, il nécessite d'être largement optimisé et amélioré, pour pouvoir satisfaire les exigences extrêmes de préparation de surfaces associées aux futures densités d'intégration. Pour ces raisons, ce domaine de recherche a donné lieu à de nombreuses études pour améliorer la compréhension et l'efficacité du procédé. Néanmoins, les résultats très différents, voire contradictoires, qui ont été rapportés pour l'enlèvement des particules de tailles submicroniques témoignent de la complexité des processus impliqués à ces échelles. Vraisemblablement, c'est la coexistence de plusieurs mécanismes qui explique la difficulté à identifier précisément les différents processus impliqués dans les situations expérimentales.

Dans ce contexte, cette étude propose une description théorique de l'adhésion et de la réponse thermique et mécanique des matériaux lorsque des systèmes particule-surface sont irradiés par des impulsions nanosecondes. Les comportements théoriques des systèmes comparés à des expériences ciblées ont permis d'évaluer la vraisemblance des nombreuses hypothèses de mécanismes proposées. En particulier, des études expérimentales inédites se sont portées sur l'influence de la forme temporelle de l'impulsion laser et sur la caractérisation de la dynamique des particules éjectées. Les résultats de ces études ont permis une identification plus précise des mécanismes impliqués dans les situations expérimentales.

En effet, ces travaux démontrent que l'hypothèse d'un enlèvement de particules submicroniques résultant d'un effet mécanique telle qu'elle a été largement diffusée depuis plus de 15 ans, est clairement erronée. La vitesse de déplacement des matériaux est largement inférieure (un à deux ordres de grandeur) à celle des espèces éjectées par le procédé. De plus, les approches théoriques et expérimentales démontrent que la force d'inertie s'exerçant sur les particules lors du déplacement des matériaux et qui est directement fonction de la forme temporelle de l'impulsion, est négligeable. L'accord entre la modélisation de l'effet mécanique et l'expérience nous a également permis d'extrapoler les potentialités de cette voie d'enlèvement. En

particulier, la description théorique permet de prévoir les conditions d'irradiations singulières qui permettraient d'éjecter les particules par cet effet. La discussion mène cependant à des perspectives où le procédé deviendrait extrêmement complexe et donc difficile à fiabiliser et à mettre en œuvre pour les applications envisagées dans cette étude.

Dans les situations étudiées, l'observation de la coexistence de différentes composantes d'éjection lors des analyses de temps de vol montre que l'enlèvement résulte d'une compétition entre plusieurs mécanismes très différents d'un effet mécanique.

Pour les fluences modérées *i.e.* proches du seuil d'enlèvement, la sensibilité des résultats par rapport à l'humidité ambiante tend à montrer le rôle important que possède ce paramètre à la fois sur l'adhésion et sur l'enlèvement. En effet, pour les particules submicroniques, la formation d'un ménisque d'eau à l'interface particule-surface sous atmosphère ambiante fait de la force de capillarité, la force d'adhésion dominante. Contrairement aux systèmes de tailles supérieures au micromètre, cette force est largement fonction de l'humidité relative du milieu. De plus, le ménisque d'eau piégé est extrêmement difficile à éliminer. Néanmoins, les tentatives de séchage des substrats ont montré que cette humidité avait également un rôle dans l'enlèvement. À partir des résultats expérimentaux, l'évaporation explosive du ménisque liquide est proposée comme le mécanisme responsable de l'enlèvement des particules submicroniques dans cette gamme de fluence. Selon cette hypothèse, le procédé laser dit "sec" possède un mode de fonctionnement similaire au procédé humide (SLC).

Pour les fluences élevées, le mécanisme d'enlèvement a été identifié comme l'ablation locale du substrat résultant de l'exaltation du champ proche optique localisé sous la particule. Cette observation n'est pas compatible avec des objectifs de nettoyage non-destructif et limite la fenêtre de travail du procédé. Cependant, cette technique que nous qualifions de "lithographie de champ proche optique" permet de structurer la matière à des échelles inférieures à la limite de diffraction. En se basant sur cette observation, nous avons pu démontrer la faisabilité de la réalisation de membranes nanoporeuses pour la fabrication de nanomatériaux. Les atouts de cette approche résident principalement en une plus grande simplicité et souplesse de mise en œuvre que les approches actuellement utilisées. Néanmoins, beaucoup reste à entreprendre pour le développement et l'optimisation de cette technique.

En vue de l'implantation du procédé de nettoyage laser dans le secteur très concurrentiel de l'industrie des semi-conducteurs, différentes perspectives sont possibles. Un positionnement agressif et ambitieux viserait à remplacer l'ensemble des procédés humides actuellement utilisés en production par la technique laser. Cependant, une des raisons principales expliquant la réticence des industriels à adopter des méthodes de nettoyage très innovantes est liée au fait que la plupart des unités de productions utilisent les mêmes étapes et les mêmes bains à différents stades de la fabrication des produits et pour différents produits. Par conséquent, tout changement de nettoyage pouvant altérer la performance et la fiabilité des produits nécessite des requalifications longues et coûteuses. Étant donné l'instabilité des performances financières

de cette industrie (que l'on pourrait qualifier de cycliques), il s'agit exactement du genre de dépenses et de risques que les unités de production cherchent à éviter. Pour s'imposer dans un tel contexte, le procédé laser doit donc se révéler nettement supérieur aux procédés actuels sur l'ensemble des aspects techniques et économiques. Bien que l'analyse du procédé montre que cette méthode est potentiellement plus rentable que les techniques actuelles, elle est loin d'être suffisamment maîtrisée pour rivaliser efficacement avec les protocoles actuels. De plus, ses performances ne sont pas généralisables à l'ensemble des situations.

Un objectif plus raisonnable consisterait donc à envisager une utilisation plus ponctuelle du procédé laser. Dans cette perspective, il faut alors trouver un domaine d'application et une problématique où les performances du laser sont uniques. Ainsi, les conditions d'application de la technique deviennent moins critiques. Les performances du procédé obtenues pour le nettoyage de tranches "produits" pollués par des résines photosensibles montrent que cette technique pourrait bien être une réponse efficace et rentable pour le problème récurant de l'enlèvement des résidus de polymères. En effet, les résultats se sont révélés inégalés dans la mesure où aucune technique humide conventionnelle n'était parvenue à nettoyer ces substrats. Dans l'hypothèse où ce problème concerne un nombre suffisamment important de tranches, le procédé laser peut alors s'avérer avantageux pour une tâche de reconditionnement des substrats considérés comme irrécupérables par les procédés humides. Sans se substituer aux protocoles largement fiabilisés qui sont utilisés actuellement, il pourrait donc s'agir d'une problématique permettant au procédé de s'implanter dans les unités de fabrication et de gagner la confiance des industriels avant d'envisager son application pour des problèmes de défektivité plus variés.

Les perspectives scientifiques de ces travaux sont multiples. Tout d'abord, il serait important de confirmer le rôle prépondérant que joue l'humidité sur l'ensemble des situations expérimentales d'enlèvement de particules submicroniques. En particulier, en menant systématiquement les expériences dans un milieu à hygrométrie contrôlée, il devrait être possible de réaliser une démonstration claire de l'existence d'un mécanisme d'enlèvement basé sur l'humidité. De plus, cette approche permettrait de déterminer la quantité de liquide optimale pour un enlèvement efficace par ce processus.

Dans le contexte applicatif, les performances du procédé de nettoyage laser sont susceptibles de présenter un intérêt dans d'autres domaines. Nous pensons en particulier à la problématique des réseaux de compression pour la réalisation des sources lasers ultra-intenses. En effet, les systèmes émergeant s'orientent vers des réseaux diélectriques plutôt que les traditionnels réseaux en or, du fait de leurs meilleures tenues aux flux. Or, l'efficacité de ces réseaux est conditionnée par l'enlèvement complet des résines photosensibles après gravure. Les méthodes chimiques ayant des difficultés à atteindre les exigences de propreté associées à cette problématique, le procédé laser pourrait donc s'avérer une alternative prometteuse.

Plus généralement, nous avons constaté, tout au long de cette étude, que l'amélioration des connaissances des processus d'interaction laser-particule-surface présente

un intérêt dans de nombreux secteurs de la physique, qui dépassent de loin les applications de nettoyage. En particulier, dans les nanosciences, l'amélioration de résolution des techniques optiques (sondage, observation, inscription, structuration, etc.) va dépendre de la capacité des dispositifs à dépasser la limite de diffraction. Dans ces travaux, nous suggérons une méthode de nanolithographie de champ proche optique pour nanostructurer la matière en surface par laser. Une perspective logique de ces travaux consisterait en la synthèse de réseaux de nanocapteurs par cette technique. Au sein des nanotechnologies, le développement de capteurs biologiques et chimiques donnent aujourd'hui lieu à une intense activité scientifique.

Annexe A : Résolution numérique de l'équation de la chaleur par la méthode ADI

Dans le contexte de l'interaction laser-matière en régime nanoseconde, l'évolution de la température dans les matériaux irradiés est directement accessible par la résolution de l'équation de la chaleur.

- lorsque le faisceau est de grande dimension par rapport à la longueur de diffusion thermique $l_{th} \cong \sqrt{\chi\tau_{las}}$ des matériaux, une approche purement unidimensionnelle est suffisante pour décrire le comportement du substrat dans la zone irradiée.
- lorsque l'irradiation est effectuée sur une zone de taille inférieure à l_{th} , une résolution de l'équation de la chaleur à trois dimensions est nécessaire.

Cette annexe propose donc de présenter une méthode de résolution de l'équation de la chaleur à trois dimensions (3D) dans un système à symétrie cylindrique. L'approche classique pour résoudre un tel problème consiste en un calcul en éléments finis [137–139].

L'équation de la chaleur linéaire en coordonnées cylindriques a pour expression :

$$\rho C \frac{\partial T}{\partial t} = G(z, r, t) + \kappa \Delta T(z, r, t), \quad (1)$$

où T est la température, z la profondeur dans le matériau et r la dépendance radiale par rapport au centre du faisceau. Les constantes ρ , C et κ sont respectivement la densité, la chaleur spécifique et la conductivité thermique du matériau irradié. G est le terme correspondant à la source de chaleur.

Discrétisation du problème

Pour un calcul en éléments finis, le substrat irradié est considéré comme composé de $n \times n$ éléments de taille $\Delta r \times \Delta z$. La position de chaque élément est répertoriée

par les coordonnées (i, j) telles que :

$$(z_i; r_j) = (i\Delta z; j\Delta r) \quad 1 \leq i, j \leq n$$

Le paramètre temps est lui aussi divisé en intervalles réguliers de taille Δt . Le temps est associé au paramètre k tel que :

$$t^k = k\Delta t$$

Pour la résolution du problème, il reste donc à discrétiser les dérivées secondes de l'équation 1. La méthode numérique ADI [140] est alors utilisée à cet effet pour pouvoir résoudre l'équation de la chaleur.

Principe de la méthode numérique ADI

Le principe de la résolution est basé sur la discrétisation implicite selon des directions alternées (ADI). Cela consiste à effectuer une première dérivée spatiale $(\partial^2 u / \partial^2 z)$ implicitement et l'autre $(\partial^2 u / \partial^2 r)$ explicitement sur un pas temporel $\Delta t / 2$. Le pas $\Delta t / 2$ suivant est évalué par la discrétisation explicite de $(\partial^2 u / \partial^2 z)$ et implicite de $(\partial^2 u / \partial^2 r)$. On peut alors montrer que la méthode numérique est précise au second ordre et inconditionnellement stable [140].

Pour utiliser cette méthode pour la résolution de l'équation 1, l'expression est dans un premier temps discrétisée spatialement par des différences finies centrées, soit :

$$\begin{aligned} \frac{dT_{i,j}}{dt} = & \frac{G(z, r, t)}{\rho C} + \frac{\kappa}{\rho C} \left[\frac{T_{i-1,j}(t) + T_{i+1,j}(t) - 2T_{i,j}(t)}{(\Delta z)^2} \right] + \\ & \frac{\kappa}{\rho C} \left[\frac{T_{i,j-1}(t) + T_{i,j+1}(t) - 2T_{i,j}(t)}{(\Delta r)^2} + \frac{T_{i,j+1}(t) - T_{i,j}(t)}{j(\Delta r)^2} \right], \quad 2 \leq i, j \leq n-1, \end{aligned} \quad (2)$$

qui peut s'écrire de manière plus compacte sous la forme :

$$\frac{dT_{i,j}}{dt} = F_1(T)_{i,j} + F_2(T)_{i,j} + S_{i,j}(t) \quad 2 \leq i, j \leq n-1 \quad (3)$$

avec

$$F_1(T)_{i,j} = \frac{\kappa}{\rho C (\Delta z)^2} (T_{i-1,j}(t) + T_{i+1,j}(t) - 2T_{i,j}(t)), \quad (4)$$

$$F_2(t)_{i,j} = \frac{\kappa}{\rho C (\Delta r)^2} \left(T_{i,j-1}(t) + \left(1 + \frac{1}{j}\right) T_{i,j+1}(t) - \left(2 + \frac{1}{j}\right) T_{i,j}(t) \right), \quad (5)$$

$$S_{i,j}(t) = \frac{G_{i,j}}{\rho C}. \quad (6)$$

Les formules de la méthode ADI s'écrivent alors :

$$T^{k+1/2} = T^k + \frac{\Delta t}{2} F_1(T^{k+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} F_2(T^k) + \frac{\Delta t}{2} S(t^k), \quad (7)$$

$$T^{k+1} = T^{k+1/2} + \frac{\Delta t}{2} F_1(T^{k+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} F_2(T^{k+1}) + \frac{\Delta t}{2} S(t^{k+1}). \quad (8)$$

En choisissant $\Delta z = \Delta r$ et en notant :

$$\lambda = \frac{\Delta t}{2} \frac{\kappa}{c\rho(\Delta z)^2},$$

les formules deviennent :

$$\alpha T_{i-1,j}^{k+1/2} + \beta T_{i,j}^{k+1/2} \gamma T_{i+1,j}^{k+1/2} = f(T_{i,j}^k), \quad 2 \leq i, j \leq n-1, \quad (9)$$

$$a T_{i,j-1}^{k+1} + b_j T_{i,j}^{k+1} + c_j T_{i,j+1}^{k+1} = g(T_{i,j}^{k+1/2}), \quad 2 \leq i, j \leq n-1, \quad (10)$$

avec

$$\alpha = \gamma = a = -\lambda, \quad \beta = (1 + 2\lambda), \\ b_j = 1 + (2 + 1/j)\lambda, \quad c_j = (1 + 1/j)\lambda,$$

et

$$f(T^k) = \frac{\Delta t}{2} F_2(T^k) + \frac{\Delta t}{2} S(T^k) + T^k, \\ g(T^{k+1/2}) = \frac{\Delta t}{2} F_1(T^{k+1/2}) + \frac{\Delta t}{2} S(T^{k+1}) + T^{k+1/2}.$$

Expression du terme de génération de chaleur $G_{i,j}$

Selon la loi de Beer-Lambert (eq. 3.19), l'énergie par unité de surface qui atteint la j^{me} couche du substrat est égale à l'instant t^k à :

$$(1 - R)I_j(t^k) \exp(-(j-1)\alpha\Delta z). \quad (11)$$

Par conséquent, la densité d'énergie résultant de l'absorption lumineuse par unité de volume dans la j^{me} couche s'exprime par :

$$G_{i,j}^k = (1 - R)I_j(t^k) \exp(-(i-1)\alpha\Delta z) \times \frac{1 - \exp(-\alpha\Delta z)}{\Delta z} \quad (12)$$

Conditions générales aux limites

Avant la résolution, il reste alors à définir les conditions aux limites. Si on néglige les pertes de chaleur par radiation et convection, le flux de chaleur depuis la surface vers l'extérieur doit être nul, soit :

$$\left[\frac{\partial T(z, r, t)}{\partial z} \right]_{z=0} = 0. \quad (13)$$

En écrivant cette dérivée selon z par des différences finies à droite et à l'ordre 2, il vient :

$$[T_{i,j}^k]' = \frac{1}{2\Delta z}(-3T_{i,j}^k + 4T_{i,j+1}^k - T_{i,j+2}^k) + o((\Delta z)^2). \quad (14)$$

Par conséquent, l'écriture de cette relation en $j=1$ donne :

$$-3T_{i,1}^k + 4T_{i,2}^k - T_{i,3}^k = 2\Delta z [T_{i,1}^k]'. \quad (15)$$

Comme $[T_{i,1}^k]' = 0$, il vient donc naturellement :

$$T_{i,1}^k = \frac{4T_{i,2}^k - T_{i,3}^k}{3}. \quad (16)$$

De plus, si on considère un système à symétrie cylindrique le bilan des flux à la frontière $r = 0$ est nul (centre du faisceau) et on écrit de la même manière :

$$T_{1,j}^k = \frac{4T_{2,j}^k - T_{3,j}^k}{3}. \quad (17)$$

D'autre part, si on considère un substrat semi-infini selon la profondeur et la direction radiale, la température à une profondeur ou une distance radiale très éloignée reste inchangée et égale à la température initiale de l'échantillon T_0 . Pour un nombre suffisant de mailles n , cette condition s'écrit simplement

$$T_{i,n}^k = T_{i,n}^{k+1} = T_{n,j}^k = T_{n,j}^{k+1} = T_0, \quad 1 \leq i, j \leq n. \quad (18)$$

Mise en œuvre de la méthode numérique

Pour mener la résolution du problème, la première étape consiste à combiner les équations 15 et 9. En $i=2$, elles deviennent respectivement :

$$-3T_{1,j}^{k+1/2} + 4T_{2,j}^{k+1/2} - T_{3,j}^{k+1/2} = 2\Delta z [T_{i,1}^k]' = 0,$$

$$\alpha T_{1,j}^{k+1/2} + \beta T_{2,j}^{k+1/2} + \gamma T_{3,j}^{k+1/2} = f(T_{2,j}^k).$$

On élimine alors $T_{1,j}$ par combinaison de ces deux équations. Le système devient :

$$(4\alpha + 3\beta)T_{2,j}^{k+1/2} + (3\gamma - \alpha)T_{3,j}^{k+1/2} = 3f(T_{2,j}^k).$$

On obtient donc une expression analogue à 9 où α , β , γ et $f(T_{2,j}^k)$ sont respectivement remplacés par $A_1 = 0$, $B_1 = 4\alpha + 3\beta = 3 - 2\lambda$, $C_1 = 3\gamma - \alpha = 2\lambda$ et $D_1 = 3f(T_{2,j}^k)$.

De manière similaire, pour $j=2$, on obtient une expression analogue à 10 où a , b_2 , c_2 , $g(T_{2,j}^{k+1/2})$ sont respectivement remplacés par $A_2 = 0$, $B_2 = 4\alpha + 3\beta$, $C_2 = 3\gamma - \alpha$, $D_2 = 3g(T_{2,j}^{k+1/2})$.

Par conséquent, l'écriture sous forme matricielle de chacun des systèmes 7 et 8 donne donc :

$$\begin{pmatrix} B_1 & C_1 & & & & & \\ \alpha & \beta & \gamma & & & & \\ & \alpha & \beta & \gamma & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & & & & \alpha & \beta & \gamma \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{2,j}^{k+1/2} \\ T_{3,j}^{k+1/2} \\ \vdots \\ \vdots \\ T_{n-1,j}^{k+1/2} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_1 \\ f(T_{3,j}^k) \\ f(T_{4,j}^k) \\ \vdots \\ \vdots \\ f(T_{n-2,j}^k) \end{pmatrix}$$

$$\begin{pmatrix} B_2 & C_2 & & & & & \\ a & b & c & & & & \\ & a & b & c & & & \\ & & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & & & & & a & b & c \end{pmatrix} \begin{pmatrix} T_{i,2}^{k+1} \\ T_{i,3}^{k+1} \\ \vdots \\ \vdots \\ T_{i,n-1}^{k+1} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} D_2 \\ g(T_{i,3}^k) \\ g(T_{i,4}^k) \\ \vdots \\ \vdots \\ g(T_{i,n-2}^k) \end{pmatrix}$$

L'inversion de chacune des matrices tridiagonales est réalisée par la méthode de double balayage de Choleski [137]. Elle permet la résolution de l'équation 7 par un double balayage selon la direction z (pour $i = 1, 2, \dots, n-1$) et de 8 selon la direction- r (pour $j = 1, 2, \dots, n-1$).

Rappelons enfin que pour toutes les valeurs de k , $T_{0,j}^k$ et $T_{i,0}^k$ sont obtenus en utilisant les équations 16 et 17 et $T_{n,j}^k = T_{i,n}^k = T_0$.

Par conséquent, on peut résoudre de proche en proche (par pas de $\Delta t/2$), l'équation de la chaleur 3D par la résolution successive des systèmes donnés ici.

Expansion thermique de la surface

À partir de la solution $T(z, r, t)$ obtenue numériquement par la méthode ADI, il est alors possible d'estimer l'expansion thermique de la surface. L'utilisation de l'approximation de l'expansion unilatérale 3.22 à partir de la solution discrétisée $T(i, j, k)$ de l'équation de la chaleur s'écrit simplement :

$$z_s(r_j, t^k) = z_s(j, k) = \alpha_s \Delta z \sum_{i=1}^n T(i, j, k). \quad (19)$$

Annexe B : Propriétés des matériaux

Propriétés physiques, thermiques et mécaniques

	Silicium	Cuivre	Aluminium
Substrats	Si	Cu	Al
Masse volumique ρ [g cm ⁻³]	2,3	8,9	2,7
Température d'ébullition T_{vap} [K]	2628	2840	2470
Température de fusion T_{fus} [K]	1683	1356	933
Chaleur latente d'évap. L_{vap} [J g ⁻¹]	13700	4796	10800
Chaleur latente de fus. L_{fus} [J g ⁻¹]	1700	205	398
Chaleur spécifique C_P [J K ⁻¹ kg ⁻¹]	711	385	900
Conductivité thermique K [W m ⁻¹ K ⁻¹]	123	398	237
Diffusivité thermique ¹ χ [$\times 10^{-5}$ m ² s ⁻¹]	6,11	11,6	9,75
Coef. d'expansion linéaire α [10^{-6} K ⁻¹]	3	17	25
Coefficient de Poisson σ	0,3	0,343	0,345
Module d'élasticité (Young) E [GPa]	130	137	75,2

	Silice	Polystyrene	Or	Graphite
Particules	SiO₂	PS	Au	C
Masse volumique ρ [g cm ⁻³]	2,2	1,05	19,3	2,25
Température d'ébullition T_{vap} [K]	-	-	3353	5273
Température de fusion T_{fus} [K]	1988	≈ 350	1337	3923
Chaleur spécifique C_P [J K ⁻¹ kg ⁻¹]	750	1200	129	712
Conductivité thermique K [W m ⁻¹ K ⁻¹]	1,3	0,11	318	80-240
Diffusivité thermique ¹ χ [$\times 10^{-5}$ m ² s ⁻¹]	0,069	0,0087	12,77	≈ 6
Coef. d'expansion linéaire α [10^{-6} K ⁻¹]	0,5-0,75	30-210	14,1	0,6-4,3
Coefficient de Poisson σ	0,17	0,35	0,42	-
Module d'élasticité (Young) E [GPa]	73	-	171	33

Ces données sont extraites des références : [84, 89, 141].

¹ $\chi = K/\rho C_P$

Propriétés optiques

$\lambda_{las} = 193 \text{ nm}$					
$(E_{ph} = 6,42 \text{ eV})$					
	Si	Cu	Al	SiO ₂	Au
Absorption $A = 1 - R$	0,31	0,67	0,075	$\approx 0,95$	0,81
Partie réelle de l'indice n	0,847	0,96	0,29	1,49	1,25
Partie imaginaire de l'indice n_2	2,73	1,37	3,74	-	1,05
Coef. d'absorption ² $\alpha_{opt} [\times 10^6 \text{ cm}^{-1}]$	1,77	0,89	1,53	-	0,68
Pénétration optique ³ $\delta_{opt} [\text{nm}]$	5,6	11,2	6,6	$\approx 10^4$	14,6

$\lambda_{las} = 308 \text{ nm}$					
$(E_{ph} = 4,02 \text{ eV})$					
	Si	Cu	Al	SiO ₂	Au
Absorption $A = 1 - R$	0,41	0,64	0,075	$\approx 0,95$	0,63
Partie réelle de l'indice n	5,01	1,34	0,11	1,57	1,55
Partie imaginaire de l'indice n_2	3,59	1,72	2,17	-	1,81
Coef. d'absorption ² $\alpha_{opt} [\times 10^6 \text{ cm}^{-1}]$	1,46	0,7	1,4	-	0,74
Pénétration optique ³ $\delta_{opt} [\text{nm}]$	6,8	14,2	7,1	$\approx 10^4$	13,5

Ces données sont extraites de la référence [84].

² $\alpha_{opt} = 4\pi n_2 / \lambda_{las}$

³ $\delta_{opt} = 1 / \alpha_{opt} = \lambda_{las} / 4\pi n_2$

Bibliographie

- [1] N. Arnold, "Theoretical description of dry laser cleaning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 15, no. 22, pp. 208–209, 2003.
- [2] N. Arnold, G. Screms, and D. Bauerle, "Ablative thresholds in laser cleaning of substrates from particulates," *Appl. Phys. A*, vol. 79, pp. 729–734, 2004.
- [3] B. Luk'yanchuk, N. Arnold, S. Huang, Z. Wang, and M. Hong, "Three-dimensional effects in dry laser cleaning," *Appl. Phys. A*, vol. 77, pp. 209–215, 2003.
- [4] B. Luk'yanchuk, Z. Wang, W. Song, and M. Hong, "Particle on surface : 3d-effects in dry laser cleaning," *Appl. Phys. A*, vol. 79, pp. 747–751, 2004.
- [5] Y. Zheng, B. Luk'yanchuk, Y. Lu, W. Song, and Z. Mai, "Dry laser cleaning of particles from solid substrates : Experiments and theory," *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 5, pp. 2135–2142, 2001.
- [6] A. Baudrant, F. Tardif, and C. Wyon, *Caractérisation et nettoyage du silicium*. Hermes, Lavoisier, 2003.
- [7] B. Moslehi, "Batch wet process still dominates wafer-cleaning market ; but for how long?," *Micro*, vol. 22, p. 97, Avril 2004.
- [8] "I.t.r.s., edition 2004." <http://public.itrs.net>.
- [9] F. Tardif, "Procédés de nettoyage ultime dans l'industrie de la microélectronique : méthodes actuelles et perspectives," *Journées ECRIN : Du nettoyage à la stérilisation*, 2004.
- [10] F. Tardif, I. Constant, T. Lardin, O. Demolliens, M. Fayolle, Y. Gobil, J. Palteau, and J. Torres, "Cleaning after silicon oxide cmp," *Microelectronic Engineering*, vol. 37/38, p. 285, 1997.
- [11] D. O'Kane and K. Mittal, "Plasma cleaning of metal surfaces," *J. Vac. Sci. Technol.*, vol. 11, no. 3, pp. 567–569, 1974.
- [12] C. Hsu, B. Cruz, S. Lippy, J. Stewart, W. Cady, and J. Covington, "Cleaning options for copper/ultralow-k structures," *Semiconductor International*, Janvier 2005.
- [13] W. Kern and D. Puotinen, "Cleaning solutions based on hydrogen peroxide for use in silicon semiconductor technology," *RCA Review*, vol. 31, p. 187, 1970.
- [14] B. Moslehi, "Examining the future of wafer cleaning," *Micro*, vol. 22, p. 97, Mai 2004.

- [15] B. Chehroudi, "Supercritical fluids : Nanotechnology and select emerging applications," *Combustion Science & Technology*, vol. 178, no. 1-3, p. 555, 2006.
- [16] P. Delaporte, M. Gastaud, W. Marine, M. Sentis, O. Uteza, P. Thouvenot, J. Alcaraz, J. LeSamedy, and D. Blin, "Dry excimer laser cleaning applied to nuclear decontamination," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208-209, p. 298, 2003.
- [17] T. Lizotte and T. O'Keeffe, "Chemical free cleaning using excimer lasers," *Proc. SPIE*, vol. 2703, pp. 279–287, 1996.
- [18] M. Meunier, X. Wu, F. Beaudoin, E. Sacher, and M. Simard-Normandin, "Excimer laser cleaning for microelectronics : Modeling, applications and challenges," *Proc. SPIE*, vol. 3618, pp. 290–301, 1999.
- [19] X. Wu, E. Sacher, and M. Meunier, "Excimer laser induced removal of particles from hydrophilic silicon surfaces," *J. Adhesion*, vol. 70, pp. 167–178, 1999.
- [20] X. Wu, E. Sacher, and M. Meunier, "The effects of hydrogen bonds on the adhesion of inorganic oxide particles on hydrophilic silicon surfaces," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 3, pp. 1744–1748, 1999.
- [21] J. Kelley and F. Hovis, "A thermal detachment mechanism for particle removal from surfaces by pulsed laser irradiation," *Microelectronic Engineering*, vol. 20, pp. 159–170, March 1993.
- [22] Y. Lu, Y. Zheng, and W. Song, "An energy approach to the modelling of particle removal by pulsed laser irradiation," *Appl. Phys. A*, vol. 68, 1999.
- [23] Y. Lu, Y. Zheng, and W. Song, "Laser induced removal of spherical particles from silicon wafers," *J. Appl. Phys.*, vol. 87, 2000.
- [24] D. Grojo, M. Boyomo-Onana, A. Cros, and P. Delaporte, "Influence of laser pulse shape on dry laser cleaning," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 252, pp. 4786–4791, 2006.
- [25] M. Mosbacher, H. Munzer, J. Zimmermann, J. Solis, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Optical field enhancement effects in laser-assisted particle removal," *Appl. Phys. A*, vol. 72, pp. 41–44, 2001.
- [26] G. Vereecke, E. Rohr, and M. Heyns, "Laser-assisted removal of particles on silicon wafers," *J. Appl. Phys.*, vol. 85, no. 7, p. 3837, 1999.
- [27] M. Mosbacher, M. Bertsch, H. Münzer, V. Dobler, B. Runge, D. Bäuerle, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Laser cleaning of silicon wafers : mechanisms and efficiencies," *Proc. SPIE*, vol. 4426, no. 308, 2002.
- [28] A. Tam, W. Zapka, and W. Ziemlich, "Efficient laser cleaning of small particulates using pulsed laser irradiation synchronized with liquid-film deposition," *Proc. SPIE*, vol. 1598, pp. 13–18, 1991.
- [29] W. Zapka, W. Ziemlich, and A. Tam, "Efficient pulsed laser removal of 0.2 um sized particles from solid surface," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 58, no. 20, pp. 2217–2219, 1991.

- [30] O. Yavas, A. Schilling, J. Bischof, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Bubble nucleation and pressure generation during laser cleaning of surfaces," *Appl. Phys. A*, vol. 64, pp. 331–339, 1997.
- [31] M. She, D. Kim, and C. Grigoropoulos, "Liquid-assisted pulsed laser cleaning using near-infrared and ultraviolet radiation," *J. Appl. Phys.*, vol. 86, no. 11, pp. 6519–6524, 1999.
- [32] M. Mosbacher, V. Dobler, J. Boneberg, and P. Leiderer, "Universal threshold for the steam laser cleaning of submicron spherical particles from silicon," *Appl. Phys. A*, vol. 70, pp. 669–672, 2000.
- [33] F. Lang, M. Mosbacher, and P. Leiderer, "Near field induced defects and influence of the liquid layer thickness in steam laser cleaning of silicon wafers," *Appl. Phys. A*, vol. 77, pp. 117–123, 2003.
- [34] J. Lee and K. Watkins, "Removal of small particles on silicon wafer by laser-induced airborne plasma shock waves," *J. Appl. Phys.*, vol. 89, no. 11, pp. 6496–6500, 2001.
- [35] C. Cetinkaya, R. Vanderwood, and M. Rowell, "Nanoparticle removal from substrates with pulsed-laser induced plasma and shock waves," *J. Adh. Sci. Tech.*, vol. 16, no. 9, 2002.
- [36] S. Lee, J. Park, S. Cho, and H. Cho, "Si wafer surface cleaning using laser-induced shock wave : a new dry cleaning methodology," *Surf. Coat. Tech.*, vol. 169-170, pp. 178–180, 2003.
- [37] R. Vanderwood and C. Cetinkaya, "Nanoparticle removal from trenches and pinholes with pulsed-laser induced plasma and shock waves," *J. Adh. Sci. Tech.*, vol. 17, no. 1, 2003.
- [38] H. Lim and D. Kim, "Optical diagnostics for particule-cleaning process utilizing laser-induced shockwave," *Appl. Phys. A*, vol. 79, pp. 965–968, 2004.
- [39] A. Barone, F. Bloisi, and L. Vicari, "'verso" laser cleaning of mechanically thin films," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208-209, pp. 468–473, 2003.
- [40] D. L. Thompson, M. Freeman, and R. L. Legge, "Laser cleaning process for semiconductor material and the like," Patent US2001/0011545 A1, Motorola Inc., Août 2001.
- [41] Y. Lu, Q. Chen, and S. Y. H. Jason, "A portable laser cleaning device for semiconductor packaging machines," Patent WO 99/65061, Advanced systems automation limited / Data Storage Institute, Decembre 1999.
- [42] R. Legge, D. Thompson, D. Convey, and J. Peterson, "Enviromental technology iniiative : chemical-free cleaning of semiconductos by radiance process," Tech. Rep. EPA/600/R-98/153, Motorola, Sept. 1998.
- [43] B. Moslehi, "Motorola testing novel cleaning tool," *Micro*, 1997.
- [44] D. Maugis, *Contact, adhesion and rupture of elastic solids*. Springer, 1999.
- [45] B. Cappella and G. Dietler, "Force-distance curves by atomic force microscopy," *Surf. Sci. Rep.*, vol. 34, pp. 1–104, 1999.

- [46] D. Rimai, R. Moore, R. Bowen, V. Smith, and P. Woodgate, "Determination of the dependence of surface force induced contact radius on particle radius : Cross-linked polystyrene spheres on silica/silicon," *J. Mater. Res.*, vol. 8, no. 3, pp. 662–667, 1993.
- [47] C. Curran, J. Lee, and K. Watkins, "Ultraviolet laser removal of small metallic particles from silicon wafers," *Optics and Lasers in Engineering*, vol. 38, pp. 405–415, 2002.
- [48] A. Tam, W. Leung, W. Zapka, and W. Ziemlich, "Laser-cleaning techniques for removal of surface particulates," *J. Appl. Phys.*, vol. 71, no. 7, pp. 3515–3523, 1992.
- [49] D. Rimai, D. Quesnel, and A. Busnaina, "The adhesion of dry particles in the nanometer to micrometer-size range," *Colloids and Surfaces A*, vol. 165, pp. 3–10, 2000.
- [50] H. Hertz, "The contact of elastic solids," *J. Reine Angew. Math.*, vol. 92, pp. 156–171, 1881.
- [51] B. Derjaguin, V. Muller, and Y. Toporov, "Effect of contact deformations on the adhesion of particles," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 53, p. 314, 1975.
- [52] K. Johnson, K. Kendall, and A. Roberts, "Surface energy and the contact of elastic solids," *Proc. R. Soc. London A*, vol. 324, p. 301, 1971.
- [53] D. Maugis, "Adhesion of spheres : The jkr-dmt transition using a dugdale model," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 150, pp. 243–269, 1992.
- [54] F. Delrio, M. Deboer, J. Knapp, E. Reedy, P. Clews, and M. Dunn, "The role of van der waals forces in adhesion of micromachined surfaces," *Nature*, vol. 4, pp. 629–634, 2005.
- [55] O. Pakarinen, A. Foster, M. Paaajanen, T. Kalinainen, J. katainen, I. Makkonen, J. Lahtinen, and R. Nieminen, "Toward an accurate description of the capillary force in nanoparticle-surface interactions," *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 13, pp. 1175–1186, 2005.
- [56] Y. Lu, W. Song, C. Tee, D. Chan, and T. Low, "Wavelength effects in the laser cleaning process," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, 1998.
- [57] Y. Lu, W. Song, Y. Zhang, and T. Low, "Theoretical model and experimental study for dry and steam laser cleaning," *Proc. SPIE*, vol. 3550, pp. 7–18, 1998.
- [58] L. Zitzler, S. Herminghaus, and F. Mugele, "Capillary forces in tapping mode atomic force microscopy," *Phys. Rev. B*, vol. 66, p. 155436, 2002.
- [59] "G-kisker." [http// :www.kisker-biotech.com](http://www.kisker-biotech.com).
- [60] G. Schrems, M. Delamare, N. Arnold, P. Leiderer, and D. Bäuerle, "Influence of storage time on laser cleaning of sio2 on si," *Appl. Phys. A*, vol. 76, pp. 847–849, 2003.
- [61] H. Munzer, J. Mosbacher, M. Bertsch, J. Zimmermann, P. Leiderer, and J. Boneberg, "Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces," *J. Microscopy*, vol. 202, p. 129, 2001.

- [62] G. Mie, “Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen,” *Ann. d. Physik*, vol. 25, no. 4, p. 377, 1908.
- [63] G. Mie, “Contributions of the optics of turbid media, particularly colloidal metal solutions,” *Translation - Sandia Laboratories -New Mexico*, 1978.
- [64] M. Born and E. Wolf, *Principle of optics 7th (expanded) edition*. Cambridge, 1999.
- [65] Z. B. Wang, B. Luk’yanchuk, M. Hong, Y. Lin, and T. Chong, “Energy flow around a small particle investigate by classical mie theory,” *Phys. Rev. B*, vol. 70, no. 035418, 2004.
- [66] P. Bobbert and J. Vlioger, “Light scattering by a sphere on a substrate,” *Physica A*, vol. 137, p. 209, 1986.
- [67] B. Luk’yanchuk, Y. Zheng, and Y. Lu, “Laser cleaning of solid surface : optical resonance and near-field effects,” *Proc. SPIE*, vol. 4065, p. 576, 2000.
- [68] G. Wojcik, D. Vaughan, and L. Galbraith, “Calculation of light scatter from structures on silicon surfaces,” *Proc. SPIE*, vol. 774, 1987.
- [69] H. Münzer, M. Mosbacher, M. Bertsch, O. Dubbers, F. Burmeister, A. Pack, R. Wannemacher, B. Runge, D. Bäuerle, J. Boneberg, and P. Leiderer, “Optical near field effects in surface nanostructuring and laser cleaning,” *Proc. SPIE*, vol. 4426, pp. 180–183, 2002.
- [70] W. D. Song, M. Hong, S. Lee, Y. Lu, and T. Chong, “Real-time monitoring of laser cleaning by an airborne particle counter,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 208-209, pp. 306–310, 2003.
- [71] D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte, and M. Sentis, “Time-of-flight measurements of ejected particles during dry laser cleaning,” *Appl. Phys. B*, vol. 84, pp. 517–521, 2006.
- [72] K. Chen, A. Kromin, M. Ulmer, B. Wessels, and V. Backman, “Nanoparticle sizing with a resolution beyond the diffraction limit using uv light scattering spectroscopy,” *Optics Com.*, vol. 228, pp. 1–7, 2003.
- [73] G. Vereecke, E. Rohr, and M. Heyns, “Influence of beam incidence angle on dry laser cleaning of surfaces particles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 157, pp. 67–73, 2000.
- [74] L. Landau and E. Lifshitz, *Theory of Elasticity*. Pergamon, 1998.
- [75] B. Luk’yanchuk, Y. Zheng, and Y. F. Lu, “Basic physical problems related to dry laser cleaning,” *RIKEN Review*, vol. 43, pp. 28–34, 2002.
- [76] N. Arnold, *Laser Cleaning*. World Scientific Publishing, p 71, 2002.
- [77] M. Arronte, P. Neves, and R. Vilar, “Modeling of laser cleaning of metallic particulate contaminants from silicon surfaces,” *J. Appl. Phys.*, vol. 92, no. 12, pp. 6973–6982, 2002.
- [78] S. Lazare, *Ecole sur l’ablation laser : Interaction laser-matière : les polymères*, pp. 342–389. CNRS, 1996.

- [79] R. Stoian, D. Ashkenasi, A. Rosenfeld, and E. Campbell, “Electronic transport and consequences for material removal in ultrafast pulsed laser ablation of materials,” *Phys. Rev. B*, vol. 62, p. 13167, 2000.
- [80] E. Gamaly, “The interaction of ultrashort, powerful laser pulses with a solid target : Ion expansion and acceleration with time-dependent ambipolar field,” *Phys. Fluid. B*, vol. 5, no. 3, pp. 944–949, 1993.
- [81] L. Zhigilei, “Dynamics of the plume formation and parameters of the ejected clusters in short-pulse laser ablation,” *Appl. Phys. A*, vol. 76, no. 3, 2003.
- [82] J. Lopez, F. Salin, M. Hernandez, and M. Faucon, “Micro-usinage nanoseconde uv ou femtoseconde : état de l’art et comparaison,” *J. Phys IV*, vol. 108, p. 13, 2003.
- [83] T. X. Phuoc, “A comparative study of the photon pressure force, the photophoretic force, and the adhesion van der waals force,” *Opt. Com.*, vol. 245, pp. 27–35, 2005.
- [84] D. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics, 85th ed.* CRC Press, 2003.
- [85] T. Fourrier, G. Schrems, T. Muhlberger, J. Heitz, N. Arnold, D. Bauerle, M. Mosbacher, J. Boneberg, and P. Leiderer, “Laser cleaning of polymer surfaces,” *Appl. Phys. A*, vol. 72, pp. 1–6, 2001.
- [86] P. Neves, M. Arronte, and R. V. ans A.M. Bothelo do Rego, “Krf excimer laser dry and steam cleaning of silicon surfaces with metallic particulate contaminants,” *Appl. Phys. A*, vol. 74, pp. 191–199, 2002.
- [87] Y. Lu, W. Song, Y. Zhang, and Y. Zheng, “Laser surface cleaning of electronics materials,” *Proc. SPIE*, vol. 3618, pp. 278–289, 1999.
- [88] D. Halfpenny and D. Kane, “A quantitative analysis of single pulse ultraviolet dry laser cleaning,” *J. Appl. Phys.*, vol. 86, pp. 6641–6646, 1999.
- [89] B. Luk’yanchuk, ed., *Laser Cleaning*. World Scientific, 2002.
- [90] V. Dobler, R. Oltra, J. Boquillon, M. Mosbacher, J. Boneberg, and P. Leiderer, “Surface acceleration during dry laser cleaning of silicon,” *Appl. Phys. A*, vol. 69 [Suppl.], pp. S335–S337, 1999.
- [91] N. Arnold, “Resonance and steep fronts effects in nanosecond dry laser cleaning,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 197, pp. 904–910, 2002.
- [92] Y. Zheng, Y. Lu, and W. Song, “Angular effect in laser removal of spherical silica particles from silicon wafers,” *J Appl. Phys.*, vol. 90, no. 1, pp. 59–63, 2001.
- [93] J. Lee, K. Watkins, and W. Steen, “Angular laser cleaning for effective removal of particles,” *Appl. Phys. A*, vol. 71, pp. 671–674, 2000.
- [94] V. Bregar and J. Mozina, “Shock-wave generation during dry laser cleaning of particles,” *Appl. Phys. A*, vol. 77, pp. 633–639, 2002.
- [95] Y. Zhou, M. Hong, J. Fuh, L.Lu, B. Luk’yanchuck, Z. Wang, L.P.Shi, and T. Chong, “Direct femtosecond laser nanopatterning of glass substrate by

- particle-assisted near-field enhancement,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 023110, 2006.
- [96] S. Huang, Z. Sun, B. Luk’yanchuk, M. Hong, and L. Shi, “Nanobump arrays fabricated by laser irradiation of polystyrene particle layers on silicon,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 161911, 2005.
- [97] W. Zapka, *Laser Cleaning*. World Scientific Publishing, 2002.
- [98] D. Grojo, A. Cros, P. Delaporte, and M. Sentis, “Experimental analyses of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. Submitted, 2007.
- [99] L. Lin, Y. Cheng, and K. Najafi, “Formation of silicon-gold eutectic bond using localized heating method,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, pp. 1412–1414, 1998.
- [100] T. Miyanishi, H. Takada, N. Nedyalkiv, M. Hasegawa, and M. Obara, “Nano-processing of silicon substrate using surface plasmon polaritons of gold particle and polystyrene particle excited by femtosecond laser,” *Proc. SPIE*, vol. 6261, 2006.
- [101] A. Plech, V. Kotaidis, M. Lorenc, and J. Boneberg, “Femtosecond laser near-field ablation from gold nanoparticles,” *Nature*, vol. 2, pp. 44–47, 2006.
- [102] J. Hannon, S. Kodambaka, F. Ross, and R. Tromp, “The influence of the surface migration of gold on the growth of silicon nanowires,” *Nature*, vol. 440, pp. 69–71, 2006.
- [103] T. Schoolcraft, G. Constable, B. Jackson, L. Zhigilei, and B. Garrison, “Molecular dynamics simulations of laser disintegration of amorphous aerosol particles with spatially nonuniform absorption,” *Nucl. Instr. Meth. B*, vol. 180, pp. 245–250, 2001.
- [104] B. J. Garrison, T. E. Itina, and L. V. Zhigilei, “The limit of overheating and the threshold behavior in laser ablation,” *Phys. Rev. E*, vol. 68, p. 041501, 2003.
- [105] S. Henley, J. Carey, and S. Silva, “Pulsed-laser-induced nanoscale island formation in thin metal-on-oxide films,” *Phys. Rev. B*, vol. 72, 2005.
- [106] A. Habenicht, M. Olapinski, F. Burmeister, P. Leiderer, and J. Boneberg, “Jumping nanodroplets,” *Science*, vol. 309, pp. 2043–2045, 2005.
- [107] Z. Wang, M. Hong, B. Luk’anchuk, Y. Lin, Q. Wang, and T. Chong, “Angle effect in laser nanopatterning with particle-mask,” *J. Appl. Phys.*, vol. 96, no. 11, pp. 6845–6850, 2004.
- [108] A. Chimmalgi, T. Choi, C. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos, “Femtosecond laser aperturless near-field nanomachining of metals assisted by scanning probe microscopy,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 8, 2003.
- [109] A. Chimmalgi, C. Grigoropoulos, and K. Komvopoulos, “Surface nanostructuring by nano-/femtosecond laser assisted scanning force microscopy,” *J. Appl. Phys.*, vol. 97, p. 104319, 2005.

- [110] J. C. Hultheen and R. P. V. Duyne, "Nanosphere lithography : a materials general fabrication process for periodic particule array surfaces," *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 13, no. 3, pp. 1553–1558, 1995.
- [111] V. Ng, Y. Lee, B. Chen, and A. Adeyeye, "Nanostructure array fabrication with temperature-controlled self-assembly techniques," *Nanotechnology*, vol. 13, pp. 554–558, 2002.
- [112] F. Juillerat, H. Solak, P. Bowen, and H. Hofmann, "Fabrication of large-area ordered arrays of nanoparticles on patterned substrates," *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 1311–1316, 2005.
- [113] C. Martin, "Nanomaterials - a membrane-based synthetic approach," *Science*, vol. 266, pp. 1961–1966, 1994.
- [114] J. Suh and J. Lee, "Highly ordered two-dimensional carbon nanotube arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 14, pp. 2047–2049, 1999.
- [115] W. Hu, D. Gong, Z. Chen, L. Yuan, K. Saito, G. Grimes, and P. Kichambare, "Growth of well-aligned carbon nanotube arrays on silicon substrates using porous alumina film as a nanotemplate," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 19, pp. 3083–3085, 2001.
- [116] H. Masuda, K. Yasui, and K. Nishio, "Fabrication of ordered arrays of multiple nanodots using anodic porous alumina as an evaporation mask," *Adv. Mater.*, vol. 12, pp. 1031–1033, 2000.
- [117] P. Chen, C. Kuo, T. Tsai, B. Wu, C. Hsu, F. Pan, T. Tsai, B. Wu, C. Hsu, and F. Pan, "Self-organized titanium oxide nanodot arrays by electrochemical anodization," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 2796–2798, 2003.
- [118] G. Wysocky, R. Denk, K. Pigmayer, N. Arnold, and D. Bäuerle, "Single-step fabrication of silicon-cone arrays," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, pp. 692–693, 2003.
- [119] W. Cai and R. Piestun, "Patterning of silica microsphere monolayers with focused femtosecond laser pulses," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 88, no. 111112, 2006.
- [120] A. Pereira, D. Grojo, M. Chaker, P. Delaporte, D. Guay, and M. Sentis, "Versatile approach for the fabrication of metallic nanodot arrays : template-based photonic method," *Unpublished*, no. HP2-58, 2006.
- [121] J. Wei, N. Hoogen, T. Lippert, O. Nuyken, and A. Wokaun, "Novel laser ablation resists for excimer laser ablation lithography. influence of photochemical properties on ablation," *J. Phys. Chem. B*, vol. 105, pp. 1267–1275, 2001.
- [122] T. Lippert, J. Wei, A. Wokaun, N. Hoogen, and O. Nuyken, "Polymers designed for laser microstructuring," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 168, pp. 270–272, 2000.
- [123] J. Wei, N. Hoogen, T. Lippert, C. Hahn, O. Nuyken, and A. Wokaun, "Characterisation of combined positive-negative photoresists by excimer laser ablation," *Appl. Phys. A*, vol. 69, no. 7, pp. S849–S853, 1999.
- [124] A. Alloncle, B. Thomas, D. Grojo, P. Delaporte, M. Sentis, S. Sanaur, M. Baret, and P. Collot, "Ablation laser pour la microélectronique plastique," *J. Phys. IV*, vol. Soumis, 2006.

- [125] Y. Feng, Z. Liu, R. Vilar, and X. Yi, "Laser surface cleaning of organic contaminants," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 150, pp. 131–136, 1999.
- [126] A. Braun, K. Otte, and K. Zimmer, "Cleaning of submicrometer structures on si-masters with pulsed excimer laser and reactive ion etching," *Appl. Phys A*, vol. 69, pp. S339–S342, 1999.
- [127] H. Kim, D. Kim, J. Ryu, and S. Pak, "Removal of the photoresist (pr) and metallic-polymer in the concave-typed storage node using the excimer laser," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 228, pp. 100–109, 2004.
- [128] Y. P. Lee, Y. Lu, D. Chan, T.S.Low, and M. Zhou, "Steam laser cleaning of plasma-etch-induced polymers from via holes," *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 37, 1998.
- [129] Y. Lee, S. Loong, M. Zhou, and Y. Lu, "Application of laser-cleaning technique for efficient removal of via-etch-induced polymers," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 145, no. 11, pp. 3966–3973, 1998.
- [130] Y. Lu, Y. Lee, and M. Zhou, "Laser cleaning of etch-induced polymers from via holes," *J. Appl. Phys.*, vol. 83, no. 3, pp. 1677–1684, 1998.
- [131] U. Gedde, *Polymer physics*. Kluwer Academic Publishers, 1995.
- [132] P. Dyer, "Excimer laser polymer ablation : twenty years on," *Appl. Phys. A*, vol. 77, pp. 167–173, 2003.
- [133] R. Srinivasan and W. leigh, "Ablative photodecomposition : Action of far-ultraviolet (193 nm) laser radiation on poly(ethylene terephthalate) films," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 104, pp. 6784–6785, 1982.
- [134] G. Kumar and D. Neckers, "Laser-induced three-dimensional photopolymerization using visible initiators and uv cross-linking by photosensitive comonomers," *Macromolecules*, vol. 24, 1991.
- [135] S. Bouffard, E. Balanzat, C. Leroy, J. Busnel, and G. Guevelou, "Cross-links induced by swift heavy ion irradiation in polystyrene," *Nucl. Inst. Meth. Phys. Res. B*, vol. 131, 1997.
- [136] M. Berman, "Excimer laser darkening of etfe polymer films," *J. Appl. Polymer Sci.*, vol. 45, pp. 111–117, 2003.
- [137] L. Vivet, *Etude de la pulvérisation laser douce des semi-conducteurs III-V GaAs et Ga1-x Alx As et de leurs heterostructures*. PhD thesis, Université d'Orléans, 1996.
- [138] X. R. Zhang, "Finite element analysis of pulsed laser bending : the effect of melting and solidification," *J. Appl. Mech.*, vol. 71, p. 321, May 2004.
- [139] X. R. Zhang, G. Chen, and X. Xu, "Numerical simulation of pulsed laser bending," *J. Appl. Mech.*, vol. 69, pp. 254–260, 2004.
- [140] J. Thomas, *Numerical Partial Differential Equations : Finite Difference Methods*. Springer-Verlag, 1995.
- [141] "Goodfellow." <http://www.goodfellow.com>.

Résumé

Le développement des nanotechnologies nécessite, entre autre, d'utiliser de nouvelles techniques de nettoyage permettant l'enlèvement sans contact de particules de tailles nanométriques. Le procédé laser consistant à irradier les matériaux avec des impulsions nanosecondes se révèle une approche prometteuse. Cette étude participe à l'amélioration des connaissances des processus d'interaction "laser-particule-surface". Les expériences démontrent que l'enlèvement résulte d'une compétition entre différents mécanismes. L'évaporation explosive de l'humidité résiduelle piégée au voisinage des polluants est identifiée comme le mécanisme non-destructif principal. Parmi les mécanismes d'endommagement observés, l'ablation locale du substrat résultant des phénomènes d'exaltation de champ proche optique limite la fenêtre de travail du procédé de nettoyage. Cependant, ce processus présente un intérêt pour d'autres applications telles que la nanostructuration de surfaces.

Mots-clés : Laser, Ablation, Ejection, Enlèvement, Particules, Adhésion, Nettoyage en microélectronique, Imagerie rapide, Diffusion, Nanostructuration.

Title : Laser-assisted particle removal mechanisms : application to the microelectronics cleaning.

Abstract

Due to downscaling, the emerging nanotechnology industry requires new cleaning tools providing the ability to remove nanometer-size defects. The dry laser cleaning technique, which consists in the irradiation of materials with nanosecond laser pulses, is considered as a promising approach. This study aims to contribute to a better understanding of the "laser-particle-surface" interaction processes. The experiments show that the removal results from a competition between several mechanisms. The explosive evaporation of the trapped humidity at the vicinity of the contaminates was identified as the dominant cleaning mechanism in the low fluence regime. Among the ablation mechanisms observed with larger fluences, we analyzed the local substrate ablation resulting from the optical near field enhancements underneath the particles. Although this mechanism is not compatible with damage-free cleaning requirements, it can have numerous applications, like the nanostructuration of solid surfaces.

Keywords : Laser, Ablation, Ejection, Removal, Particles, Adhesion, Microelectronics cleaning, Fast-imaging, Scattering, Nanostructuration.

Laboratoire Lasers, Plasmas et Procédés Photoniques (LP3)
UMR 6182 CNRS-Université de la Méditerranée