

AIX-MARSEILLE UNIVERSITE

Laboratoire Chimie de l'Environnement – LCE FRE CNRS 3416

Equipe Instrumentation et Réactivité Atmosphérique

ECOLE DOCTORALE

Sciences de l'Environnement –

Spécialité Chimie de l'Environnement

THESE de DOCTORAT

Présentée par

Nathalie Hayeck

**Contamination des wafers et de l'atmosphère des salles
blanches de la microélectronique : développement
analytique et étude in-situ**

JURY

Véronique Riffault	Professeure de l'Institut Mines-Telecom Mines, Douai	Rapporteur
Arnaud Salvador	Professeur des Universités ISA, Lyon	Rapporteur
Dirk Schaumlöffel	Directeur de Recherche CNRS IPREM, Pau	Examineur
Pascal Kaluzny	Docteur TERA Environnement	Examineur
Henri Wortham	Professeur des Universités Aix-Marseille Université	Directeur de thèse
Sasho Gligorovski	Maître de conférences Aix-Marseille Université	Co-directeur de thèse

Remerciements

Ce travail de thèse CIFRE a été réalisé au sein du Laboratoire de Chimie de l'Environnement (LCE) de l'Université Aix-Marseille et au sein de la société TERA Environnement à Fuveau, financeur de cette thèse.

Je remercie les membres du jury pour l'honneur qu'ils m'ont fait en examinant ma thèse, Mme Véronique RIFFAULT de l'institut Mines-Telecom de Douai, M. Arnaud SALVADOR de l'Institut des Sciences Analytiques (ISA) à Lyon, M. Dirk SCHAUMLÖFFEL de l'Université de Pau et M. Pascal KALUZNI de TERA Environnement.

Je tiens à remercier mes encadrants M. Henri WORTHAM, directeur du Laboratoire de Chimie de l'Environnement et M. Sasho GLIGOROVSKI, tout d'abord pour m'avoir choisi pour travailler sur ce sujet de thèse, puis pour la confiance qu'ils ont eue en moi et dans mon travail. J'ai pu apprendre, par ce travail, à gérer un petit projet et à développer ma logique scientifique surtout pendant les longues discussions que nous avons menées. J'ai tellement appris de vous au plan professionnel et personnel que je vous suis reconnaissante.

Merci à Irène POULET qui m'a encadré à TERA Environnement, sans toi ma mission aurait été beaucoup plus difficile. Je te remercie pour ton support scientifique et moral que tu m'as donné pendant ces années de thèse.

Un remerciement spécial à Brice TEMIME-ROUSSEL qui m'a accompagné au cours de mon travail de thèse, sans ton aide et ton expérience je n'aurai pas pu réussir mes manipulations surtout avec le PTR-MS. Je te dois une grande partie de mes connaissances techniques et pratiques.

Je remercie également Sylvain RAVIER pour son accompagnement afin de travailler sur la source DART et en spectrométrie de masse. Je joins mes remerciements à toute l'équipe IRA, merci pour votre accueil et votre soutien, grâce à vous je n'ai jamais senti que je suis à l'étranger. Merci à Anne, Etienne, Rafal et Nicolas. A mes collègues Rachel, Dalia, Sabrine, Ehgère, Vincent, Aude, Audrey, Joanna, Alexandre et Aurélie. Je remercie Laurence COULOMB et Bruno MENGUY de m'avoir facilité les procédures administratives nécessaires pour mon travail.

J'adresse mes remerciements aux post-doctorants qui ont travaillé dans l'équipe IRA et avec qui j'ai pu discuter sur plusieurs sujets concernant mon travail surtout Maria-Helena

GOMEZ ALVAREZ avec qui j'ai échangé sur le PTR-MS, les méthodes analytiques et bien d'autres sujets. Merci à Langley DEWITT, Stig HELLBUST et Jorgey PEY.

Rachel, mes mots ici ne suffisent pas pour te remercier, tu es arrivée pendant les deux ans les plus difficiles de la thèse, tu as vécu le stress et la pression de cette période avec moi. Merci de m'avoir supporté dans tous mes états d'âme surtout quand je vidais toute ma colère et il n'y avait que toi en face, toutes mes excuses. Merci d'avoir été toujours auprès de moi pour m'encourager, m'aider et me soulever le moral.

Ma famille, mes amis à Marseille, Mgr Jean-Maroun KOUAIK, Hanna BOU ALI, Kifah SARRAF, Elias EL SARRAF et Dalia SALAMEH je vous remercie pour votre amitié et fraternité durant mon séjour à Marseille, merci pour tous les moments de bonheur, de tristesse et de folie que nous avons partagé. Je remercie Mgr Amine CHAHINE de m'avoir accueilli au sein du Foyer Franco Libanais et m'avoir aidé à s'intégrer dans la vie paroissiale.

Je remercie infiniment Raymonde GHAZAL, Georgette, Manal et Joe KOSTA, Mme la Consule Générale du Liban Hala KEYROUZ TICOZZELLI et sa famille, Josiane RANCOULE et sa famille, Rita CORBI et sa famille, Hala et Jihad DACCACHE pour l'ambiance familiale qui nous offre, nous les étudiants Libanais loin de nos familles, merci pour tout ce que vous m'avez offert à moi personnellement.

Jacqueline, merci d'avoir eu la confiance en moi en m'offrant l'opportunité de voyager et faire un stage à Paris, sans cette opportunité je n'aurais pas fait cette thèse ni serai devenue docteur en chimie.

A mes parents, mes frères et mon neveu merci d'avoir cru en mes compétences, de m'avoir encouragé à voyager et continuer mes études. Merci de m'avoir offert tout le support et l'amour nécessaires pour que je surmonte toutes les difficultés.

Enfin, mes remerciements à Jésus et à Sainte Rita Di Cascia à qui j'ai prié longtemps afin de m'aider à supporter la pression et surmonter les problèmes et avoir confiance en moi pour tout régler.

Table des matières

Résumé	iii
Abstract.....	v
Liste des Figures.....	vii
Liste des Tableaux.....	ix
Glossaire.....	xi
Introduction générale	1
Partie A : Contexte scientifique.....	5
Chapitre 1 Microélectronique et salle blanche	7
1.1 Introduction.....	7
1.2 Microélectronique et fabrication de circuits intégrés.....	7
1.3 Salle Blanche.....	14
Chapitre 2 Contamination des salles blanches.....	17
2.1 Introduction.....	17
2.2 Classification des contaminants des salles blanches	17
2.2.1 Contamination particulaire	19
2.2.2 Contamination métallique	20
2.2.3 Contamination moléculaire	21
2.3 Conclusion.....	30
Partie B : Analyse de la contamination adsorbée à la surface des wafers... 31	
Chapitre 3 Introduction à l'analyse de la contamination adsorbée à la surface des wafers	33
3.1 Analyses globales	33
3.2 Analyses élémentaires	34
3.3 Analyses structurelles.....	34
3.4 Analyses moléculaires	35
3.5 Choix des composés organiques modèles	36
Chapitre 4 Analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers par désorption thermique	39
4.1 Introduction.....	39
4.2 Validation d'une méthode de désorption thermique pour l'analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers.....	40
4.3 Présentation du système de génération des COSVs et du banc de contamination des wafers.....	49
4.4 Conclusion.....	59

Chapitre 5	Analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers par la source DART	61
5.1	<i>Introduction.....</i>	<i>61</i>
5.2	<i>Principe de la source DART</i>	<i>63</i>
5.3	<i>Paramètres affectant les spectres obtenus par la source DART.....</i>	<i>64</i>
5.4	<i>Méthodologie de la surface de réponse</i>	<i>67</i>
5.5	<i>Validation de la quantification des organophosphorés adsorbés sur les wafers par Analyse Directe en Temps Réel couplée à un spectromètre de masse à Temps de Vol (DART- ToF-MS).....</i>	<i>70</i>
	Partie C : Analyse de la contamination dans l’atmosphère des salles blanches de microélectronique	79
Chapitre 6	Analyse de la contamination de l’atmosphère des salles blanches par PTR-ToF-MS.....	81
6.1	<i>Introduction.....</i>	<i>81</i>
6.2	<i>Suivi des composés organiques volatils dans l’air ambiant de salle blanche de microélectronique par PTR-ToF-MS</i>	<i>82</i>
	Conclusion générale et perspectives	93
	Références Bibliographiques	99
	Annexes.....	111
Annexe I	Fabrication de circuits intégrés.....	113
Annexe II	Caractéristiques d’adsorption des phtalates et des composés organophosphorés sur les wafers	123

Résumé

La miniaturisation et la complexification croissante des composants microélectroniques induit une sensibilisation et une fragilisation accrue des composants vis-à-vis des contaminations présentes dans les zones de productions appelées "salles blanches". Dans ces espaces, le contrôle actuel de la contamination organique n'est pas suffisant puisqu'il ne permet pas d'éviter la contamination de surface des plaquettes de silicium et des optiques des robots de production utilisés pour la photolithographie. Un contrôle accru des concentrations des contaminants organiques dans les atmosphères des salles blanches devient donc nécessaire et de nouvelles méthodes analytiques doivent être développées et validées. Dans le cadre de ce travail, un outil commercial : le WOS/ATD-GC-MS (*Wafer Outgassing System / Automated Thermal Desorber – Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) a été validé pour permettre l'identification et la quantification des contaminants surfaciques des wafers. Ce travail a été réalisé sur trois molécules modèles appartenant à la famille des phthalates le diéthyle phthalate (DEP), et des organophosphorés (le tris (2-chloro-éthyle) phosphate ou TCEP et le tris (2-chloro-isopropyle) phosphate ou TCPP). La production de wafers étalons portant une contamination connue et contrôlée a permis de vérifier la validation de la méthode analytique. Pour compléter le panel d'outils analytiques et afin de disposer d'une méthode d'analyse rapide compatible avec une activité industrielle, une seconde méthode d'analyse a été développée et validée. Cette méthode nommée DART-ToF-MS (*Direct Analysis in Real Time- Time of Flight – Mass Spectrometry*) a été appliquée pour la première fois pour la détermination de contamination surfacique des wafers.

En parallèle de ces développements pour l'analyse de la contamination surfacique des plaquettes de silicium (wafers), des travaux ont été également conduits pour permettre un suivi en ligne des concentrations de composés organiques volatils (COVs) dans l'atmosphère des salles blanches. Ce travail a été réalisé grâce à la technologie du PTR-ToF-MS (*Proton Transfer Reaction – Time of Flight - Mass Spectrometry*). La méthodologie de calcul de concentration élaborée dans cette étude a permis la quantification de plusieurs COVs, notamment les deux composés les plus critiques pour les optiques : le TMS (triméthyle silanol) et le PGMEA (*Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate*).

Abstract

The recent advances in the miniaturization and complexification of microelectronic components induce an increase in the sensitivity of these components regarding the organic contamination present in the production zone called “clean room”. Although the control of organic contamination in the clean room is very rigorous it does not avoid the contamination of silicon wafer surfaces and robot lenses used in the photolithography process. Hence, an enhanced control of the organic contaminants concentrations in the clean room atmosphere becomes increasingly important. This later implies that, new analytical methodologies should be developed and validated. In this work, a commercial tool: the WOS/ATD-GC-MS (Wafer Outgassing System / Automated Thermal Desorber – Gas Chromatography – Mass Spectrometry) was validated for the identification and quantitation of the wafer surface contamination. This work was developed using three model molecules belonging to the phthalate compounds, the diethyl phthalate (DEP), and organophosphate compounds the tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) and the tris (2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP). The production of standard wafers having a known and controlled contamination permitted the validation of the newly developed analytical method. To complete the panel of methodologies and to have a fast analytical method compatible with the industrial activity, a second analytical method was developed and validated. This method is the DART-ToF-MS (Direct Analysis in Real Time- Time of Flight – Mass Spectrometry) applied for the first time for the determination of wafer surface contamination.

In parallel with these developments for the analysis of wafer surface contamination, experiments were conducted to develop a method for online monitoring of volatile organic compounds (VOCs) concentrations in clean rooms atmosphere. This work was achieved using the PTR-ToF-MS (Proton Transfer Reaction – Time of Flight - Mass Spectrometry) technology. The developed methodology associated with this technology allows a quantitation of several VOCs especially the two critical compounds regarding the optics of the photolithographic tools: TMS (Trimethylsilanol) and PGMEA (Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate).

Liste des Figures

Figure 1 : Evolution du marché mondial de semi-conducteurs de 1991 à 2014.....	8
Figure 2 : Une plaquette de silicium ou wafer.....	9
Figure 3 : Lingots de silicium monocristallin pur qui seront découpés en wafers	9
Figure 4 : Chaîne de fabrication de circuits intégrés (première partie) (d'après Tokyo Ohka Kogyo Co.).....	10
Figure 5 : Chaîne de fabrication de circuits intégrés (deuxième partie) (d'après Tokyo Ohka Kogyo Co.).....	11
Figure 6 : Evolution du nombre de transistors constitutifs des microprocesseurs fabriqués entre 1971 et 2011 (Wgsimon, 2011)	12
Figure 7 : Représentation schématique d'un transistor MOS (adaptée de De Luca, 2014).	13
Figure 8 : Une salle blanche de microélectronique où le personnel porte les équipements limitant les émissions de particules.	15
Figure 9 : Défaut sur des lignes d'aluminium de largeur submicronique induit par une particule adhérente à la surface du wafer (d'après Hattori <i>et al</i> 1998).....	19
Figure 10 : Illustration montrant le phénomène <i>T-topping</i>	22
Figure 11 : Modèle proposé par Ogata <i>et al.</i> (1998) expliquant le mécanisme d'altération de l'oxyde de grille par les contaminants organiques. Sans contaminants organiques (a) et avec des contaminants organiques pour des oxydes de faibles épaisseurs (b) et avec des contaminants organiques pour des oxydes épais (c).	26
Figure 12 : Schéma conceptuel du phénomène de diminution du champ de claquage diélectrique proposée par Sugimoto <i>et al.</i> (2000).....	27
Figure 13 : Répartition des modes de claquage des dispositifs MOS sur les wafers en fonction de la concentration de COSV déposée sur la surface avant l'oxydation (exprimée en molécules cm^{-2}) (d'après Kim <i>et al.</i> 2008).	27
Figure 14 : Schéma du mécanisme d'accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde en présence d'atome de carbone (d'après Kim <i>et al.</i> 2008)	28
Figure 15 : Formules semi-développées du DEP, TCEP et TCPP	37
Figure 16 : Système de contamination des wafers par des composés organiques semi-volatils.....	50
Figure 17 : Niveau du bruit de fond pour le DEP, le TCEP et le TCPP dans le FOUP comparé aux concentrations générées par perméation.	52
Figure 18 : Les masses de DEP, TCEP et TCPP obtenues pour des wafers placés à différentes positions dans le FOUP de contamination. L'incertitude reportée sur la moyenne des quatre expériences correspond à deux fois l'écart-type des mesures.	53
Figure 19 : Les différentes parties formant le HS-PTR-MS.....	54
Figure 20 : Les spectres de masse du DEP, TCEP et TCPP en ionisation par transfert de proton ($E/N = 130 \text{ Td}$).	58
Figure 21 : Schéma de principe de la source DART-SVP A.....	63
Figure 22 : Les traces du flux d'hélium sur une plaque en plastique.	67

Liste des Tableaux

Tableau 1 : Classification des salles blanches suivant les concentrations maximales (particules m^{-3} d'air) pour les particules de tailles comprises entre 0,1 μm et 5 μm	14
Tableau 2 : Concentrations obtenues par ATD-GC-MS et HS-PTR-MS des trois composés en sortie du système de génération	59
Tableau 3 : Plan d'expérimentation	70

Glossaire

AMC	<i>Airborne Molecular Contamination</i>
APCI	<i>Atmospheric Pressure Chemical Ionization</i> ou Ionisation Chimique à Pression Atmosphérique
APMALDI	<i>Atmospheric Pressure Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i>
APPeI	<i>Atmospheric Pressure Penning Ionization</i> ou Ionisation Penning à Pression Atmosphérique
APPI	<i>Atmospheric Pressure PhotoIonization</i> ou PhotoIonisation à Pression Atmosphérique
ASGDI	<i>Atmospheric Sampling Glow Discharge Ionization</i> ou Echantillonnage Atmosphérique par Ionisation à Décharge Luminescente
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ATD-GC-MS	<i>Automated Thermal Desorption - Gas Chromatography - Mass Spectrometry</i>
BTEX	Benzène, Toluène, Ethyl benzène, Xylène
SVOCs/ COSVs	<i>Semi-Volatile Organic Compounds</i> ou Composés Organiques Semi-Volatils
VOCs / COVs	<i>Volatile Organic Compounds</i> ou Composés Organiques Volatils
DAB	Diacétyl benzène
DART-ToF-MS	<i>Direct Analysis in Real Time – Time of Flight – Mass Spectrometry</i>
DBP	Dibutylphtalate
DBQ	Di (tertbutyl) benzoquinone
DEP	Diéthylphtalate
DESI	<i>Desorption Electrospray Ionization</i>
DOP	Dioctyle phtalate
ESI	<i>Electrospray Ionization</i> ou Ionisation Electrospray
FOUP	<i>Front Opening Unified Pod</i>
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed Spectroscopy</i> ou Spectroscopie InfraRouge à Transformée de Fourier
GAC	<i>Granular Activated Carbon</i>
GOI	<i>Gate Oxide Integrity</i>
HEPA	<i>High Efficiency Particulate Air</i>
HMDSO	Hexaméthylidisiloxane
HMDS	Hexaméthylidisilazane

HS-PTR-quad-MS	<i>High Sensitivity - Proton Transfer Reaction - quadrupole - Mass Spectrometry</i>
ICP-MS	<i>Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry</i> ou Spectrométrie de Masse à Plasma Induite
IPA	<i>Isopropyl Alcohol</i>
ISO	<i>International Standardization Organization</i>
ITRS	<i>International Technology Roadmap for Semiconductors</i>
LSI	<i>Large Scale Integration</i>
MAB	<i>Metastable Atom Bombardment</i>
MALDI	<i>Matrix Assisted Laser Desorption Ionization</i> ou Désorption Ionisation Laser Assistée par une Matrice
MOS	<i>Metal Oxide Semiconductor</i>
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
PCC	<i>Central Composite Design</i> ou Plan Composite Central
PDMS	Poly (diméthylsiloxane)
PGMEA	<i>Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate</i>
ppbv	<i>Parts Per Billion by Volume</i>
ppmv	<i>Parts Per Million by Volume</i>
pptv	<i>Parts Per Trillion by Volume</i>
PTFE	<i>Polytetrafluoroethylene</i>
PTR-ToF-MS	<i>Proton Transfer Reaction - Time of Flight - Mass Spectrometry</i>
QCM	<i>Quartz Crystal Microbalance</i>
SEMI	<i>Semiconductor Equipment and Materials International</i>
TCEP	Tris (2-chloro-éthyl) phosphate
TCEP-d12	Tris (2-chloro-éthyl) phosphate – d ₁₂
TCPP	Tris (2-chloro-isopropyl) phosphate
TMS	Triméthyl silanol
ToF-SIMS	<i>Time of Flight - Secondary Ion Mass Spectrometry</i> ou Spectrométrie de Masse à temps de vol et à ionisation secondaire
ULPA	<i>Ultra Low Penetration Air</i>
UPLC-MS	<i>Ultra Performance Liquid Chromatography - Mass Spectrometry</i>
UV	<i>UltraViolet</i>
WOS	<i>Wafer Outgassing System</i>
WSTS	<i>World Semiconductor Trade Statistics</i>
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectroscopy</i> ou Spectroscopie de Rayons X

Introduction générale

Les composants microélectroniques s'intègrent dans un nombre toujours plus grand d'objets. Ils ont des applications dans de très nombreux domaines comme l'automatisation des transports, la gestion des bâtiments, les réseaux de communication, la production et la gestion de l'énergie, l'outillage professionnel, l'électroménager, etc.

La fabrication des microprocesseurs nécessite des environnements propres qualifiés de salles blanches pour éviter que des contaminations puissent altérer leurs qualités, réduire leurs longévités ou limiter leurs capacités fonctionnelles (Hattori, 1998; Sugimoto, *et al.*, 1999). Les contaminations susceptibles d'affecter la production des microprocesseurs peuvent être de nature particulaire, métallique et moléculaire. La sensibilité des composants vis-à-vis des contaminations a progressivement augmenté au cours du temps au fur et à mesure de leur miniaturisation rendue nécessaire par l'ajout de fonctionnalités de plus en plus complexes. Les niveaux de miniaturisation actuels imposent de s'intéresser à la contamination par les composés organiques volatils (COVs) et les composés organiques semi-volatils (COSVs) ou condensables. Les COVs sont de trop petite taille pour générer des défauts sur les composants microélectroniques mais peuvent avoir des effets indirects en dégradant les optiques des robots utilisés pour la fabrication des microprocesseurs. Par contre, les COSVs peuvent directement dégrader les composants microélectroniques produits sur des plaquettes de silicium communément appelées wafers.

Afin d'éviter les effets néfastes des COVs et COSVs, il est nécessaire de pouvoir contrôler leurs niveaux de concentrations dans l'atmosphère des salles blanches. Ces deux catégories de composés ont des propriétés physico-chimiques fortement différenciées. Ainsi, en raison de leurs pressions de vapeur saturantes élevées, les COVs seront présents dans la phase gazeuse atmosphérique des salles blanches et ne s'adsorbent qu'en faibles quantités sur les wafers. Par contre, les COSVs moins volatils, se condensent sur toutes les surfaces et notamment sur les wafers. Pour contrôler les concentrations de ces composés, il est nécessaire de disposer de méthodes analytiques adaptées qui doivent permettre l'analyse de la contamination de surface des wafers et d'autres mesurant la contamination atmosphérique.

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse a été d'élaborer et de valider des méthodes analytiques spécifiquement adaptées aux besoins et aux conditions de l'industrie de la microélectronique. Ce document est structuré en trois parties, la première partie présente les contextes scientifique et technique pour lesquels les méthodes analytiques ont dû être

développées. Pour cela, elle introduit la microélectronique et le concept des salles blanches tout en dressant un état des lieux sur les connaissances relatives aux différents types de contamination menaçant la production de composants microélectroniques et de leurs effets sur les composants fabriqués et sur les robots de production.

La deuxième partie est consacrée à l'analyse de la contamination adsorbée sur les wafers. Dans cette partie, un premier chapitre est constitué par une étude bibliographique des méthodes utilisées pour l'analyse de ce type de contamination. Le deuxième chapitre concerne la validation d'une méthode de désorption thermique et d'analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface de wafers à l'aide d'un système commercial nommé "*Wafer Outgassing System*". Ce travail est présenté sous la forme d'un article paru dans le journal "*Talanta*". Le troisième chapitre développe l'optimisation et la validation d'une deuxième méthode de désorption thermique permettant l'analyse des composés organophosphorés adsorbés à la surface de wafers en utilisant la source d'ionisation DART. Ce travail est aussi présenté sous forme d'un article soumis au journal "*Talanta*".

La troisième partie de cette thèse est consacrée au développement et à la validation d'une méthode d'analyse en continu et en ligne des concentrations des COVs présents dans l'atmosphère d'une salle blanche de microélectronique. Cette méthode a été appliquée sur le terrain pour effectuer une campagne de mesure de deux semaines dans une salle blanche afin d'identifier les sources de COVs et de déterminer l'efficacité d'élimination des COVs par les systèmes de filtration de la salle. Ce travail a fait l'objet d'un article qui est soumis au journal "*International Journal of Mass Spectrometry*".

Partie A : Contexte scientifique

Chapitre 1 Microélectronique et salle blanche

1.1 Introduction

L'industrie de la microélectronique est considérée comme un des piliers de tous les domaines industriels puisque les composants microélectroniques trouvent des applications dans la quasi-totalité des domaines. La production de ces composants a connu une évolution importante au cours des dernières décennies qui s'est matérialisée par une miniaturisation et une intégration croissante des composants afin de leur conférer des fonctionnalités de plus en plus complexes. Cette évolution est facilement perceptible par simple comparaison entre les ordinateurs portables actuels et ceux de la première génération.

La production des composants nécessite des environnements propres qualifiés de "salle blanche" où les paramètres ayant une influence directe ou indirecte sur la contamination sont maîtrisés. Dans les salles blanches de la microélectronique, les particules ainsi que les contaminants métalliques et organiques sont contrôlés. Toutefois ces contrôles n'éliminent pas la totalité des contaminants et des effets toxiques sur les composants peuvent subsister.

Ce chapitre 1, présentera brièvement, dans une première partie, l'industrie de la microélectronique et l'évolution des microprocesseurs fabriqués ainsi que les principales étapes de fabrication des circuits intégrés sur des plaquettes de silicium classiquement appelées wafers. Dans la deuxième partie, la définition d'une salle blanche ainsi que les sources de contamination dans ces salles et les moyens déployés pour arriver aux niveaux de pureté requis seront présentés.

1.2 Microélectronique et fabrication de circuits intégrés

La microélectronique est le domaine de la fabrication des composants électroniques à l'échelle micrométrique à partir de matériaux semi-conducteurs tels que le silicium. Les composants microélectroniques s'intègrent dans notre vie courante avec l'augmentation du nombre de produits électroniques que nous utilisons et la complexification de ces produits qui les rend de plus en plus autonomes, rapides et contrôlables. Nous utilisons

tous des téléphones portables, des ordinateurs, des micro-ondes, des voitures, des systèmes de climatisation... mais l'application des circuits intégrés ne s'arrête pas à ces produits, elle englobe de nombreux autres secteurs comme : l'automatisation des transports, la gestion des bâtiments, les réseaux de communication, la production et la gestion de l'énergie, l'outillage professionnel et l'électroménager...

Progressivement les semi-conducteurs sont devenus des éléments de base du secteur industriel puisqu'ils contribuent au développement de l'industrie électrique mais aussi au développement économique en général (Hattori, 1998). Toutes ces applications et l'utilisation accrue des produits électroniques ont conduit à une croissance continue du marché du semi-conducteur comme le montre la Figure 1. L'étude de l'évolution entre 1991 et 2014 du marché des semi-conducteurs publiée par le WSTS (*World Semiconductor Trade Statistics*) montre une croissance par rapport à 1991 de l'ordre de 12 % par an pour atteindre en 2014 336 milliards de dollars. Cette croissance est principalement portée par la croissance de la catégorie "mémoire" (WSTS, 2015).

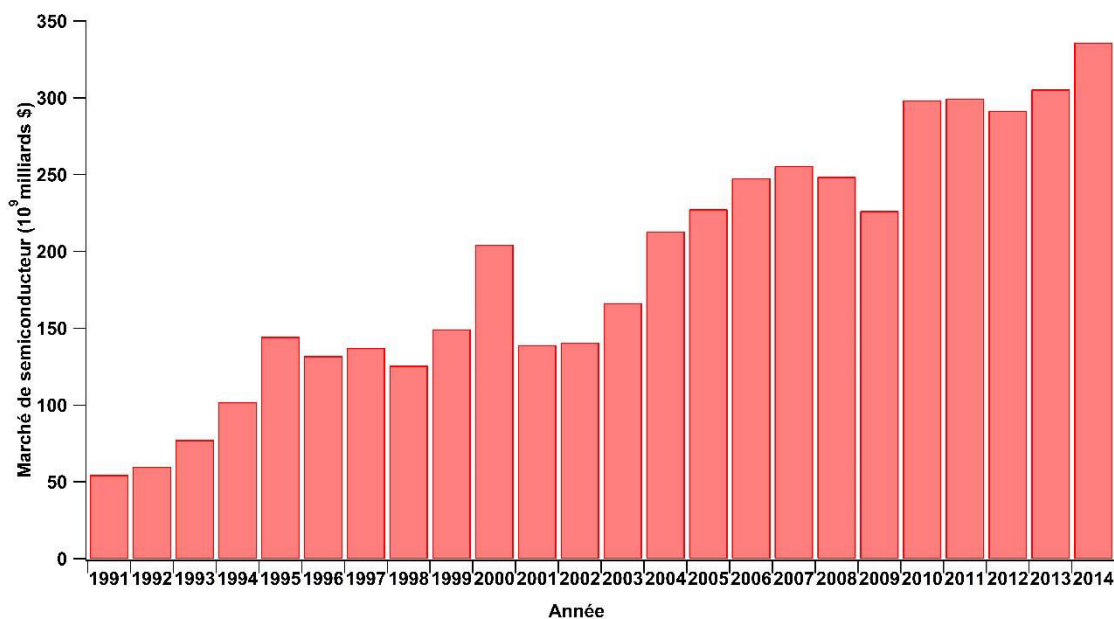


Figure 1 : Evolution du marché mondial de semi-conducteurs de 1991 à 2014 (d'après WSTS, 2015)

La fabrication de microprocesseurs ou de circuits intégrés nécessite plus d'une centaine d'étapes de traitement des plaquettes de silicium. Ces wafers (Figure 2) sont obtenus par découpe de lingots de silicium (Figure 3) et constituent le matériau support pour la fabrication des semi-conducteurs (Geiger *et al.*, 2015).



Figure 2 : Une plaquette de silicium ou wafer



Figure 3 : Lingots de silicium monocristallin pur qui seront découpés en wafers

Les Figures 4 et 5 résument les principales étapes de fabrication des circuits intégrés. Plus de détails sont fournis dans l'Annexe I. Ces deux figures montrent de façon implicite l'utilisation des produits chimiques au cours des différentes étapes ainsi que l'emploi de rayonnement UV. Ces agents chimiques et leurs produits de photolyse représentent une source importante de contamination de l'atmosphère des salles blanches.

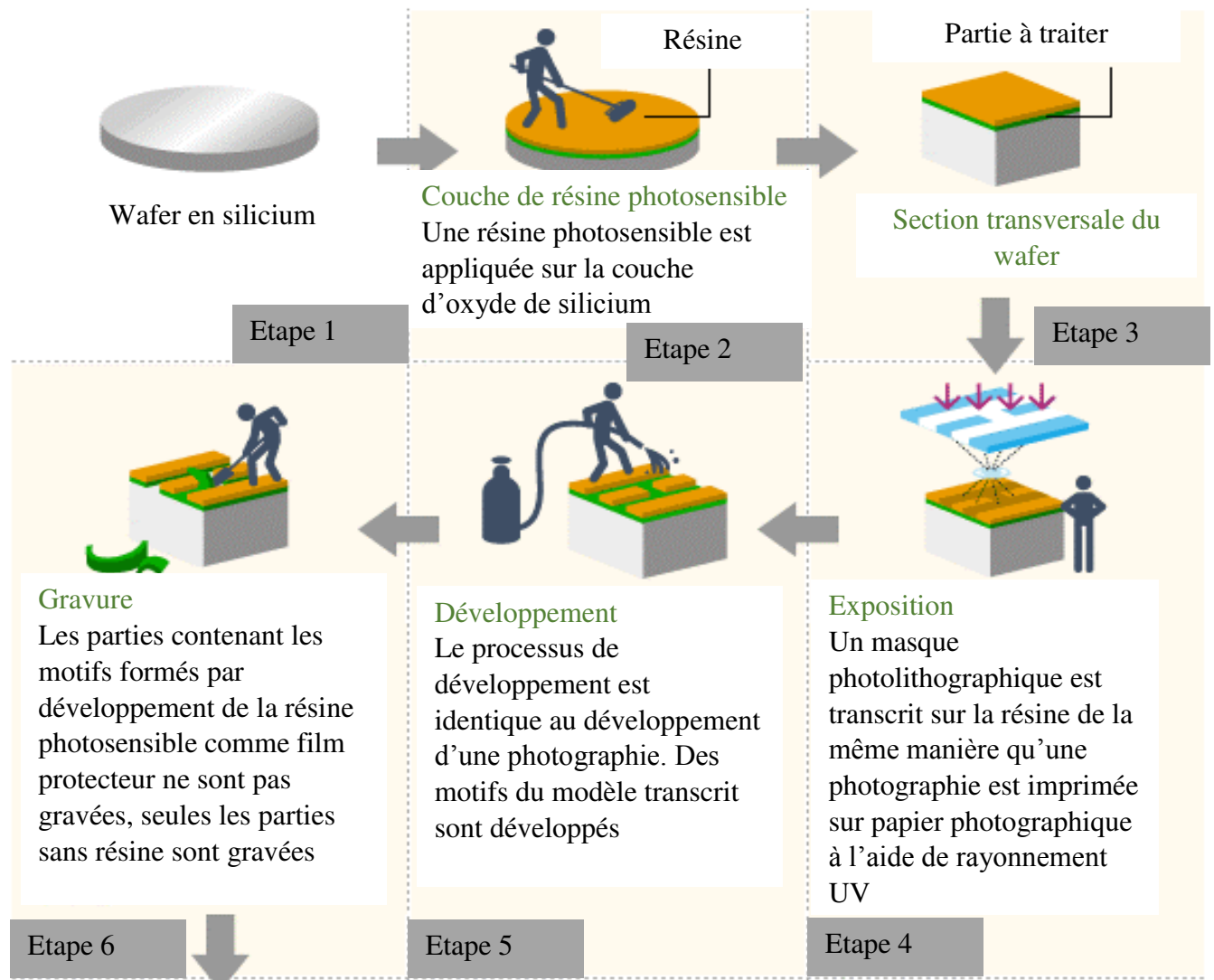


Figure 4 : Chaîne de fabrication de circuits intégrés (première partie) (d'après Tokyo Ohka Kogyo Co.)

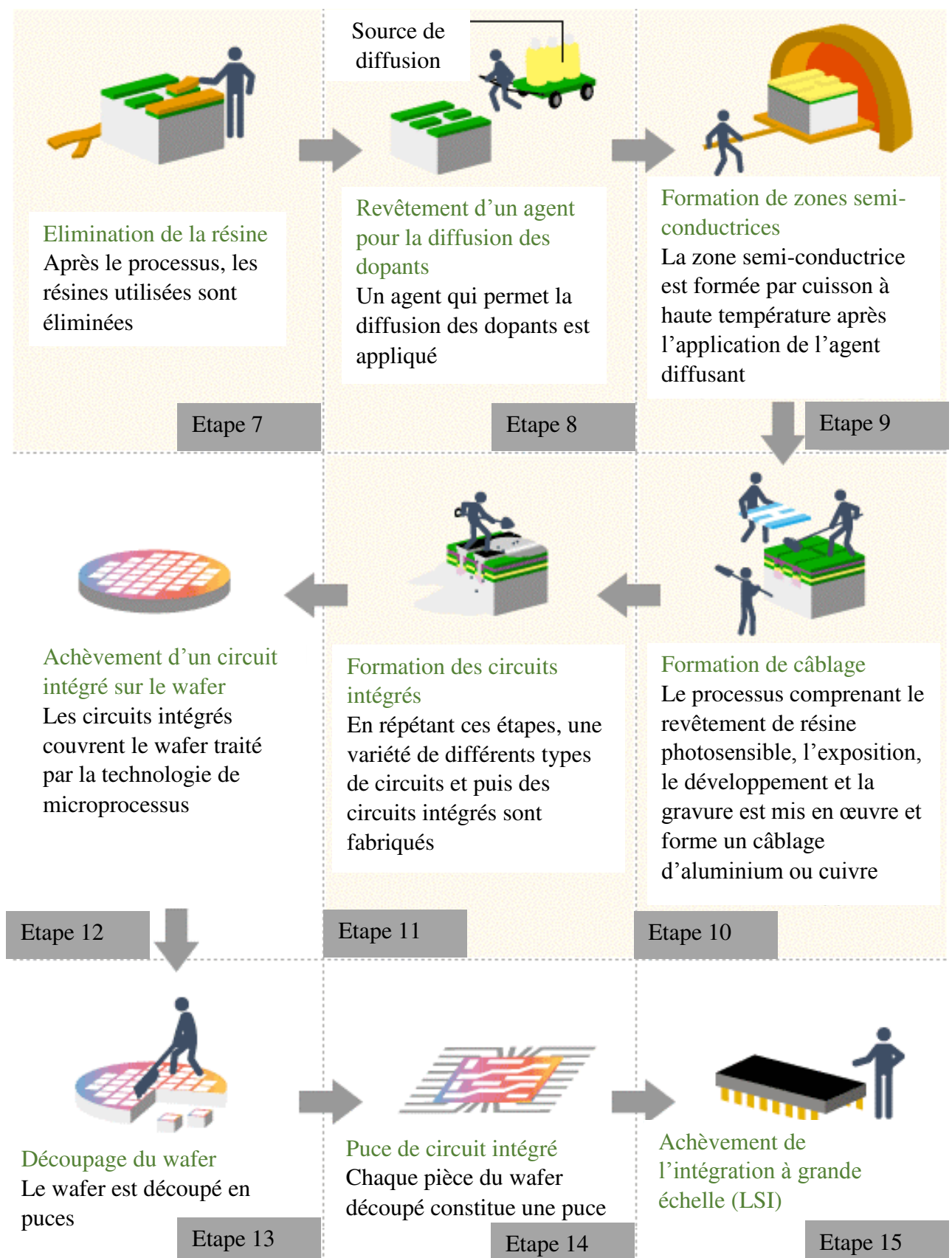


Figure 5 : Chaîne de fabrication de circuits intégrés (deuxième partie) (d'après Tokyo Ohka Kogyo Co.)

Au fur et à mesure de l'évolution des techniques de fabrication, les microprocesseurs se sont miniaturisés. Jusqu'à 1970, les différents composants électroniques formant un processeur ne pouvaient pas tenir sur un seul circuit intégré. Il était donc nécessaire d'interconnecter les composants. En 1970, la société Intel a créé les premiers microprocesseurs qui intégraient tous les composants constitutifs d'un processeur sur un seul circuit intégré. Depuis, conformément aux prédictions de Gordon Moore en 1975, le nombre de transistors contenus dans les microprocesseurs double tous les deux ans (Figure 6).

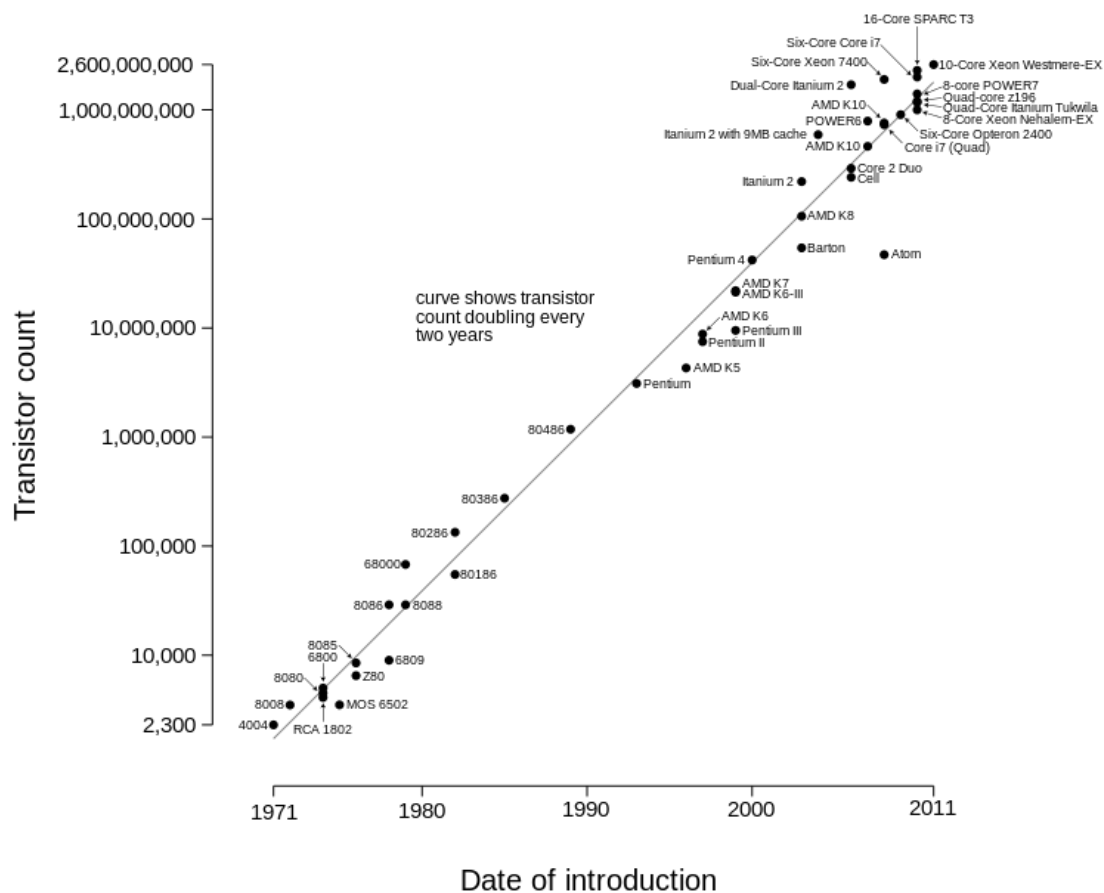


Figure 6 : Evolution du nombre de transistors constitutifs des microprocesseurs fabriqués entre 1971 et 2011 (Wgsimon, 2011)

Le transistor MOS (*Metal Oxide Semiconductor*) est le composant de base en microélectronique. Ses caractéristiques sont résumées sur la Figure 7 qui représente un transistor MOS de type n réalisé sur un substrat en matériau semi-conducteur comme le silicium. Ce substrat est faiblement dopé avec des éléments de type p (généralement B ou Ga) avec des zones "source" et "drain", dopées avec des éléments du type opposé (n^+)

(généralement P, As ou Sb). Un empilement MOS réalisé sur la plaquette de silicium est appelé électrode de contrôle. Il est constitué d'un oxyde de grille en SiO_2 (*Gate Oxide*) et d'une grille en métal ou en silicium poly-cristallin (poly-Si) fortement dopée. Cette grille est caractérisée par sa longueur. Ces différents éléments constitutifs du transistor MOS sont isolés les uns des autres par des espaceurs en nitrure de silicium (Si_3N_4) (De Luca, 2014). En général, les tests électriques réalisés pour évaluer l'effet d'une contamination sont conduits sur l'oxyde de grille.

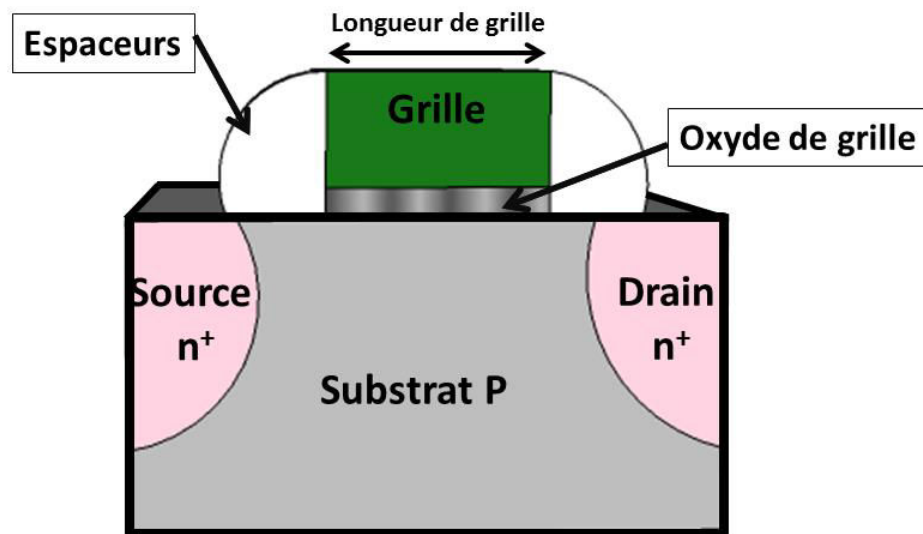


Figure 7 : Représentation schématique d'un transistor MOS (adaptée de De Luca, 2014).

La fabrication de circuits intégrés à grande échelle (*Large Scale Integration*) ainsi qu'à très grande échelle (*Very Large Scale Integration*) impose de travailler dans des environnements ultra propres afin d'éviter leur contamination lors des différentes étapes de fabrication (Hattori, 1998). En effet, une contamination accidentelle des circuits intégrés peut conduire à un dysfonctionnement ou à une fragilité des microprocesseurs suite à des défauts d'isolation électrique. De plus, la miniaturisation croissante des microprocesseurs augmente sans cesse les risques de contamination et de défectivité associés puisque ce risque est notamment lié au rapport entre la taille du contaminant et la taille des espaceurs. Pour limiter ce risque, et compte tenu du niveau de miniaturisation actuel, la fabrication des microprocesseurs est aujourd'hui réalisée dans des salles blanches.

1.3 Salle Blanche

Une salle blanche est une pièce dans laquelle les paramètres ayant une influence directe ou indirecte sur la contamination sont maîtrisés afin de garantir en continu le niveau de qualité de l'air souhaité. D'après la norme ISO 14644-1, la qualité d'une salle blanche est évaluée à partir des concentrations en particule (particules m^{-3}) de tailles comprises entre $0,1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ dans l'atmosphère de la pièce (International Standardization Organization, 1999). D'autres paramètres importants comme la température, l'humidité et la pression sont également contrôlés. La classification ISO 14644-1 des salles blanches et des zones propres est présentée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Classification des salles blanches suivant les concentrations maximales (particules m^{-3} d'air) pour les particules de tailles comprises entre $0,1 \mu\text{m}$ et $5 \mu\text{m}$ (d'après International Standardization Organization, 1999)

Classification ISO (N)	Concentration (particules m^{-3} d'air)					
	$0,1 \mu\text{m}$	$0,2 \mu\text{m}$	$0,3 \mu\text{m}$	$0,5 \mu\text{m}$	$1 \mu\text{m}$	$5 \mu\text{m}$
ISO Classe 1	10	2				
ISO Classe 2	100	24	10	4		
ISO Classe 3	1 000	237	102	35	8	
ISO Classe 4	10 000	2 370	1 020	352	83	
ISO Classe 5	100 000	23 700	10 200	3 520	832	29
ISO Classe 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO Classe 7				352 000	83 200	2 930
ISO Classe 8				3 520 000	832 000	29 300
ISO Classe 9				35 200 000	8 320 000	293 000

La qualité de l'air requise est obtenue par un recyclage et un renouvellement partiel de l'air de la salle au travers de filtres spécifiques. Les deux types de filtres utilisés sont les filtres HEPA (*High efficiency particulate air*) et ULPA (*Ultra low penetration air*) qui se distinguent l'un de l'autre par leur efficacité de piégeage pour les différentes tailles de particules. Ainsi les filtres HEPA ont une efficacité de collection comprise entre 99,97 % et 99,997 % pour des particules de taille supérieure à $0,3 \mu\text{m}$ alors que les filtres ULPA ont une efficacité minimale de 99,9997 % pour les particules supérieures à $0,12 \mu\text{m}$.

Le principe de fonctionnement d'une salle blanche est le suivant : de l'air propre est injecté par le plafond tandis que l'air contaminé est recueilli par le plancher. Le débit de ce renouvellement d'air permet d'obtenir des flux laminaires limitant la mise en suspension des particules. L'air récupéré au niveau du plancher est mélangé avec de l'air extérieur (taux généralement compris entre 10 et 25 % d'air extérieur) avant d'être filtré pour éliminer les particules. L'air ainsi purifié est réinjecté dans la salle par le plafond. Il est important de noter que le débit de l'air injecté est légèrement supérieur au débit d'air extrait afin de maintenir la salle blanche en légère surpression. Ceci permet d'éviter les infiltrations d'air non purifié dans la salle blanche.

Les vêtements des personnels travaillant dans les salles blanches constituent une source potentielle de contamination en particules. Afin de limiter cette source, les expérimentateurs sont revêtus de combinaisons conçues avec des matières n'émettant pas de fibres. De la même façon, les chaussures, les cheveux, les mains, les yeux, la respiration sont des sources de contamination particulaire et chimique. Ces différents éléments ou parties du corps sont donc protégés par des sur-bottes, des cagoules, des gants, des lunettes et des masques. La Figure 8 montre des personnels travaillant dans une salle blanche de microélectronique.



Figure 8 : Une salle blanche de microélectronique où le personnel porte les équipements limitant les émissions de particules.

Suite à la miniaturisation des dispositifs et à l'augmentation de l'intégration des circuits, l'industrie de la microélectronique n'est plus seulement confrontée à des risques de contamination particulaire mais aussi métallique et moléculaire. Pour limiter ces nouveaux risques, trois mesures préventives ont été mises en œuvre dans les salles blanches (Weineck *et al.*, 2010) : la réduction ou l'élimination de la source de contamination, la ventilation des zones les plus fortement impactées et enfin l'élimination des contaminants moléculaires par filtration chimique.

Dans cette optique de lutte contre les contaminations, certains produits chimiques, utilisés lors des processus de fabrication de composants électroniques et dont la toxicité pour ces mêmes composants a été démontrée, ont été remplacés par de nouveaux produits moins toxiques. Ainsi, les produits de nettoyage des wafers contenant des sulfates ont été remplacés. De même, dans les années 1990, la N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP) a été banni des salles blanches.

Lorsque la source de contamination ne peut pas être éliminée ou remplacée, des systèmes de ventilation ont été mis en place pour éviter l'accumulation des contaminants dans une zone particulière de la salle blanche, en général à proximité de sa zone d'émission. Cette technique de dilution permet de limiter les risques de dommage sur les wafers mais ne permet pas de les éliminer totalement. On associe donc également un dispositif de filtration chimique à ce système de ventilation. Différents types de filtres sont utilisés suivant la nature de la contamination à traiter. Les filtres les plus communément utilisés sont : les filtres à charbon actif GAC (*Granular Activated Carbon*) imprégnés par des acides non-volatils pour piéger les contaminants basiques, les filtres imprégnés par des bases pour éliminer les contaminants acides, les filtres à résine échangeuse d'ions pour éliminer la contamination basique.

Pour les contaminants organiques, les filtres utilisés sont généralement des matrices solides piégeant les espèces organiques par des phénomènes physiques d'adsorption plutôt que par des méthodes chimiques. Avec ces filtres, les interactions mises en jeu sont des liaisons faibles telles que les forces de Van der Waals et des forces de dispersion. Afin d'augmenter le pouvoir de rétention de ces filtres, les matériaux utilisés auront une grande porosité et une surface spécifique élevée comme le charbon actif, l'alumine activée ou le gel de silice (Weineck *et al.*, 2010).

Chapitre 2 Contamination des salles blanches

2.1 Introduction

Les salles blanches dédiées à la production de microprocesseurs ont évolué parallèlement à l'évolution des techniques de production afin d'assurer des conditions de propreté adaptées.

Ce chapitre, détaillera les différentes catégories de contamination présentes dans les salles blanches de microélectronique et tentera d'identifier les principales sources de chacune d'elles. Une attention particulière sera accordée à la contamination moléculaire. Par ailleurs, les conséquences de ces contaminations sur le fonctionnement des microprocesseurs seront précisées.

2.2 Classification des contaminants des salles blanches

En raison de son développement et de la miniaturisation des microprocesseurs produits, l'industrie de la microélectronique est confrontée à trois grands types de contaminants qui sont :

- La contamination particulaire liée aux dépôts de particules sur les wafers ;
- La contamination métallique issue des ions qui se déposent et diffusent dans les plaquettes de silicium ;
- La contamination moléculaire induite par les AMCs (*Airborne Molecular Contamination*) qui ont été classés par la SEMI (Semiconductor Equipment and Materials International, 2012) en quatre groupes :
 - Les acides tels que les acides fluorhydrique, sulfurique, nitrique et chlorhydrique,
 - Les bases telles que l'ammoniac, l'hydroxyde de tétraméthylammonium et la NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone),
 - Les condensables qui regroupent les éléments ayant des températures d'ébullition supérieures à 150 °C et qui sont susceptibles de se condenser à la surface des wafers (ex : les siloxanes et les hydrocarbures).

- Les dopants qui regroupent les éléments chimiques tels que le bore, le phosphore ou l'arsenic susceptibles de modifier les propriétés électriques des semi-conducteurs.

A ces grandes classes de composés s'ajoutent les composés organiques volatils qui n'ont pas d'effets toxiques sur les wafers mais qui, en présence de rayonnements UV, peuvent dégrader les optiques des instruments de photolithographie. Parmi les espèces les plus impactantes on trouve le triméthylsilanol (TMS) qui est formé par hydrolyse de l'hexaméthylidisilazane (HMDS), le PGMEA (*Propylene Glycol Monomethyl Ether Acetate*) qui est présent dans les résines photosensibles, et les solvants de nettoyage (acétone et isopropanol) qui sont présents à de fortes concentrations.

Dans le cadre de cette thèse, les travaux se sont plus particulièrement focalisés sur les contaminants suivants :

- Les condensables représentés par les phtalates parmi lesquels le diéthylphtalate (DEP) a été choisi comme molécule modèle. Ces composés sont principalement issus des polymères utilisés dans les salles blanches et surtout des FOUPs (*Front Opening Unified Pod*) utilisés pour conserver les wafers et les protéger de la contamination particulaire résiduelle des salles blanches.
- Les dopants représentés par les organophosphorés utilisés comme retardateurs de flammes dans les plastiques. Avec des températures d'ébullition supérieures à 150°C ces composés font partie des condensables mais la présence d'atomes de phosphore dans leurs structures leur donne des propriétés de dopants. En effet, après une étape d'oxydation, les atomes de phosphore peuvent diffuser dans le silicium modifiant ainsi son dopage et donc ses propriétés électriques.
- Les composés organiques volatils présents dans les salles blanches suite à l'utilisation de produits chimiques durant les processus de fabrication des circuits intégrés, lors du nettoyage des instruments ou encore par dégazage des plastiques omniprésents dans les salles blanches.

2.2.1 Contamination particulaire

Le dépôt d'une particule dont le diamètre est supérieur au dixième de la taille de l'élément fabriqué peut être à l'origine de défauts électroniques suite à l'interconnexion de deux motifs sur un même composant microélectronique (Cf. Figure 9).

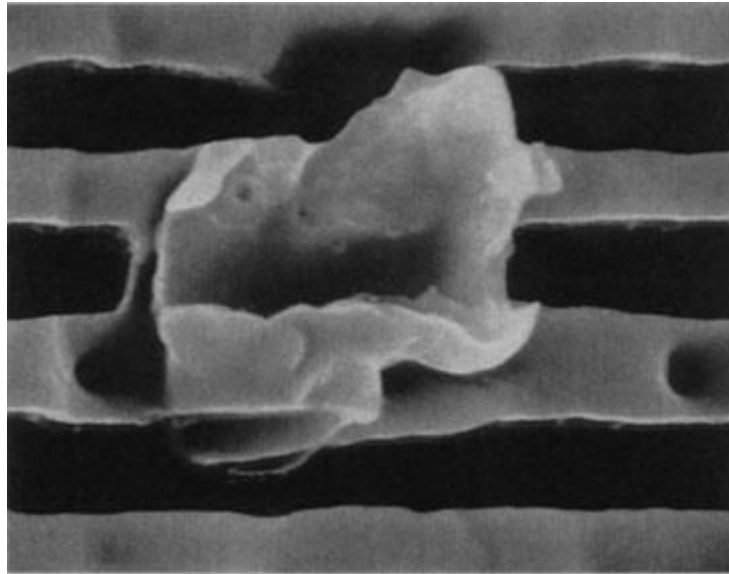


Figure 9 : Défaut sur des lignes d'aluminium de largeur submicronique induit par une particule adhérente à la surface du wafer (d'après Hattori, 1998)

Les particules présentes dans les salles blanches peuvent avoir plusieurs sources telles que l'air recyclé et injecté dans les salles, l'opérateur qui représente la source majeure de contamination en particules (hors défaillance des systèmes de filtration), les solvants ou l'eau déionisée utilisés pour le nettoyage des wafers avant les étapes les plus critiques du processus, certaines étapes du processus de fabrication (gravure, dépôt chimique en vapeur) et enfin les pièces mécaniques en mouvement de tous les équipements (Hattori, 1988 ; Hattori, 1990 ; Hattori, 1994).

Vu les nombreuses sources de particules dans les salles blanches, et face à l'impossibilité de les supprimer ou de les réduire davantage, il est important de contrôler les niveaux de contamination afin d'éviter les phénomènes d'accumulation qui conduiront, tôt ou tard, à des accidents de contamination pouvant aller jusqu'à l'arrêt des chaînes de production pendant plusieurs jours.

2.2.2 Contamination métallique

La contamination métallique peut s'observer sous la forme d'ions métalliques alcalins (Na^+ , K^+ ...) ou de métaux lourds (Fe, Ni, Cu...) (Hattori, 1998). Ces ions ont la propriété de diffuser dans le silicium à des vitesses qui dépendent de l'élément considéré et de la température ambiante. Au hasard de leur diffusion, ces contaminants peuvent atteindre les zones critiques des microprocesseurs et en perturber le fonctionnement électrique. En raison de cette mobilité, toute contamination métallique sera critique quelle que soit la localisation initiale de la contamination. L'importance du risque a conduit à la réalisation de très nombreuses études sur les contaminations métalliques. Elles ont notamment établi que la présence d'ions métalliques sur les wafers peut dégrader l'oxyde de grille, provoquer une déformation de la structure des couches de silicium épitaxiales ou encore générer des anomalies à l'interface entre le silicium et l'oxyde de grille (Hattori, 1998 ; Mello *et al.*, 2005).

Ainsi Hoff *et al* (2007) ont montré que la présence de contaminants métalliques tels que Co, Cu, Ni ou Fe sur l'oxyde de silicium avant la fabrication des circuits intégrés conduit à une dégradation des propriétés diélectriques de cet oxyde. Ces effets peuvent s'observer pour des niveaux de contamination extrêmement faibles de l'ordre de 5.10^{12} atomes cm^{-2} (Hölzl *et al.*, 2001).

Les contaminations métalliques peuvent intervenir à quatre moments clefs du processus de fabrication (Istratov *et al.*, 2000) :

- durant la croissance du barreau de silicium,
- lors de l'application des produits chimiques (solutions chimiques de nettoyage, résines photosensibles, gaz, eau...),
- lors des étapes de polissage, d'implantation d'ions et de gravure à sec (Hattori, 1998),
- durant la manipulation des plaquettes entre les différentes étapes de fabrication des composants microélectroniques.

La contamination métallique pouvant intervenir lors de nombreuses étapes, il est essentiel de contrôler très rigoureusement ces contaminations tout au long du processus de fabrication.

2.2.3 Contamination moléculaire

Les AMCs (*Airborne Molecular Contamination*) sont considérés comme des contaminants pour la microélectronique dès lors que la taille des motifs sur les microprocesseurs est inférieure à 100 nm. Ce niveau de miniaturisation étant aujourd'hui atteint, les concentrations en AMCs dans les salles blanches et sur les wafers doivent être rigoureusement contrôlées afin d'éviter une augmentation de la défektivité des composants ou une baisse de leur qualité. La contamination des wafers par les AMCs a été mise en évidence dès les années 1990. Ainsi il a été montré que l'exposition d'un wafer à l'environnement d'une salle blanche pendant 24 ou 72 h conduit à une contamination de surface par des composés organiques volatils alors que cette même exposition ne conduit pas à une contamination particulaire ou métallique (Ogata *et al.*, 1998 ; Sugimoto *et al.*, 1999). Malgré les développements qui ont été réalisés, les systèmes de filtration ne permettent toujours pas d'éliminer la contamination de l'air des salles blanches par les composés organiques volatils et semi-volatils et une surveillance de cette contamination est donc indispensable.

2.2.3.1 Les contaminants acides et basiques

Historiquement, avant les années 2000, la contamination lors des étapes de photolithographie concernait seulement la contamination particulaire et la contamination par des espèces basiques comme l'ammoniac et la NMP. Dans les années 1990, l'introduction de résine amplifiée chimiquement a provoqué l'apparition de nouveaux problèmes comme le *T-topping* (Muller *et al.*, 1994 ; Weineck *et al.*, 2010) qui provoque l'élargissement des motifs au cours de l'étape d'exposition aux rayonnements UV (

Figure 10). Cet élargissement est dû à la réaction entre l'acide formé par l'exposition des résines aux rayons UV et les contaminants basiques comme l'ammoniac, la NMP et les amines (Henderson). Par ailleurs, les systèmes d'humidification des salles blanches représentent également une source de contamination basique puisque les agents anticorrosion utilisés dans les fours contiennent des amines (Muller *et al.*, 1994). En raison de l'augmentation des concentrations de ces composés dans les salles blanches, les systèmes de filtration ont été améliorés afin de maintenir les concentrations à des niveaux inférieurs à 1 ppbv (*parts per billion by volume*). Dans le même objectif, des mini-environnements pourvus de systèmes de filtration individuels ont également été

développés (Weineck *et al.*, 2010). Malgré ces améliorations, des composés organiques sont encore présents et la miniaturisation des circuits intégrés accroît les risques liés à ces composés.

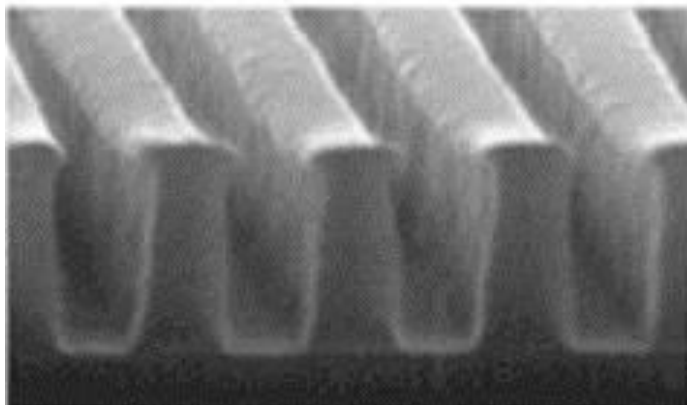
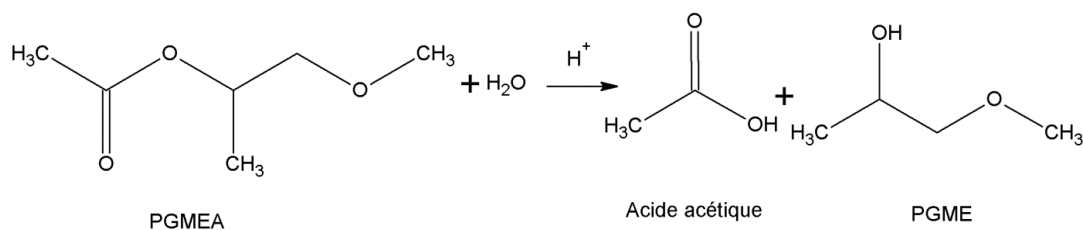


Figure 10 : Illustration montrant le phénomène *T-topping*

Entre les années 2000 et 2010, les méthodes utilisées en photolithographie ont évolué pour permettre le passage des nœuds de 130 nm vers les nœuds de 32 nm. La diminution de la taille de ces nœuds a exigé l'utilisation de robots équipés d'une optique de plus en plus sophistiquée. En raison du coût de ces matériels, il est indispensable de les protéger des contaminations qui pourraient les endommager. Les acides organiques volatils ont notamment été identifiés comme des sources de contamination des systèmes optiques en formant un film organique à la surface des lentilles qui modifie leurs propriétés de transmittance de la lumière (Weineck *et al.*, 2010). Plus en détail, les acides réagissent avec l'ammoniac pour former un sel qui se dépose sur les lentilles et les réticules. Cette réaction est photo-induite par la lumière à 193 nm utilisée en photolithographie (Pic *et al.*, 2010). Un de ces acides, l'acide acétique, est formé par l'hydrolyse de la PGMEA suivant la Réaction 1.



Réaction 1 : Réaction d'hydrolyse de la PGMEA

2.2.3.2 Les contaminants condensables ou composés organiques semi-volatils

Les condensables ou composés organiques semi-volatils (COSVs) sont définis comme étant des composés organiques simultanément présents dans la phase gazeuse et particulaire. Ils ont des pressions de vapeur saturantes généralement comprises entre 10^{-9} Pa et 10 Pa (Weschler *et al.*, 2008) et des températures d'ébullition comprises entre 240 °C et 400 °C. Parmi ces COSVs, les phtalates et les organophosphorés sont les deux familles les plus couramment observées dans les salles blanches en raison de leur présence dans les polymères eux-mêmes omniprésents dans les salles blanches. Les phtalates sont des plastifiants intercalés entre les chaînes de polymère pour leur permettre de glisser les unes par rapport aux autres et donner ainsi de la souplesse aux plastiques. Les organophosphorés sont, pour leur part, utilisés comme retardateurs de flammes dans les polymères. Ces deux types de molécules sont des additifs qui ne sont pas liés chimiquement aux chaînes polymères, ils peuvent donc migrer du polymère vers l'environnement. Ils peuvent alors soit s'accumuler à la surface du polymère soit se volatiliser et contaminer diverses surfaces (dont les wafers et les lentilles) après transport atmosphérique.

Seuls les composés susceptibles de s'adsorber ou de se condenser sur les surfaces peuvent affecter le fonctionnement des microprocesseurs. Dans cette logique, Ishiwari *et al.* (2001) ont comparé les composés présents dans l'atmosphère d'une salle blanche et ceux adsorbés à la surface d'un wafer après exposition à l'air ambiant de cette même salle. Malgré la présence de plusieurs composés organiques dans l'atmosphère, seuls deux d'entre eux ont été retrouvés à la surface du wafer exposé. Ces deux composés étaient des phtalates : le dioctylphtalate (DOP) et le dibutylphtalate (DBP). L'étude de l'évolution temporelle des concentrations de ces deux composés à la surface du wafer montre que la quantité de DBP augmente rapidement durant les deux premières heures d'exposition puis diminue pour des temps d'exposition supérieurs jusqu'à devenir faible après 24 h. Le DOP a un comportement très différent puisque ses concentrations de surface augmentent continuellement au cours des 24 h d'exposition. L'analyse de l'atmosphère de la salle blanche a montré que les concentrations de DOP sont plus faibles que celles de DBP. Pourtant, après 24 h d'exposition, le DOP est très majoritaire à la surface du wafer (Ishiwari *et al.*, 2001). De même façon, Kang *et al.* (2006) ont montré sur des phtalates que pour des courtes expositions, les espèces de faibles masses molaires

avaient des densités de surface plus élevées que celles des espèces de haut poids molaires.

Ces résultats expérimentaux, qui ont été étendus à d'autres familles chimiques (Sugimoto *et al.*, 1999) montrent que les composés organiques ayant de faibles températures d'ébullition contaminent rapidement les surfaces puis se désorbent progressivement. Dans le même temps, les espèces ayant des températures d'ébullition élevées s'accumulent progressivement au cours du temps. Ces résultats semblent indiquer qu'il existe un phénomène d'adsorption compétitive des composés organiques à la surface des wafers.

D'après Kang *et al.* (2006), ce phénomène s'explique par les constantes d'adsorption et de désorption des molécules. Ceci a été confirmé par les récents travaux de Tlili *et al.* (2012) sur trois composés semi-volatils (DEP, TCEP et TCPP) et de quatre composés organiques volatils (acétone, xylène, acétate d'éthyle et PGMEA). Ces études de laboratoire montrent que les constantes de désorption des espèces semi-volatiles sont jusqu'à 100 fois plus faibles que celles des composés volatils et expliquent le remplacement des composés volatils par les semi-volatils.

La contamination des wafers par des composés organiques provenant des FOUPs utilisés pour protéger les wafers de la contamination particulaire et des AMCs a fait l'objet de nombreuses études (Saga *et al.*, 1996; Takahagi *et al.*, 1996). Ces boîtes plastiques contiennent des additifs tels que des antioxydants, des plastifiants et des agents de réticulation susceptibles de contaminer la surface des wafers. Ainsi, après un mois de stockage dans des FOUPs, des hydrocarbures aromatiques, du DBP et en moindre quantité des hydrocarbures aliphatiques ont été observés sur les wafers (Saga *et al.*, 1996). Afin d'identifier les sources de ces contaminants, les différents éléments constitutifs des FOUPs (enveloppe externe, cassette, couvercle) ont été dégazés. L'analyse des produits de dégazage a montré que les hydrocarbures aliphatiques sont majoritairement issus de l'enveloppe externe en propylène des FOUPs, alors que la cassette et le couvercle émettent des hydrocarbures aliphatiques et aromatiques. Chacune des parties des FOUPs génère donc une pollution particulière.

On peut se demander si cette contamination des FOUPs est présente dès la fabrication de ces derniers ou si la contamination s'acquière progressivement au cours de la vie du FOUP. Pour répondre à cette question, des tests comparatifs de contamination ont été

réalisés avec des FOUPs d'âges différents (Sugimoto *et al.*, 1999). Il s'avère que les wafers stockés dans une boîte neuve sont légèrement contaminés par un agent de réticulation, le di-acétylbenzène (DAB), un antioxydant, la di-(tertbutyl)-benzoquinone (DBQ) et un plastifiant, le dibutylphtalate (DBP) alors que les wafers stockés dans la boîte plus ancienne présentent de fortes contaminations. De plus, les composés retrouvés sur les wafers correspondent majoritairement aux composés classiquement observés dans les salles blanches. Ces résultats montrent que les FOUPs protègent mal les wafers de la contamination par les AMCs (Kang *et al.*, 2005) et que la contamination véhiculée par les FOUPs n'est pas une contamination exclusivement innée mais aussi acquise. Schématiquement, la contamination des wafers suivrait le chemin suivant : les contaminants de l'air des salles blanches s'adsorbent sur les parois du FOUP qui lui-même les désorbe pour contaminer les wafers (Muller *et al.*, 1994). Ainsi, les composés organiques qui ne présentent pas une affinité pour les surfaces des polymères de la boîte ne seront pas trouvés à la surface des wafers même s'ils sont trouvés à des concentrations élevées dans l'atmosphère des salles blanches (Habuka *et al.*, 2003).

2.2.3.3 Les effets induits par les COSVs

Avant de commencer les étapes de fabrication de circuits intégrés (Figure 4 et Figure 5), un oxyde de silicium est formé à la surface des wafers en les exposant à de l'oxygène, à des températures élevées pouvant atteindre 1000 °C. En raison des fortes températures utilisées durant cette étape d'oxydation, on peut considérer qu'une éventuelle contamination organique sera éliminée par évaporation ou par décomposition. Malgré cela, une défektivité des composants microélectroniques a été observée pour des contaminations de surfaces supérieures ou égales à 5.10^{11} molécules cm^{-2} . Cette défektivité se matérialise par une dégradation de l'intégrité de l'oxyde de grille (*gate oxide integrity –GOI*) (Hattori 1998 ; Ogata *et al.*, 1998), une hétérogénéité de l'épaisseur des motifs déposés sur les wafers (Saga *et al.*, 1997a ; Saga *et al.*, 1997b), une augmentation de la résistance de contact (Hattori, 1998), une diminution du champ de claquage diélectrique (*dielectric breakdown field*) et une augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de silicium formé (Kim *et al.*, 2008).

Plusieurs modèles ont été proposés afin d'expliquer les effets observés sur les composants malgré l'absence de contaminants organiques à la surface de l'oxyde (Sugimoto *et al.*, 2000). Ainsi, la dégradation de l'intégrité de l'oxyde de grille

s'expliquerait par la capture des composés organiques par les micro-défauts présents dans le substrat (Figure 11), transformant ainsi les défauts cachés en défauts d'oxyde. Cet effet augmente avec l'épaisseur des oxydes (Ogata *et al.*, 1998).

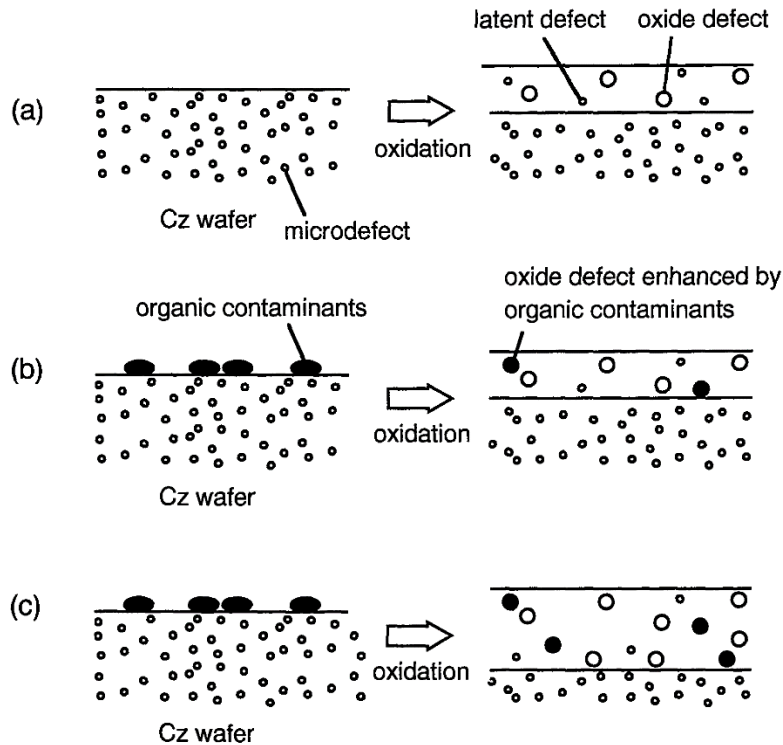


Figure 11 : Modèle proposé par Ogata *et al.* (1998) expliquant le mécanisme d'altération de l'oxyde de grille par les contaminants organiques. Sans contaminants organiques (a) et avec des contaminants organiques pour des oxydes de faibles épaisseurs (b) et avec des contaminants organiques pour des oxydes épais (c).

Concernant la diminution du champ de claquage diélectrique, elle résulterait de la génération de centres de défauts ponctuels induits par l'adsorption des COSVs. Ces défauts se comportent en tant que charges positives induisant des effets électriques sur les caractéristiques de l'oxyde de grille (Figure 12).

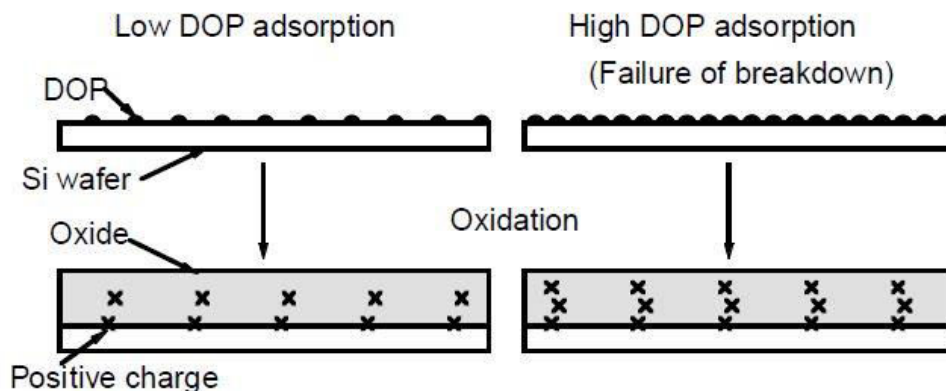


Figure 12 : Schéma conceptuel du phénomène de diminution du champ de claquage diélectrique proposée par Sugimoto *et al.* (2000).

La valeur du champ de claquage diélectrique tend à diminuer pour de fortes concentrations en COSVs à la surface des wafers avant l'étape d'oxydation (Sugimoto *et al.*, 2000 ; Kim *et al.*, 2008). Ce phénomène est illustré ci-dessous sur la Figure 13.

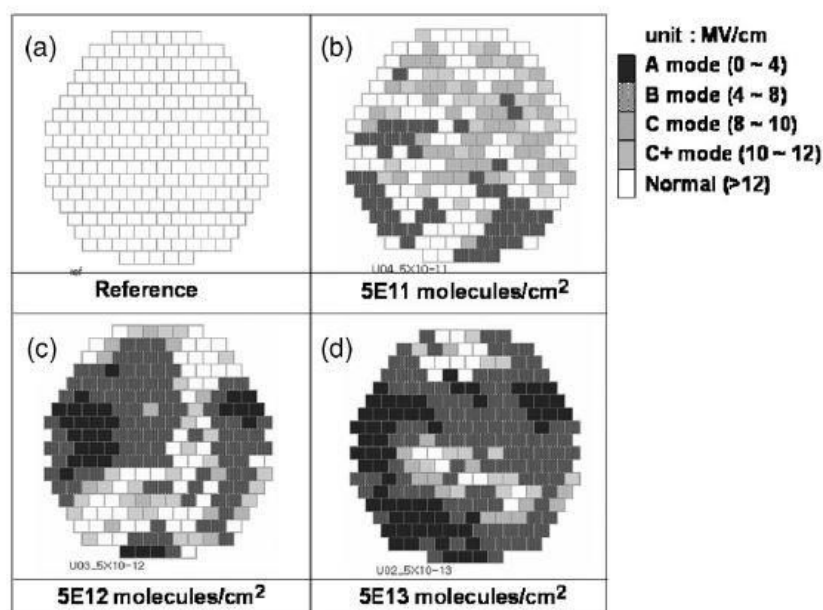


Figure 13 : Répartition des modes de claquage des dispositifs MOS sur les wafers en fonction de la concentration de COSV déposée sur la surface avant l'oxydation (exprimée en molécules cm^{-2}) (d'après Kim *et al.* 2008).

Enfin, l'augmentation de l'épaisseur de l'oxyde de silicium est expliquée par l'insertion de carbone qui provient de la décomposition des molécules organiques sous l'effet de la haute température utilisée lors de la formation de l'oxyde thermique (Kim *et al.*, 2008). Le mécanisme proposé est le suivant : dans un premier temps, un atome de Carbone C_i

est incorporé dans l'oxyde de silicium affaiblissant ainsi les liaisons Si-O. Dans une seconde étape, l'atome de carbone est substitué par un atome de silicium pour former une liaison plus stable ce qui a pour effet d'accroître l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium (Cf. Figure 14).

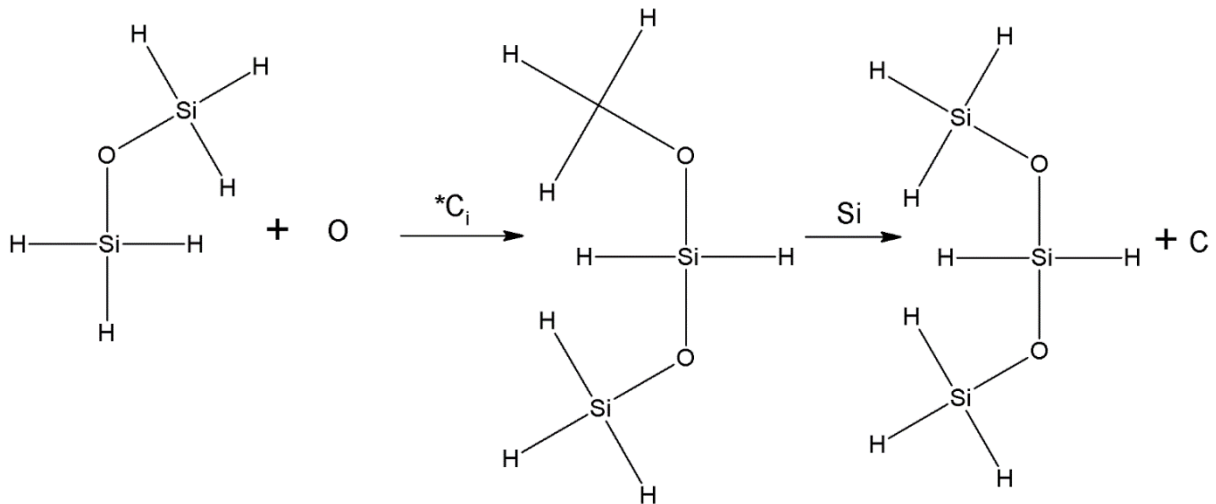


Figure 14 : Schéma du mécanisme d'accroissement de l'épaisseur de la couche d'oxyde en présence d'atome de carbone (d'après Kim *et al.* 2008)

2.2.3.4 Les dopants

Les organophosphorés font partie des contaminants critiques pour la microélectronique. Ces composés sont émis par le dégazage des matériaux en polyuréthane utilisés pour sceller les bords des filtres HEPA et ULPA et par les produits polymériques dans lesquels ils sont utilisés comme retardateurs de flammes (Den *et al.*, 2006). Ces retardateurs de flammes ne peuvent pas être éliminés des polymères puisque le code d'incendie oblige les constructeurs à avoir ce type d'additifs afin d'éviter les départs de feu (Kumar *et al.*, 2001).

En raison de leurs faibles pressions de vapeur saturantes, ces composés peuvent s'accumuler à la surface des wafers même lorsque les concentrations dans la phase gazeuse de l'atmosphère des salles blanches sont faibles (Fujimoto *et al.*, 1997 ; Kumar *et al.*, 2001). Après adsorption de la molécule à la surface des wafers, les atomes de phosphore peuvent diffuser dans le wafer lors des étapes d'oxydation thermique. Cette diffusion induit un changement du niveau du dopant du wafer et affecte ainsi les propriétés électriques des dispositifs fabriqués sur ce wafer (Mori *et al.*, 1992 ; Lebens *et al.*, 1996) provoquant une baisse des performances du dispositif (Hattori, 1998). Ce

phénomène a été observé dans une unité de fabrication de composants microélectroniques qui a perdu 15 % de ses rendements de production suite à une contamination de surface des wafers par 3.10^{12} atomes cm^{-2} de phosphore (Camenzind *et al.*, 1998). Ce niveau de contamination n'a pourtant rien d'exceptionnel puisque des concentrations de l'ordre de 2.10^{11} atomes cm^{-2} peuvent être atteintes après 18 h d'exposition d'un wafer à l'air d'une salle blanche standard (Wang *et al.*, 2000).

Les composés organophosphorés les plus fréquemment retrouvés à la surface de wafers exposés à l'atmosphère des salles blanches sont le tris-(2-chloro-éthyl) phosphate (TCEP) (Sugimoto *et al.*, 1999 ; Habuka *et al.*, 2003), le tris-(2-cholo-isopropyl) phosphate (TCPP) (Kumar *et al.*, 2001) et le triéthylphosphate (Muller *et al.*, 1994).

2.2.3.5 Les composés organiques volatils (COVs)

Plusieurs produits chimiques utilisés en tant que résine, promoteur d'adhérence ou agent de nettoyage au cours des processus de photolithographie font partie des composés organiques volatils trouvés dans l'environnement des salles blanches de microélectronique (Grayfer *et al.*, 2007 ; Lobert *et al.*, 2010). Parmi ces produits, se trouvent l'IPA (*Isopropyl alcohol*), l'acétone, le PGMEA, le HMDS. Les courtes longueurs d'ondes ($\lambda < 200$ nm) utilisées lors de ces étapes peuvent initier des réactions photochimiques qui conduisent à la formation de composés organiques plus lourds que leurs précurseurs voire même des films de polymère qui peuvent contaminer les optiques des robots de photolithographie (Kinkead *et al.*, 2001). Ces films polymériques absorbent la lumière émise et la dispersent (étape 4 de la Figure 4) déformant ainsi l'image dessinée sur la résine et empêchant ainsi la formation de motifs précis sur les wafers. D'autre part, les organosilicates comme le HMDS (Héxaméthylidisilazane) et le TMS (Triméthylsilanol) forment du SiO_2 qui se dépose sur les lentilles des robots et les dégrade irréversiblement (Grayfer *et al.*, 2007). D'un point de vue mécanistique, l'HMDS réagit avec l'humidité de l'air pour former du TMS. Dans la phase gazeuse atmosphérique, le TMS s'équilibre avec l'hexaméthylidisiloxane (HMDSO). La présence d'une humidité relative de 40 % déplace cet équilibre vers le TMS qui est donc majoritaire dans les salles blanches (Lobert *et al.*, 2010).

De façon similaire, des réactions photochimiques peuvent être initiées à partir de l'IPA et de l'acétone pour produire des espèces organiques qui contamineront les optiques. Bien que moins dangereux que le couple TMS-HMDS, l'IPA et l'acétone peuvent contribuer

significativement à la dégradation des optiques en raison de leurs fortes concentrations dans l'atmosphère des salles blanches (de l'ordre de 600 ppbv pour l'IPA et 300 ppbv pour l'acétone) (Kinkead *et al.*, 2001).

2.3 Conclusion

Afin d'éviter les effets indésirables des contaminants présents dans les salles blanches, des seuils de concentration ont été fixés par l'ITRS pour les différents types de contamination suivant la taille des nœuds fabriqués. Ces seuils sont revus périodiquement en fonction de l'évolution des connaissances et des technologies (International Technology Roadmap for Semiconductors, 2009). Théoriquement, le respect de ces valeurs seuils garantit l'absence de dommage sur les microprocesseurs et un vieillissement acceptable des optiques. Ainsi, de 2014 à 2022, les concentrations surfaciques maximales recommandées pour les contaminants organiques sont de $0,9 \cdot 10^{13}$ atomes de C cm^{-2} . Ainsi pour le diéthylphthalate (DEP), la concentration maximale recommandée sera de $0,27 \text{ ng cm}^{-2}$ correspondant aux $0,9 \cdot 10^{13}$ atomes de C cm^{-2} , ce qui donne une masse de $0,09 \text{ } \mu\text{g}$ de DEP par wafer de $8''$. De la même manière, des concentrations surfaciques de $0,5 \cdot 10^{10}$ atomes cm^{-2} ne doivent pas être dépassées pour les métaux ayant un effet négatif sur le GOI et de $1 \cdot 10^{10}$ atomes cm^{-2} pour les autres métaux.

La présence inévitable de COSVs et de dopants, leur affinité avec les surfaces des wafers et les effets néfastes qu'ils induisent, font qu'il est indispensable de contrôler les concentrations atmosphériques et surfaciques de ces molécules.

Puisque ces molécules s'adsorbent à la surface des wafers, ces derniers peuvent être utilisés comme système d'échantillonnage pour analyser ces composés. Ensuite, pour suivre les concentrations, des méthodes analytiques permettant l'identification et la quantification de ces composés sur les surfaces des wafers doivent être développées.

D'autre part, pour suivre les concentrations des COVs présents dans l'atmosphère des salles blanches, il serait intéressant de disposer de méthodes d'analyse en ligne de ces concentrations. L'obtention des variations des concentrations avec une résolution temporelle élevée permettra alors d'identifier les sources de contamination par ces composés.

**Partie B : Analyse de la contamination
adsorbée à la surface des wafers**

Chapitre 3 Introduction à l'analyse de la contamination adsorbée à la surface des wafers

De nombreuses méthodes ont été proposées dans la littérature pour analyser la fraction organique présente à la surface des wafers. Ces techniques peuvent être classées en quatre catégories selon leur niveau de spéciation : les analyses globales, les analyses élémentaires, les analyses structurales et les analyses moléculaires. Une rapide présentation de chacune des quatre catégories est réalisée ci-dessous.

3.1 Analyses globales

Trois techniques sont classiquement utilisées pour effectuer des analyses globales à la surface des wafers. Il s'agit de la mesure de l'angle de contact, de l'ellipsométrie et de la pesée sur microbalance à cristal de quartz.

- ***L'angle de contact*** est une technique qui consiste à mesurer l'angle obtenu entre la surface d'un wafer et une goutte d'eau déposée à sa surface. La variation de la valeur de cet angle par rapport à une valeur de référence obtenue sur un wafer propre est révélatrice d'une modification de l'hygroscopicité de la surface. Ainsi l'augmentation et la diminution de l'angle de contact seront respectivement la conséquence d'une contamination apolaire (ou hydrophobe) et polaire (ou hydrophile).
- ***L'ellipsométrie*** consiste à mesurer l'épaisseur de l'oxyde de silicium formé à la surface des wafers qui est notamment conditionnées par l'importance de la contamination organique.
- ***La microbalance à cristaux de quartz*** (QCM) permet de mesurer le changement de masse induit par le dépôt de contaminant à la surface des wafers (Habuka *et al.*, 2005). Il faut noter que cette mesure n'est pas spécifique à la contamination organique mais correspond à la somme de tous les polluants (particulaires, métalliques, organiques...)

3.2 Analyses élémentaires

Des analyses élémentaires peuvent également être réalisées afin d'identifier et de quantifier les éléments constitutifs des contaminants. Trois techniques sont plus particulièrement adaptées à ce type d'analyse :

- **La spectroscopie de rayons X** (XPS ou *X-Ray Photoelectron Spectroscopy*) a permis à Tsuchiaki *et al.* (1996) d'identifier la présence de liaisons C-Si révélatrices d'une contamination organique.
- **La spectrométrie de masse à temps de vol et à ionisation secondaire** (ToF-SIMS ou *Time of Flight – Secondary Ion Mass Spectrometry*) peut être utilisée à la fois pour des analyses élémentaires mais aussi pour identifier des molécules ou des fragments de molécules. Ainsi, une application de cet outil a permis d'identifier du DOP (Diocetylphthalate) et du PDMS (poly (diméthylsiloxane)) deux contaminants provenant des additifs utilisés dans les matières plastiques (Yamazaki *et al.*, 2000). Comme la spectroscopie de rayons X, cette méthode présente l'inconvénient d'analyser seulement une très petite surface du wafer. Cette limitation peut être partiellement levée en effectuant des séries d'analyses et en travaillant sur des concentrations moyennes. Par ailleurs, ces deux méthodes sont connues pour induire des pertes significatives de molécules volatiles sous l'effet du vide appliqué au moment de l'analyse (Den *et al.*, 2006).
- **La spectrométrie de masse à plasma induit** (ICP-MS ou *Inductively Coupled Plasma –Mass Spectrometry*) est classiquement utilisée comme technique de détermination des concentrations surfaciques des métaux mais aussi des atomes de phosphore et de bore qui sont deux dopants pouvant changer le type de dopage des wafers (Wang *et al.*, 2000). Par opposition aux deux techniques précédentes, elle donne accès aux concentrations surfaciques moyennes sur l'ensemble du wafer.

3.3 Analyses structurales

- **La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier** (FTIR ou *Fourier Transform InfraRed spectroscopy*) peut être utilisée pour identifier les molécules adsorbées à la surface des wafers (Sugimoto *et al.*, 2000). La force de cette

technique est de permettre une identification des fonctions chimiques présentes sans détruire l'échantillon. C'est donc une technique qui peut être utilisée comme système de contrôle en cours de processus de fabrication. Par contre, sa faible sensibilité limite les applications.

3.4 Analyses moléculaires

La désorption thermique ou par solvant associée à la spectrométrie de masse est la technique la plus communément répandue pour l'analyse de la fraction organique car elle permet une analyse quantitative et une spéciation des contaminants. Derrière l'appellation générale de la technique, de nombreuses variantes sont possibles notamment pour le choix de la méthode d'extraction.

La première d'entre elles consiste en la dissolution des contaminants dans une goutte de solvant. Après avoir parcouru l'ensemble de la surface du wafer, la goutte est analysée par GC-MS ou UPLC-MS (*Ultra Performance Liquid Chromatography*) (Sugimoto, *et al.*, 1999). Le choix du solvant adéquat ainsi que le rendement d'extraction des composés présents à la surface restent les deux points critiques de cette méthode.

Pour contourner cette difficulté, de nombreux auteurs font appel à la désorption thermique des wafers et à la reprise des espèces volatilisées sur des tubes d'adsorbants. En raison de son efficacité, cette méthode a été normalisée et adoptée par le monde industriel sous les appellations ASTM F1982-99 et SEMI E108-0301. Cette méthode d'extraction est complétée par une méthode d'analyse par TD/GC-MS (*Thermo-Desorption / Gas Chromatography – Mass Spectrometry*) des tubes d'adsorbants. La quantification est alors souvent effectuée par rapport à l'hexadécane (ASTM F1982-99, 1999; SEMI E108-0301, 2001).

L'application de la thermo-désorption impose certaines précautions. La plus importante est l'optimisation de la température de désorption puisqu'elle peut induire la décomposition de certains composés organiques, jouer sur le rendement de désorption mais aussi provoquer le dégazage des polymères éventuellement présents dans la chambre de désorption (Den *et al.*, 2006). Plusieurs types de chambres ont été conçus et l'expérience a montré que les chambres en quartz limitaient les artefacts positifs et négatifs (Takahagi *et al.*, 1996 ; Danel *et al.*, 2003).

Concernant les conditions de désorption, chaque auteur utilise des programmes de température qui lui sont propres sans les justifier par des études expérimentales (Takahagi *et al.*, 1996 ; Saga *et al.*, 1996 ; Danel *et al.*, 2003 ; Kang *et al.*, 2005 ; Kim *et al.*, 2008). Cette absence de justification du protocole est liée à l'absence de wafer étalon contaminé par une quantité connue d'espèces organiques et/ou de méthode de référence. Suivant les auteurs, les températures de désorption étaient comprises entre 300 °C et 400 °C avec des programmes de température pouvant aller jusqu'à 100 min.

Le système "*Wafer Outgassing System*" (A&B Analytical and Bio Science instruments Co., Ltd) est un système de chambre commercial utilisé pour la désorption thermique des contaminants organiques des wafers. Il peut être utilisé pour la désorption d'un grand nombre de composés allant des plus volatils aux semi-volatils. Comme les prototypes de laboratoire, il n'a jamais été validé expérimentalement avec des wafers de contamination connue. Cette lacune limite la confiance que l'on peut avoir dans la mesure des concentrations surfaciques déterminées avec ce type d'outil. J'ai donc entrepris ce travail de développement en travaillant sur trois molécules modèles.

3.5 Choix des composés organiques modèles

Afin de se placer dans des conditions les plus défavorables à la désorption, nous avons choisi de travailler avec des molécules semi-volatiles choisies parmi les espèces les plus fréquemment observées dans les salles blanches de la microélectronique et pour lesquelles des données sur les cinétiques d'adsorption et les constantes d'équilibre gaz-wafer étaient disponibles dans la littérature.

La première molécule choisie, le diéthylphtalate (DEP), appartient à la famille des phtalates utilisés comme plastifiants dans les polymères présents dans les salles blanches. Il est l'un des composés les plus abondamment présents lors des tests de dégazage des matériaux tels que les boîtes de stockage des wafers (FOUP) (Kang *et al.*, 2005 ; Den *et al.*, 2006).

Les deux autres molécules choisies font partie de la famille des organophosphorés car la présence d'atomes de phosphore au sein de ces molécules en fait des espèces critiques pour les microprocesseurs. Les espèces les plus abondamment retrouvées dans les salles blanches ou adsorbées sur des wafers sont le tris (2-chloro-éthyl) phosphate (TCEP) et le tris (2-chloro-isopropyl) phosphate (TCPP). Les formules semi-développées des trois

composés organiques semi-volatils étudiés dans le cadre de ce travail sont présentées sur la Figure 15.

On notera que ces trois molécules ont fait l'objet de travaux antérieurs à cette thèse portant sur leur comportement d'adsorption à la surface de wafers (Cf. Annexe II). Dans ces travaux, une comparaison entre les constantes d'adsorption-désorption des composés volatils (acétone, acétate d'éthyle, xylène et PGMEA) et celles des semi-volatils (DEP, TCEP et TCPP) a montré des constantes de désorption environ 100 fois plus faibles pour les semi-volatils alors que les constantes d'adsorption étaient du même ordre de grandeur. Le principal enseignement de cette étude est qu'une fois adsorbés à la surface des wafers, les semi-volatils se désorbent lentement pouvant ainsi conduire à des concentrations surfaciques élevées même si les concentrations en phase gazeuse sont faibles.

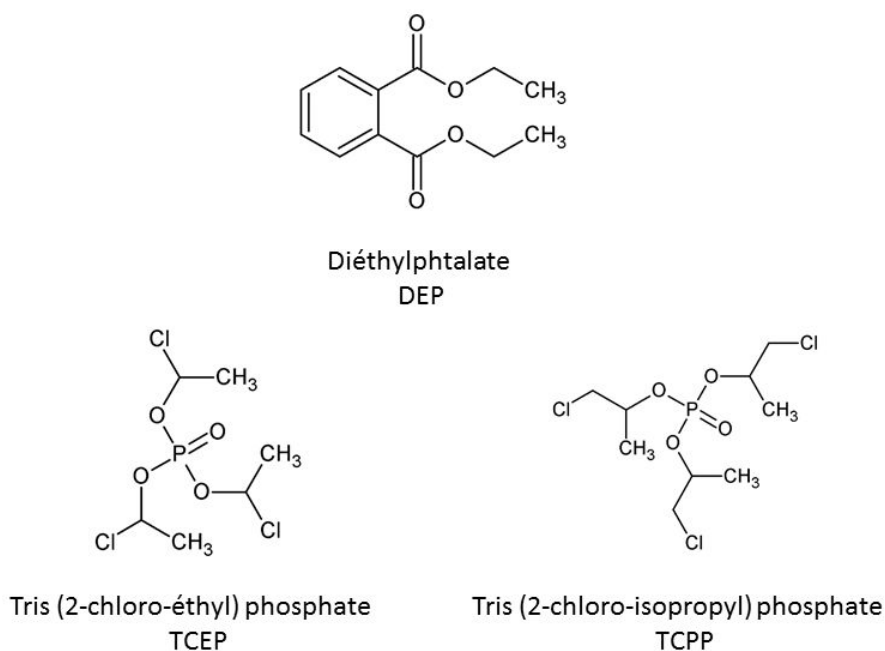


Figure 15 : Formules semi-développées du DEP, TCEP et TCPP

Chapitre 4 Analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers par désorption thermique

4.1 Introduction

Dans ce chapitre l'optimisation et la validation d'une méthode pour la désorption et la quantification des composés semi-volatils adsorbés à la surface des wafers est présentée. La désorption thermique des composés modèles par le système WOS a été évaluée après l'optimisation des conditions expérimentales. Ces travaux ont donné accès aux rendements d'extraction, à la répétabilité, à la reproductibilité de l'extraction et enfin à l'erreur induite par la présence de contaminants adsorbés sur la face arrière des wafers.

Dans le but de déterminer les domaines de concentrations pour lesquels la méthode analytique doit être développée, l'ordre de grandeur des concentrations de TCEP et de TCPP trouvées sur des wafers exposés à l'atmosphère d'une salle blanche a été déterminé. Cette étude préalable a montré que la contamination par les deux molécules était de l'ordre du nano-gramme par centimètre carré. Afin d'avoir une méthode permettant l'analyse de ces composés dans des conditions normales de salle blanche mais aussi dans des conditions de défaillance du système d'épuration de l'atmosphère, il a été choisi de travailler dans une gamme de concentrations surfaciques comprise entre 0,4 ng cm⁻² et 14 ng cm⁻² pour le TCEP et entre 0,2 ng cm⁻² et 12 ng cm⁻² pour le TCPP.

Le même type de travail a été réalisé pour le DEP, mais ce composé n'a pas été retrouvé sur les wafers tests. Nous avons donc décidé de travailler dans un domaine de concentrations surfaciques proches de la valeur limite fixée par l'ITRS de 0,27 ng cm⁻² pour les contaminants organiques et correspondant aux concentrations de phtalates trouvées dans les salles blanches qui se situent entre 0,7 ng cm⁻² et 15 ng cm⁻² (Kang *et al.*, 2005 ; Kim *et al.*, 2008). Ainsi le domaine de concentrations surfaciques de DEP se situe entre 0,6 ng cm⁻² et 27 ng cm⁻² environ.

Les résultats de ce développement analytique sont présentés ci-après dans un article publié dans la revue Talanta en 2014 : Hayeck N., Gligorovski S., Poulet I. and Wortham H. Validation of thermodesorption method for analysis of semi volatile organic compounds adsorbed on wafer surface. *Talanta* 122, 63-69, 2014.

4.2 Validation d'une méthode de désorption thermique pour l'analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers



Validation of thermodesorption method for analysis of semi-volatile organic compounds adsorbed on wafer surface



Nathalie Hayeck^{a,b,*}, Sasho Gligorovski^{a,**}, Irène Poulet^b, Henri Wortham^a

^a Aix Marseille Université, CNRS, LCE, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo, Case 29, 13331 Marseille, France

^b TERA Environnement, Actipôle Saint Charles, 131 Avenue de l'étoile, 13710 Fuveau, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 21 November 2013

Received in revised form

20 January 2014

Accepted 23 January 2014

Available online 30 January 2014

Keywords:

Wafer Outgassing System

Automated Thermal Desorber–Gas

chromatography–Mass spectrometry

Organophosphorus compounds

Phthalate ester

Wafer contamination

ABSTRACT

To prevent the degradation of the device characteristics it is important to detect the organic contaminants adsorbed on the wafers. In this respect, a reliable qualitative and quantitative analytical method for analysis of semi-volatile organic compounds which can adsorb on wafer surfaces is of paramount importance.

Here, we present a new analytical method based on Wafer Outgassing System (WOS) coupled to Automated Thermal Desorber–Gas chromatography–Mass spectrometry (ATD–GC–MS) to identify and quantify volatile and semi-volatile organic compounds from 6", 8" and 12" wafers.

WOS technique allows the desorption of organic compounds from one side of the wafers. This method was tested on three important airborne contaminants in cleanroom i.e. tris-(2-chloroethyl) phosphate (TCEP), tris-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP) and diethyl phthalate (DEP).

In addition, we validated this method for the analysis and quantification of DEP, TCEP and TCPP and we estimated the backside organic contamination which may contribute to the front side of the contaminated wafers.

We are demonstrating that WOS/ATD–GC–MS is a suitable and highly efficient technique for desorption and quantitative analysis of organophosphorous compounds and phthalate ester which could be found on the wafer surface.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

The most common source of organic contamination in silicon technology is the presence of polymer materials in the cleanroom. In fact, polymeric materials are found almost everywhere in the production lines and cleanrooms, starting from the bottles and containers for the media up to storage and transport containers for wafers and including such things as the welding foils that cover the boxes when they leave the cleanrooms [1,2].

In order to avoid the exposition of wafers to the contamination from the cleanroom environment caused by the production process, the airborne molecular contaminants (AMC) and particle contamination, the wafers are stored in wafer storage containers such as pods and Front Opening Unified Pods (FOUPs). Unfortunately, these two types of storage containers could represent another additional significant source of organic contamination. Despite being an efficient protection from particle contamination, wafers stored in those containers are frequently exposed to higher

levels of organic contaminants than the wafers in the open cleanroom atmosphere [2].

Nguyen et al. measured the total organic contamination present in the cleanroom air, in a new FOUP and in a cleaned FOUP and they found 7 ppb, 55 ppb and 37 ppb, respectively [3].

The organophosphorus triesters (OPE), which are present in polymers as flame retardants, may migrate in the plastic material and can be emitted to the surroundings [4–6]. A number of OPE have been identified and quantified as airborne substances in common indoor environments [5,7–9]. They are not chemically bound to the plastic polymer; and can migrate from the plastics to the environment [10,11].

Kang et al. applying the TD–GC–MS technique have determined the concentrations of two common organic contaminants emerging from the storage containers such as diethyl phthalate (DEP) and dibutyl phthalate (DBP). They found that the surface density of DBP can reach higher levels than the ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) recommendation (0.3 ng cm^{-2}) and higher than the organic contamination level found by Kitajima and Shiramizu to cause a break-down of gate oxide performance (0.2 ng cm^{-2}) [12].

Tamaoki et al. found that phthalic species such as dioctyl phthalate (DOP) have a tendency to continually adsorb on wafers despite their low gas-phase concentrations [13].

It has been reported that undesirable electrical effects can occur when organic compounds release phosphorus heteroatoms

* Corresponding author at: Aix Marseille Université, CNRS, Laboratoire de chimie de l'environnement, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo, Case 29, 13331 Marseille, France. Tel.: +33 4 13551052.

** Corresponding author.

E-mail addresses: nathalie.hayeck@etu.univ-provence.fr (N. Hayeck), sasho.gligorovski@univ-amu.fr (S. Gligorovski).

upon decomposition at the wafer surface during processing [2]. The organophosphorus compounds are an important concern because the presence of phosphate contamination could lead to unintentional n-type doping into doped layers [14]. Lebens et al. observed electrical effects from unintentional doping of wafers because of an organophosphate flame retardant present at low levels in cleanroom air. This organophosphate was traced to the polyurethane sealant used extensively within certain installed HEPA filters [15].

In a recent study [16] desorption and adsorption constants of volatile organic compounds (VOCs) (acetone, ethyl acetate, xylene and propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA)) and semi-volatile organic compounds (SVOCs) (DEP, TCEP and TCPP) were compared. Authors found that the desorption rates of VOCs are approximately 100 times higher than SVOCs desorption rates. The later implies that once the SVOCs deposit on the wafer surface, they hardly desorb and the contamination will remain on the wafer surface in contrary to the VOCs that will rapidly desorb from the surface of the wafer [17]. Authors demonstrated that even at very low gas-phase concentrations these compounds could reach very high surface concentration levels [16–18].

This study represents a continuation of the effort towards comprehensive understanding of the organic contamination issue related to the silicon wafer surface. For this reason we developed and validated a new analytical method for desorption and subsequent quantification of organic compounds from the contaminated wafers. A Wafer Outgassing System (WOS) coupled to Automated Thermal Desorber–Gas chromatography–Mass spectrometry (ATD–GC–MS) was employed for desorption and quantification of TCEP, TCPP and DEP.

2. Experimental

2.1. Standards

Tris-(2-chloroethyl) phosphate (TCEP; 98.5%) and tris-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP; 99.5%) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH. Methanol (Chromasolv, $\geq 99.9\%$), diethyl phthalate (DEP; 99.5%) and the deuterated internal standard tris-(2-chloroethyl) phosphate- d_{12} (TCEP- d_{12} ; 97%) from Sigma Aldrich.

Prior to each measurement individual stock solutions of each analyte were prepared in methanol. Solutions of DEP, TCEP, TCPP and the TCEP- d_{12} were mixed in methanol. The calibration standards were prepared by serial dilutions of the mixture solution in methanol.

2.2. Sorbent materials and standard tubes preparation

Tenax TA tubes (TERA Environnement) are made of stainless steel and packed with 250 mg of sorbent. The sorption material is a porous polymer resin (2,6-diphenylene oxide) with a specific surface area of approximately $35 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, that is suited for adsorption of less volatile organic compounds with boiling point ranging from 100°C to 400°C [19]. To minimize their blank values, prior to each use the Tenax TA tubes were conditioned by Adsorbent Thermal Regenerator (ATR, TERA Environnement) at temperature of 310°C for 8 h by Nitrogen gas flow rate of 50 ml min^{-1} . Under such experimental conditions a satisfactory background level was obtained since the post-conditioning tube blank analyses showed no measurable contamination.

Identical sampling tubes and tube conditioning method were used for analyzer calibration and experimental samples. To establish calibration curves, $1 \mu\text{l}$ of the liquid standard solutions containing the three organic compounds and internal standard mixed was directly syringe-injected onto the sorbent bed via the

sampling end of the standard tubes. The spiked tubes were then sealed with brass caps having PTFE seals and stored for more than 3 h at 4°C to allow the sorbent bed to equilibrate. We tested the stability of the three compounds in the sorbent tubes storing them up to 65 days and the same quantity was obtained as for 3 h stored compounds. The following RSD were obtained for DEP, TCEP and TCPP: 5%, 1% and 5%, respectively.

2.3. Instrumentation

2.3.1. Wafer Outgassing System (WOS)

The Wafer Outgassing System (WOS 2000 series, A&B Analytical and Bio Science instruments Co., Ltd.) is fourth generation equipment (the prototype was launched in 1999 and the Latest i.e. fourth generation was released in 2005) used to desorb VOCs and SVOCs from 6", 8" and 12" wafers. In order to desorb the compounds under study, the wafer polished face (frontal side) was placed in contact with the quartz chamber while the back side was in contact with a quartz cover. The top of the chamber envelopes all parts and as a whole was heated at the set temperature. A Nitrogen flow was injected into the quartz chamber via several vents while other vents extract the Nitrogen charged with VOCs and SVOCs desorbed from the wafer face in contact with these vents (Fig. 1).

The contamination on the frontal side of the wafer was extracted by the vents until the Tenax TA tube which is cooled to 10°C to allow the adsorption of organic compounds on the adsorbent. The contamination on the back side of the wafer is extracted to the waste by the gas vent of the quartz cover. The design of the device would allow a single-side analysis, but we observed experimentally that one of the in-flow vents and one from the out-flow vents were not covered by 8" wafers. These non-covered vents may induce a possible overestimation of the front side contamination resulting in the trapping of a small fraction of compounds coming from the back side of the wafer. As a result, it is important to evaluate this overestimation.

2.3.2. Automated thermal desorber–Gas chromatography–Mass Spectrometry (ATD–GC–MS)

Amounts of DEP, TCEP and TCPP adsorbed on Tenax TA tubes were determined with a Perkin Elmer Automated thermal desorber (ATD) TurboMatrix 650 coupled to a Clarus 500 Gas chromatography–Mass spectrometry (GC–MS) equipped with a PE-5MS (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane, length 30 m, i.d. 0.25 mm , film thickness $1 \mu\text{m}$) analytical column and a quadrupole mass detector was used for the analysis of DEP, TCEP, TCPP and TCEP- d_{12} . The ATD unit contains a two-stage thermal desorption process. In the first stage, the samples were heat-extracted for 30 min at 300°C from the sorbent tubes and carried by a reverse gas flow into a cold trap cooled to (-20°C) to re-concentrate. In the second stage, the concentrated organic compounds of interest were desorbed by rapid heating to 360°C maintained for 5 min during which they are transferred by helium gas into the capillary column with a flow rate of 1.2 ml min^{-1} . To further enhance the method detection limits (MDLs) and signal-to-noise (S/N) ratio of the MS detector, the inlet (tube to cold trap) and outlet (cold trap to GC column) split flows were adjusted in a way that the amount of organic compounds into GC column was maximized. Consequently, the inlet split flow was turned off in order to transfer all trace species into the cold trap, whereas the outlet split flow was controlled at 20 ml min^{-1} to avoid residual species in the cold trap that may lead to over-extended chromatographic peaks. Also, in order to prevent condensation the transfer lines and the valve were maintained at 300°C and 250°C , respectively.

The GC–MS operated at a programmed oven temperature from 40 °C to 100 °C at a rate of 10 °C min^{−1}, and remained at 100 °C for 7.5 min, then ramped to 160 °C at a rate of 7.5 °C min^{−1} and maintained at 160 °C for 5 min and finally ramped to 320 °C at a rate of 7.5 °C min^{−1} and remained at 320 °C for 4.2 min. The ion-source temperature was maintained at 250 °C, and electro-impact mass spectra were recorded in the range from 33 to 400 m/z units.

2.3.3. Time of flight-secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS)

ToF-SIMS measurements were performed using ToF-SIMS⁵ (IONTOF) apparatus (Biophy research). Primary beam of Bi₃⁺ ions at 25 KeV was used. Contrary to the WOS only a part of the wafer can be analyzed (200 × 200 μm²); three measurement points were achieved for the positive ions spectrum and three other points for negative ions spectrum. All the measurements were made in a cryogenic mode to avoid desorption of the organic compounds from the wafer surface due to the vacuum in the sample room during analysis.

2.4. Optimization and validation procedures

The American Society for Testing and Materials (ASTM F1982-99) [20] and Semiconductor Equipment and Materials International (SEMI E108-0301) [21] recommends to heat the wafer at 400 °C to desorb the organic contamination adsorbed in its surface. In order to optimize the desorption temperature and duration and to verify if the 400 °C is a suitable temperature for the three test compounds used in this study, an experimental procedure was undertaken to establish the optimization method. The wafer was spiked with 1 μl of the same standard solution containing a mixture of the organic compounds and then heated at six different experimental conditions. Three replicates for each condition were carried out. Three temperature values were tested 200 °C, 300 °C and 400 °C; and each temperature was applied for 30 min or 60 min of extraction. The temperature was chosen according to the chemical properties of the organic compounds (Table 1).

The organic contaminants under study are SVOCs with boiling point ranging between 294 and 358 °C. Hence, an operating temperature less than 200 °C will not desorb rapidly a significant

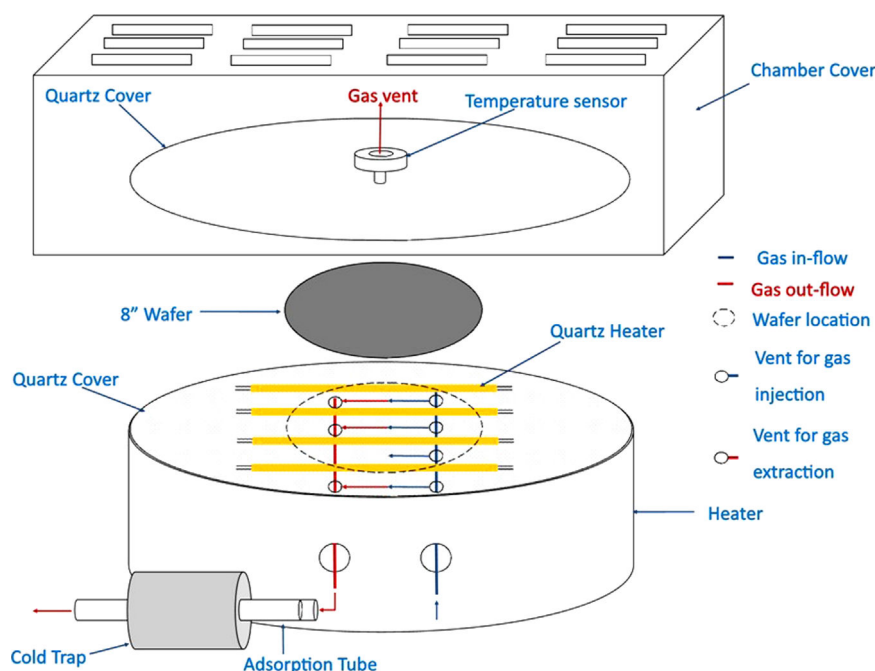


Fig. 1. Scheme of the Wafer Outgassing System.

Table 1

Physicochemical properties of the studied organic compounds.

Compound	CAS number	Chemical formula	Chemical structure	Boiling point (°C)	Vapor pressure (mmHg) at 25 °C
Diethyl phthalate (DEP)	84-66-2	C ₁₂ H ₁₄ O ₄		294 ^a	1.67 × 10 ^{−3a}
Tris(2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	115-96-8	C ₆ H ₁₂ Cl ₃ O ₄ P		347 ^a	1.08 × 10 ^{−4a}
Tris(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP)	13674-84-5	C ₉ H ₁₈ Cl ₃ O ₄ P		358 ^a	5.25 × 10 ^{−5a}

^a SciFinder (2013).

amount of these contaminants while a temperature higher than 400 °C could lead to decomposition of the compounds.

To determine the repeatability, reproducibility and the recovery of the three tested compounds in the WOS, wafers were spiked with 1 µl of standard solution and immediately desorbed in the WOS system. Wafers were spiked on the front face, front and center back face; front and edge back face in order to determine the effect of the contamination on the back side of the wafer and its position on the extracted amount and to test the relative standard deviation (RSD) of the method.

3. Results and discussion

3.1. Validation of the method

3.1.1. ATD–GC–MS

The three organic compounds DEP, TCEP and TCPP and the internal standard TCEP-d12 were identified according to their retention time on the chromatogram. In order to confirm the identification of each compound, the mass spectrum was examined. The specific fragments are: (*m/z* 149) for DEP, (*m/z* 249) for TCEP, (*m/z* 99 and 125) for TCPP and (*m/z* 67) for TCEP-d12. The method detection limits (MDLs) were defined as three times the standard deviation of the standard solution at the lowest dilution level while the limits of quantification (LOQ) were defined as ten times the standard deviation for the same standard. Ten tubes were spiked with 1 µl of standard solutions and analyzed by ATD–GC–MS to determine these values. The MDLs, the LOQ and the linearity in the response of the detector are listed in Table 2.

Quantification of DEP, TCEP and TCPP was made by using internal standard (TCEP-d12) calibration to compensate possible errors in the volume of solution spiked. Calibration curves were made by plotting the ratio between analytes and internal standard peak area vs. the ratio between analytes and internal standard amount. Correlation coefficients obtained were between 0.98 and 0.99.

3.1.2. Wafer Outgassing System

3.1.2.1. Wafer Outgassing System optimization. In the WOS system the experimental conditions such as the gas flow, desorption temperature and the duration of desorption are controlled. The gas flow is a fixed parameter to avoid any perturbation of the gas dynamics in the WOS system while the desorption temperature and duration could have an important impact on the contaminant quantity desorbed from the wafer.

Fig. 2A shows the concentration ratios of the studied organic compounds (DEP, TCEP and TCPP) over the internal standard (TCEP-d12) under different temperatures and various extraction durations.

The ratio of the surface area of the compounds from the tubes spiked with standard solutions vs. the surface area of the internal standard was plotted against the ratio of the concentrations of these compounds vs. concentration of the internal standard. From the slope and the intercept of this plot we calculated the concentration ratio of the compounds desorbed from the wafer.

Table 2
Limits of detection, limits of quantification and linearity domain of DEP, TCEP and TCPP from Tenax TA tubes.

Compound	LOD (µg)	LOQ (µg)	Linearity domain (µg)	Correlation coefficient
DEP	0.056	0.187	0.187–8.32	0.9960
TCEP	0.032	0.107	0.107–4.24	0.9898
TCPP	0.015	0.052	0.052–3.65	0.9863

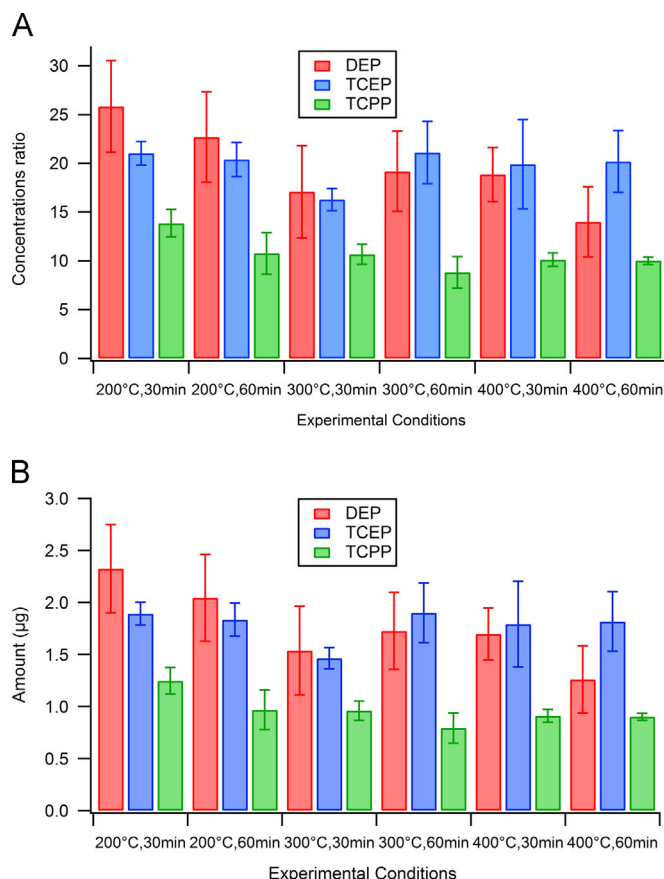


Fig. 2. (A) Extracted amount of DEP, TCEP and TCPP for different extraction conditions in the WOS expressed in the terms of concentrations ratio. (B) Extracted amount of DEP, TCEP and TCPP for different extraction conditions in the WOS.

As can be seen in Fig. 2A, there is no significant impact of the temperature and duration of extraction on the concentration ratios.

The internal standard (TCEP-d12) was chosen as such to have similar physico-chemical properties as the three compounds under study. As a result, the internal standard and the three SVOCs could have the same behavior regarding desorption which can mask the difference between the amount of desorbed compounds under the various experimental extraction conditions. For this reason, in Fig. 2B we plotted the extracted amount of each compound (µg) under the different experimental conditions. The amount of each compound can be estimated as follows:

$$Xc (\mu\text{g } \mu\text{l}^{-1}) \times V (\mu\text{l}) \quad (1)$$

where *X* is the concentrations ratio obtained from calibration curves made by analysis of Tenax TA tubes spiked with the standard solutions, *c* is the concentration of the internal standard added on the wafer surface and *V* is the spiked volume on the wafer surface.

By comparison of Fig. 2A and B it can be noticed that there is no difference if we take into consideration the amount of the internal standard and the spiked volume. The later implies that the error made on the volume is negligible and the absolute value of the compounds can be used expressed in term of quantity (µg) instead of concentration (µg/µl).

According to the analytical margin of error, neither the temperature nor the duration of extraction have a significant impact on the extracted amount. Hence, it can be concluded that the proposed temperature by the ASTM and SEMI (400 °C) is suitable in our case study. By comparing the obtained results for 30 min of

extraction or 60 min of extraction the duration of 30 min allows a sufficient extracted amount. Therefore, the conditions chosen were 400 °C and 30 min and they were used for the rest of the experiments. According to these conditions, recovery tests were carried out both to determine the extraction yield of the organic contaminants and to calculate the analytical error associated.

3.1.2.2. Repeatability, reproducibility and recovery tests. The recoveries are calculated according to the following equation:

$$\text{measured amount } (\mu\text{g}) \times 100 / \text{spiked amount } (\mu\text{g}) \quad (2)$$

where the “measured amount” is the quantity obtained by WOS/ATD–GC–MS analysis of the spiked wafer and the “spiked amount” is the theoretical quantity added on the spiked wafer. The desorptions were performed in triplicates. The amount obtained for a non-spiked reference wafer is negligible compared to the amount measured for the spiked wafer. As a result, this amount is not included in the calculations of the recoveries. The extraction efficiency of the three compounds ranged between 69% and 92% with relative standard deviation (RSD) ranging between 12% and 14% (Table 3).

The best recovery is obtained for DEP which has the highest vapor pressure among the three tested compounds. Presumably the spiked amount is not completely desorbed or there are losses in the WOS that are the cause of recoveries less than 100%. In order to verify these hypotheses, a spiked wafer was desorbed two successive times in the WOS and the two Tenax TA tubes derived from these desorptions were analyzed by ATD–GC–MS. The amounts of the three compounds adsorbed on the second desorption tube which correspond to the second desorption of the wafer were less than the quantification limit of the used method.

Therefore, a second desorption of the wafer in the WOS and analysis by ATD–GC–MS could not be used to find the real cause of the losses in the desorption. As a result, a more sensitive method is needed to analyze the wafer surface after the first desorption in the WOS. The ToF–SIMS was chosen for this purpose. This technique allows a local measurement of the contamination which means that the portion of the wafer used for analysis should be representative of the overall contamination on the wafer surface. In order to respect this condition and to obtain representative results of the total contamination of the wafer, the ToF–SIMS method was applied to wafers contaminated in a homogeneous way. The contamination method, the ToF–SIMS analysis and the results are described in details in Section 3.2.

The precision of the WOS/ATD–GC–MS method was tested based on relative standard deviation (RSD) corresponding to desorption of one side spiked wafer. Six desorptions were made on several days, the RSD values ranged from 8% to 10%. These results represented by “reproducibility” in Table 3 show that there is a good reproducibility of the method.

3.1.2.3. Effect of the contamination position on the back side of the wafer. The WOS device is designed to measure the contamination on the frontal side of the wafers. Nevertheless, the presence of contamination on the back side of the wafer may induce an

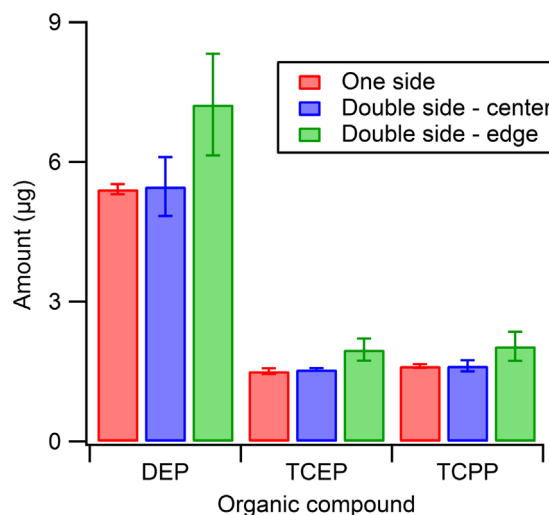


Fig. 3. Extracted amount obtained for one side spiked, double side-center (the back contamination deposited on the wafer center) and double side-edge (the back contamination deposited on the edge of the wafer).

overestimation of the frontal side contamination. In order to test this possibility, wafers were spiked on both i.e. the frontal side and the back side and directly analyzed by WOS/ATD–GC–MS. The analytical results were compared with those obtained for wafers spiked on the frontal side only. Further, to study the effect of the position of the contamination on the back side, wafers were spiked on the frontal side as usual in the center and on the back side at the center and at the edge of the wafer. Three repetitive experiments were carried out for each position. As can be seen in Fig. 3 when the back side contamination is deposited on the center of the wafer there is no significant difference between the single side and the double side – center contamination. This result is explained by the fact that the contamination on the center of the back side is positioned under the gas vent of the upper quartz cover (Fig. 1) which implies that it is mainly extracted by this vent into the waste.

When the back side contamination is deposited on the edge of the wafer, a significant difference in the collected amount of the organic compounds can be appreciated (Fig. 3). 14% of the back side contamination for DEP, 13% for TCEP and 8% for TCPP were collected on the Tenax TA tube with less than 22% of RSD. These overestimations are probably induced by the proximity between the position of the back side contamination and the uncovered vents of the lower quartz cover. The deposition of the organic contamination on the edge of the wafer is an extreme case therefore the obtained values under such conditions represent the upper limit of the overestimation. In real case, the contamination is spread all over the wafer surface hence, the percentages and the RSD presented above will be a non-reached maximum for real samples.

3.2. Application of the method

3.2.1. Deposition of an homogeneous contamination on wafer surface

The contamination procedure using a local deposition of organic contaminants in a liquid solution induces an unrealistic contamination. In reality, one could think that the contamination is more or less homogeneous or at least several spots of contamination could be found in various positions on the wafer surface due to the contact with the equipment that could be contaminated. This unrealistic contamination could possibly have an impact on the experimental recoveries presented above. To test

Table 3

Extraction recovery for the WOS/ATD–GC–MS from spiked wafers ($n=4$ repetitions) and reproducibility of the method expressed in terms of RSD ($n=6$ repetitions).

Organic compound	WOS/ATD–GC–MS	
	Extraction recovery $\pm$ RSD (%)	Reproducibility (%)
DEP	92 $\pm$ 14	10
TCEP	73 $\pm$ 13	10
TCPP	69 $\pm$ 12	8

this possible artifact and to simulate a more realistic case scenario the contamination was spread all over the surface using a different contamination procedures.

Two wafers were contaminated by this approach in the same way and at the same time. Before to apply this contamination procedure the wafers were cleaned from possible traces of organics by heating in the WOS at 500 °C for 60 min and then placed in a pod where a flux of nitrogen, containing the known and controlled gaseous concentrations of the three compounds, flows continuously. By gas–solid equilibrium, it is possible to obtain a homogeneous contamination on the two sides of the wafer. The contamination levels on the solid phase are controlled by both temperature and the gas-phase concentration of the organic compounds [16,22,23]. For details about the gas-generation system the readers are referred to our previous article by Nieto-Gligorovski et al. [17]. Details about the contamination system are given in section 4.3 of this thesis.

3.2.2. Analysis of homogeneously contaminated wafers by the validated method and semi-quantitative inter-comparison with ToF-SIMS and HS-PTR-quad-MS analysis

In order to validate the extraction yields obtained by WOS, a comparative analysis has been undertaken with two other analytical techniques i.e. ToF-SIMS and High Sensitivity-Proton Transfer Reaction-quadrupole-Mass Spectrometry (HS-PTR-quad-MS).

3.2.2.1. ToF-SIMS analysis. As discussed previously in Sections 2.3.3 and 3.1.2.2, ToF-SIMS technique allows only local measurements of contamination on a small surface (0.04 mm²) of the wafers. However, because the contamination is spread all over the wafer, a local analysis on a part of the wafer is representative of the contamination on the entire wafer. The ionization mode used in the ToF-SIMS (ion beam of Bi³⁺) induces a strong fragmentation of the organic molecules. However, the DEP, TCEP and TCPP can be analyzed by their characteristic fragments (phthalate ions (C₈H₅O₃⁺) and phosphate (PO₄⁻)). The high ionization energy represents a disadvantage because of the confusion between the two organophosphorous compounds but it allows an accurate analysis of physisorbed and even strongly bound chemisorbed organic compounds on the wafer surface. In addition, ToF-SIMS has a lower detection limit than the WOS/ATD–GC–MS. One of the homogeneously contaminated wafers was immediately analyzed by ToF-SIMS while the other one was desorbed in the WOS for the ATD–GC–MS analysis before being analyzed by ToF-SIMS. The desorption yields were calculated as the ratio of the difference between the relative intensities of the contaminated and the desorbed wafer over the relative intensity of the contaminated wafer. The obtained yields were 93% for both the organophosphorus compounds and phthalate.

These results confirm that the desorption in the WOS is not complete as 7% of the compounds remains on the wafer surface after WOS desorption. Unfortunately, because ToF-SIMS is a semi-quantitative method the calculated desorption yields are only indicative values.

3.2.2.2. HS-PTR-quad-MS analysis. One of the wafers homogeneously contaminated was analyzed by WOS/ATD–GC–MS. The raw results corresponding to the amount (μg) of each compound measured using one thermal extraction in the WOS following by ATD–GC–MS are given in Table 4.

In order to calculate the total amount of each compound adsorbed on the wafer surface the raw results are divided with the recoveries obtained by the wafers spiked with local contamination. The obtained results can be appreciated in Table 4 as “measured amount/recoveries”.

Table 4

Comparison between the measured amounts and the theoretical amounts and the corresponding recoveries.

Compound	Measured amount ^a (μg) ± RSD (%)	Measured amount/recoveries ^b (μg) ± RSD (%)	Theoretical amount ^c (μg) ± RSD (%)	Recoveries ^d (%) ± RSD (%)
DEP	0.98 ± 10	1.07 ± 10	0.81 ± 35	121 ± 36
TCEP	1.37 ± 10	1.88 ± 10	2.06 ± 52	67 ± 53
TCPP	2.47 ± 8	3.58 ± 8	3.05 ± 39	81 ± 40

^a Measured using one thermal extraction in the WOS followed by ATD–GC–MS.

^b Measured amount divided by recoveries obtained from local contamination.

^c Calculated from the SVOCs concentrations in the gas phase measured by HS-PTR-quad-MS. (section 4.3.2 of the thesis)

^d Recoveries are expressed by 100 times the ratio between the measured amount of each compound and the theoretical amount of the same compound.

The theoretical adsorbed amount of organic contaminants on a wafer surface was calculated on the basis of the equilibrium between the solid and the gas phase. The concentrations of the gas-phase compounds were measured by a HS-PTR-quad-MS [16,17]. The “theoretical amount” of the three compounds adsorbed on the wafer surface is also reported in Table 4.

Comparing the “measured amount” with the “theoretical amount”, it is possible to calculate the recoveries of the homogeneously contaminated wafers (“recoveries” in Table 4). According to the margin of error on the gas–wafer surface equilibrium which vary between 35% and 52% [16] and the WOS/ATD–GC–MS analytical method (between 8% and 10%), the error bars of the “recoveries” are 36%, 53% and 40% for DEP, TCEP and TCPP, respectively. Taking into account these errors it can be noticed that the “recoveries” are of the same order as those obtained for local contamination (Cf. Table 3). The phenomenon of non-complete desorption observed in the case of local contamination and in the case of homogeneous contamination of whole wafer surface are similar which in turn implies that the two contamination methods are consistent.

As a result of the findings presented above, a correction factor should be applied to the measured amount obtained by WOS/ATD–GC–MS analysis in order to obtain the entire adsorbed amount of the wafer's surface. Since, as mentioned before the ToF-SIMS technique provides semi-quantitative results and it determines only local contamination one cannot use the recoveries calculated from this technique. Therefore, the obtained recoveries from the WOS/ATD–GC–MS measurements for local contamination have to be employed as a correction factor. The raw results should be divided by 0.92, 0.73 and 0.69 for DEP, TCEP and TCPP, respectively.

4. Conclusions

When assessing strategies for monitoring and control of organic contaminants, it is of crucial importance to understand the synergy of the organic contaminants that deposit on wafer surfaces and those found in the cleanroom air [14].

We demonstrated that WOS/ATD–GC–MS is a suitable technique for desorption and quantitative analysis of organophosphorous compounds and phthalate ester which are present on the wafer surface.

The presence of back side contamination and the position of this contamination were also tested in such way that the wafers were contaminated on single side and on the back side at the center and at the edge. When the back side contamination is deposited on the center of the wafer there is no significant overestimation of the front side contamination of the wafer. The

deposition of the organic contamination on the edge of the wafer can induce an overestimation ranging between 8% and 14% depending on the compounds under study but this case is not a realistic scenario and these values have to be considered as an upper limit.

Finally, in order to test the developed analytical method on a wafer contaminated homogeneously, two wafers were intentionally contaminated simultaneously by a gas stream mixture of DEP, TCEP and TCPP and then analyzed by WOS/ATD–GC–MS and ToF–SIMS technique. This experiment showed that a fraction of the contamination remain on wafers after WOS desorption and the recovery yields were calculated ranging between 69% and 92%. These values can be used as a correction factor to the measured amounts by WOS/ATD–GC–MS to calculate the total contamination.

Acknowledgment

The authors gratefully acknowledge the financial support by the Integrated Project “Contamination Métallique et Performances des Composants” (COMET). We also thank the BIOPHY research for the performed analysis of wafers surface organic contamination by ToF–SIMS.

References

- [1] K.J. Budde, W.J. Holzapfel, M.M. Beyer, *J. Electrochem. Soc.* 142 (3) (1995) 888–897.
- [2] A.J. Muller, L.A. Psota-Kelty, H.W. Krautter, J.D. Sinclair, *Solid State Technol.* (1994) 61–72.
- [3] T.Q. Nguyen, H. Fontaine, T. Borde, V. Jacob, *Microelectron. Eng.* 105 (2013) 124–129.
- [4] T. Staaf, C. Ostman, *J. Environ. Monit.* 7 (2005) 883–887.
- [5] A. Sjödin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, A. Bergman, C. Ostman, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 448–454.
- [6] M. Garcia, I. Rodriguez, R. Cela, *Anal. Chim. Acta* 590 (2007) 17–25.
- [7] O.B. Jonsson, U.L. Nilsson, *Anal. Bioanal. Chem.* 377 (2003) 182–188.
- [8] H. Carlsson, U. Nilsson, G. Becker, C. Ostman, *Environ. Sci. Technol.* 31 (1997) 2931–2936.
- [9] H. Carlsson, U. Nilsson, C. Ostman, *Environ. Sci. Technol.* 34 (2000) 3885–3889.
- [10] C.J. Salim, H. Liu, J.F. Kennedy, *Carbohydr. Polym.* 81 (3) (2010) 640–644.
- [11] A. Marklund, B. Andersson, P. Haglund, *Chemosphere* 53 (9) (2003) 1137–1146.
- [12] Y. Kang, W. Den, H. Bai, F.-H. Ko, *J. Chromatogr. A* 1070 (2005) 137–145.
- [13] M. Tamaoki, K. Nishiki, A. Shimazaki, Y. Sasaki, S. Yanagi, The effect of airborne contaminants in the cleanroom for ULSI manufacturing process, in: *Proceedings of the Advanced Semiconductor Manufacturing Conference and Workshop*, 1995, pp. 322–326.
- [14] W. Den, H. Bai, Y. Kang, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) G149–G159.
- [15] J. Lebens, W. McColgin, J. Russell, *J. Electrochem. Soc.* 143 (9) (1996) 2906–2909.
- [16] S. Tlili, N. Hayeck, S. Gligorovski, H. Wortham, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14665–14672.
- [17] L.I. Nieto-Gligorovski, S. Gligorovski, S. Tlili, X. Fu, B. Temime-Roussel, H. Wortham, *J. Electrochem. Soc.* 156 (4) (2009) H290–H297.
- [18] H. Habuka, M. Shimada, K. Okuyama, *J. Electrochem. Soc.* 147 (6) (2000) 2319–2323.
- [19] U.P. Agency, *Compendium Method TO-17*, Center for Environmental Research Information Office of Research and Development, Cincinnati, 1999.
- [20] ASTM, *Standard test methods for analyzing organic contaminants on silicon wafer surfaces by thermal desorption gas chromatography*, 1999.
- [21] SEMI, *Test method for the assessment of outgassing organic contamination from minienvironments using gas chromatography mass spectroscopy*, 2001.
- [22] S. Tlili, L.I. Nieto-Gligorovski, B. Temime-Roussel, S. Gligorovski, H. Wortham, *J. Electrochem. Soc.* 157 (5) (2010) P43–P48.
- [23] S. Tlili, E. Gomez Alvarez, S. Gligorovski, H. Wortham, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 239–247.

4.3 Présentation du système de génération des COSVs et du banc de contamination des wafers

Afin de disposer de wafers étalons simulant une contamination en salle blanche issue d'un équilibre entre l'air de la salle et la surface du wafer, des tranches de silicium ont été volontairement contaminées par un flux de gaz contenant les contaminants d'intérêt. Dans cet objectif, des wafers propres ont été placés dans un FOUP connecté à un système de génération en continu d'un flux de gaz contenant des concentrations connues et contrôlées des trois composés organiques semi-volatils. Un schéma d'ensemble de ce dispositif est représenté sur la Figure 16. Ce système repose sur le principe de la perméation qui par volatilisation d'un solide ou d'un liquide pur charge en continu un flux de gaz inerte dont le débit est constant (Barratt, 1981 ; Temime *et al.*, 2002).

Ce système a été choisi pour notre étude car après stabilisation, il permet la production d'un flux gazeux de contamination connue et stable sur de longues périodes (plusieurs semaines). En raison de sa stabilité ce générateur de gaz étalon facilite la réalisation de tests dans des conditions expérimentales identiques. D'autre part, la génération étant continue dans le temps, les pertes par adsorption sur les parois du système n'auront plus d'influence dès lors qu'un équilibre se sera établi entre le flux de gaz et les parois. Suivant les molécules considérées, l'obtention de cet équilibre peut prendre de quelques heures à quelques jours.

Schématiquement, le générateur de gaz étalon est constitué d'une chambre de perméation qui est une enceinte d'un volume de 320 mL dans laquelle trois tubes en verre contenant quelques milligrammes des trois composés d'intérêt sont placés. Les tubes contenant les organophosphorés sont fermés par des membranes poreuses (PTFE MITEXTM, Millipore, 10 µm). Par perméation à travers la membrane, les gaz produits dans les tubes en verre sont transférés vers la chambre de perméation balayée par le flux gazeux.

Le diéthylphtalate (DEP) a une pression de vapeur saturante très différente de celles du TCEP et du TCPP. Ainsi, pour le générer en phase gazeuse à des concentrations du même ordre de grandeur que pour les deux organophosphorés, il a été fait appel au principe de diffusion. Cette méthode a été utilisée par de nombreux auteurs pour générer des gaz étalons tels que des sesquiterpènes, des alcanes, des hydrocarbures halogénés, des BTEX (Benzène, Toluène, Ethylbenzène, Xylène) ainsi que des halogènes (Gautrois

et al., 1999 ; Possanzini *et al.*, 2000 ; Helmig *et al.*, 2003 ; Huang *et al.*, 2010). Cette méthode consiste à remplacer la membrane en téflon utilisée pour la perméation par un septum en téflon traversé par un capillaire en verre, en acier inoxydable ou en silice désactivée (Huang et hoffmann, 2010). Après volatilisation de la molécule d'intérêt dans le tube en verre, cette dernière migre par diffusion au travers du capillaire pour atteindre la chambre de perméation.

Afin d'obtenir les concentrations représentatives des atmosphères des salles blanches pour les trois molécules d'intérêt, l'ensemble du dispositif de génération est placé dans un four chauffé à 60 °C.

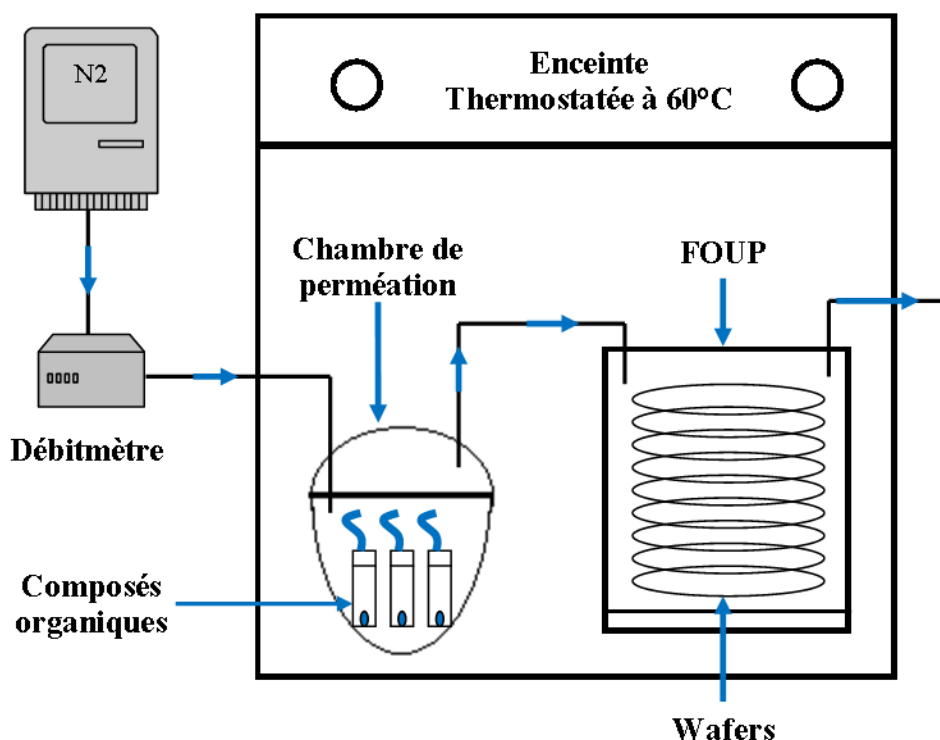


Figure 16 : Système de contamination des wafers par des composés organiques semi-volatils

Le flux d'azote de 100 mL min^{-1} contrôlé par un régulateur de débit massique ($\pm 1 \%$ pleine échelle, pour une gamme de 100 à 500 mL min^{-1}) et qui balaye la chambre de perméation se charge en COSVs lors de son passage dans la chambre de perméation. Les vitesses de diffusion et de perméation sont très sensibles aux variations de températures. Ainsi, pour garantir la stabilité des concentrations de trois gaz étalons, il est indispensable de parfaitement maîtriser la température du four. Afin de s'assurer de la

stabilité des concentrations en COSVs en sortie de générateur, une mesure en continu peut être réalisée à l'aide d'un HS-PTR-quad-MS (*High Sensitivity – Proton Transfer Reaction – quadrupole Mass Spectrometry*). Le principe de fonctionnement de cet appareil ainsi que le détail du calcul de la concentration seront détaillés dans la partie 4.3.2.

Pour contaminer artificiellement des wafers, un FOUP contenant des wafers propres est connecté au générateur de COSVs étalons. L'expérience montre que pour les composés étudiés un temps de stabilisation d'une semaine est nécessaire après connexion du FOUP. Ce temps correspond aux cinétiques d'adsorption/désorption des COSVs sur les wafers mais aussi sur l'ensemble des surfaces du FOUP.

Les trois composés d'intérêt sont des agents plastifiants ou des retardateurs de flammes. Ils sont donc potentiellement présents dans le FOUP utilisé comme chambre d'exposition. Les concentrations en phase gazeuse auxquelles des wafers sont exposés correspondent donc à la somme du bruit de fond du FOUP et du flux de gaz étalon issu du générateur. Le niveau du bruit de fond dans nos conditions de travail (60 °C) a été quantifié en balayant le FOUP avec un flux d'azote pur de 100 mL min⁻¹ et en le couplant à un HS-PTR-quad-MS en sortie de FOUP. Les concentrations mesurées pour les trois composés sont représentées sur la Figure 17 et sont comparées aux concentrations en sortie du générateur. Pour le TCEP et le TCPP le blanc ne représente respectivement que 2 % et 1 % des concentrations générées. L'erreur induite par ce bruit de fond est donc négligeable. Par contre, pour le DEP le bruit de fond représente 16 % de la concentration générée. Toutefois, la prise en compte de ce bruit de fond additionnel est délicate car il décroît lentement au cours du temps au fur et à mesure du dégazage du FOUP. Cet excédent de DEP pourrait expliquer les rendements expérimentaux de DEP (121 %) obtenus en comparant la quantité théorique de DEP adsorbée sur les wafers calculée à partir des concentrations générées et la quantité obtenue par analyse WOS/ATD-GC-MS (Cf. Tableau 4 de l'article).

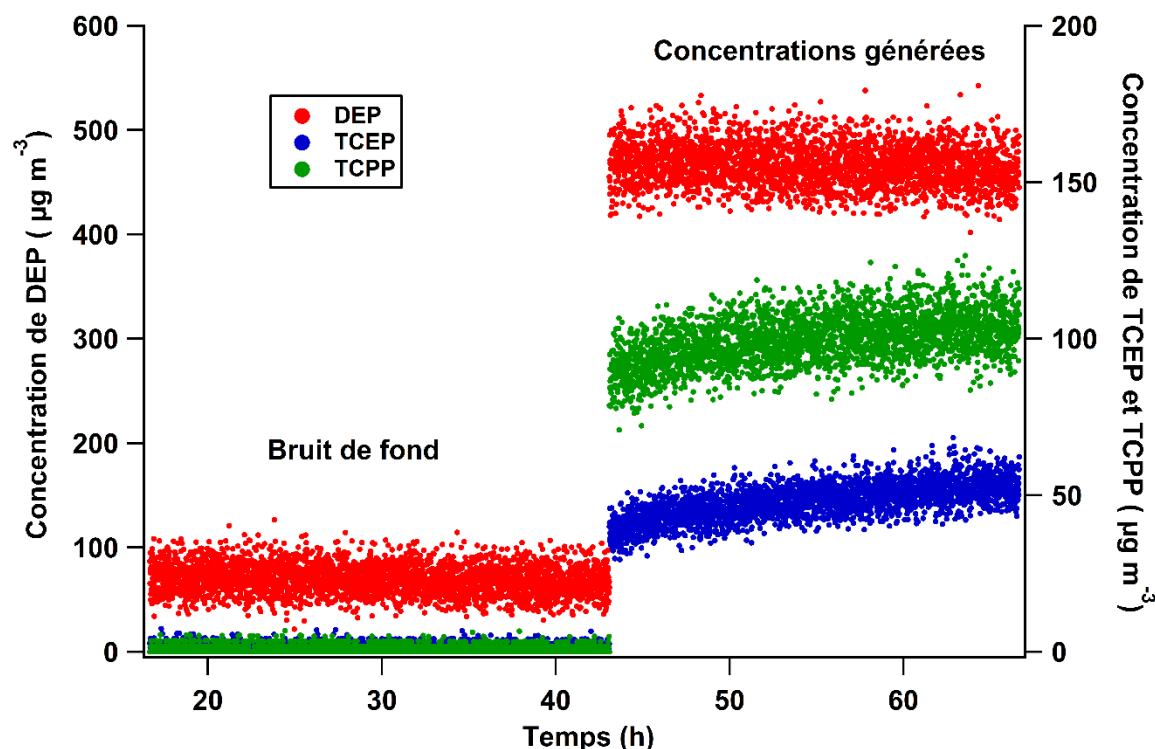


Figure 17 : Niveau du bruit de fond pour le DEP, le TCEP et le TCPP dans le FOUP comparé aux concentrations générées par perméation.

4.3.1 Homogénéité de la contamination à l'intérieur du FOUP

Le FOUP d'exposition permet de contaminer simultanément jusqu'à 25 wafers. Toutefois, leur position par rapport à l'entrée du flux de COSVs gazeux dans le FOUP étant différente, il a été nécessaire de vérifier l'homogénéité de la contamination. Elle a été vérifiée en analysant par WOS/ATD-GC-MS la contamination présente sur trois wafers placés à différents endroits dans le FOUP. Afin d'éviter toute modification de l'équilibre gaz-solide sur les wafers, le temps écoulé entre l'ouverture du FOUP et le lancement de l'analyse du wafer était inférieur à deux minutes.

Les masses des trois composés DEP, TCEP et TCPP mesurées sur les trois positions sont présentées par la Figure 18. Les expérimentations ont été répétées deux fois pour chaque position et les coefficients de variation obtenus par les différentes positions analysées sont de 4 % pour le DEP et le TCPP et 10 % pour le TCEP. Ces coefficients sont inférieurs ou égaux aux coefficients de variation de la méthode d'analyse (10 % pour le DEP et le TCEP et 8 % pour le TCPP) et nous pouvons donc conclure que toutes les positions dans le FOUP sont équivalentes en termes de contamination.

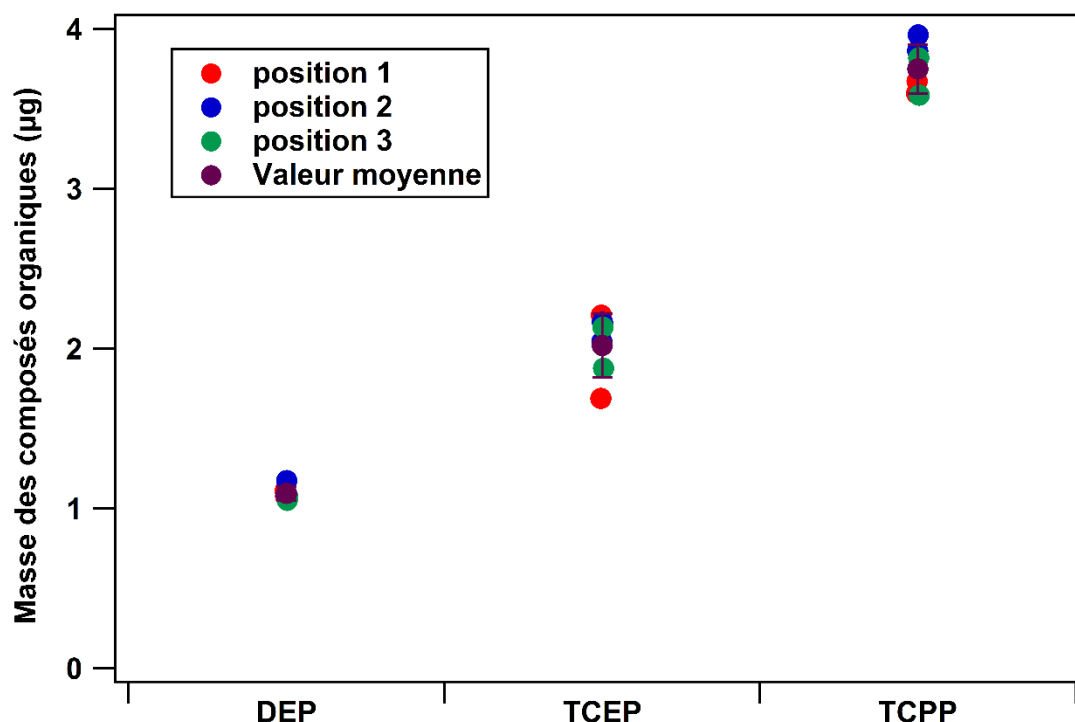


Figure 18 : Masses de DEP, TCEP et TCPP obtenues pour des wafers placés à différentes positions dans le FOUP de contamination. L'incertitude reportée sur la moyenne des quatre expériences correspond à deux fois l'écart-type des mesures.

4.3.2 Principe de la réaction de transfert de proton et HS-PTR-MS

Le HS-PTR-MS permet la détection et la quantification en temps réel d'une large variété de composés organiques gazeux (Blake *et al.*, 2009 ; Schwarz *et al.*, 2009 ; Ambrose *et al.*, 2010). La description détaillée de ce système a fait l'objet de plusieurs publications (Lindinger *et al.*, 1998 ; de Gouw et warneke, 2007), il ne sera donc que rapidement décrit ici.

Les PTR-MS sont formés de trois parties essentielles (Figure 19) :

- Une source d'ionisation permettant la formation des ions H_3O^+ (ions primaires) à partir de vapeur d'eau.
- Une chambre de réaction appelée *drift tube* où règne un vide de l'ordre de 2 mbar et où s'effectue la réaction de transfert des protons vers les composés organiques volatils d'intérêt.

- Un analyseur de masse qui est dans notre cas un quadripôle permettant l'analyse des ions produits dans le *drift tube* en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

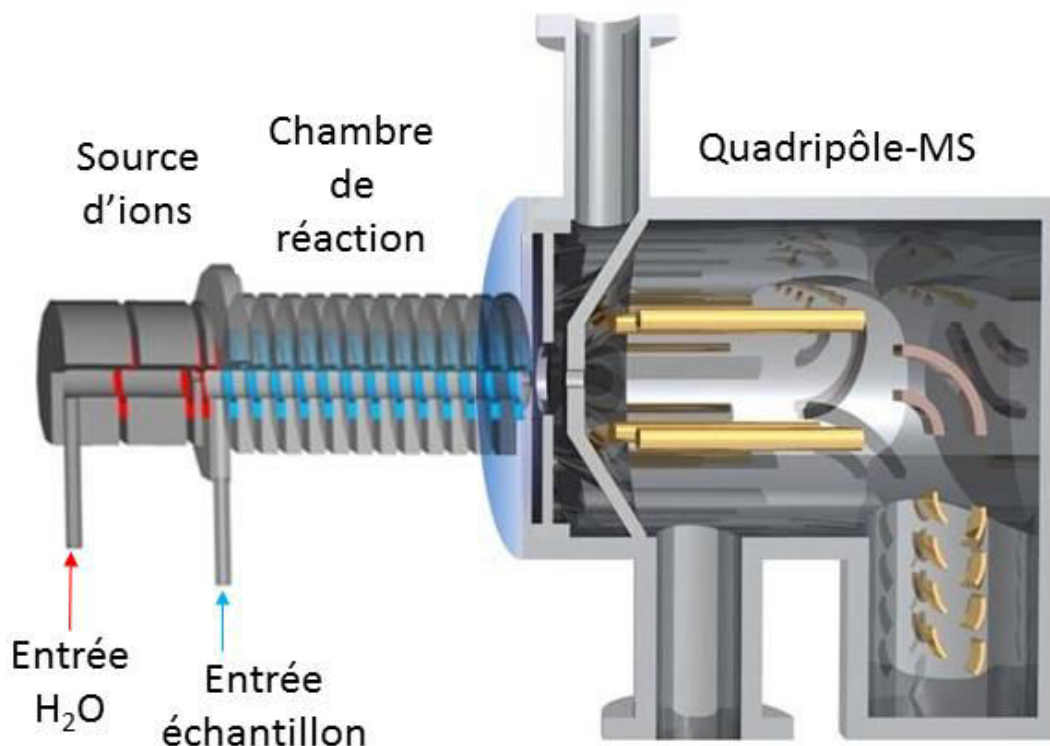
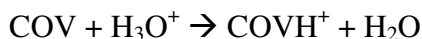


Figure 19 : Schéma du principe des différentes parties formant le HS-PTR-MS

Dans la source d'ions, les ions H_3O^+ sont produits en forte concentration par une cathode creuse à décharge à partir d'eau ultra-pure. Les ions formés sont injectés dans la chambre de réaction où ils réagissent avec les espèces gazeuses présentes dans cette chambre dès lors que leur affinité protonique est supérieure à celle de l'eau ($691,0 \text{ kJ mol}^{-1}$) (Hunter et Ilias, 1998) selon la réaction suivante :



Réaction 2

Cette ionisation par transfert de proton est une ionisation douce permettant une faible fragmentation des composés analysés (Lindinger *et al.*, 1998) qui sont généralement identifiés à partir de leurs ions pseudo-moléculaires. Les constituants majeurs de l'air ayant de faibles affinités protoniques (N_2 : $493,8 \text{ kJ mol}^{-1}$, CO_2 : $540,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, O_2 : $421,0 \text{ kJ mol}^{-1}$ et O_3 : $625,5 \text{ kJ mol}^{-1}$), subissent des collisions non réactives et se comportent alors comme des gaz tampons. Les ions COVH^+ formés sont séparés par un

quadripôle selon leur rapport m/z et quantifiés à l'aide d'un multiplicateur d'électrons qui amplifie le signal.

En raison des grandes concentrations de H_3O^+ injectées dans le drift tube, la réaction de protonation est fortement déplacée vers la droite ce qui permet d'obtenir de bons rendements d'ionisation et fait du HS-PTR-MS un instrument extrêmement sensible. Ses limites de détections sont de l'ordre de quelques dizaines de pptv (*parts per trillion by volume*) (Warneke *et al.*, 2001 ; de Gouw et warneke, 2007) avec un domaine de linéarité allant de 5 pptv à 10 ppmv (*parts per million by volume*). Le point limitant de cet instrument est sa résolution en masse puisque le détecteur a une résolution unitaire qui ne donne pas accès aux masses exactes des ions. Toutefois, dans le cadre de cette thèse le HS-PTR-MS est uniquement couplé à des dispositifs de laboratoire contenant un nombre limité d'espèces.

La quantification peut être faite sans étalonnage préalable de l'analyseur. En effet, les concentrations en ions H_3O^+ sont mesurées en continu et le temps de séjour des analytes dans la chambre de réaction est parfaitement connu, la connaissance de la constante de protonation de la molécule d'intérêt permet donc de remonter aux concentrations de l'analyte (Lindinger *et al.*, 1998 ; Cappellin *et al.*, 2012).

Les constantes cinétiques de protonation du DEP, TCEP et TCPP ne sont pas disponibles dans la littérature. Elles sont donc calculées en utilisant le logiciel « *Collision rate calculator* » fourni par le fabricant du PTR-MS (Ionicon). Ce calcul basé sur la théorie proposée par Su et Chesnavich (Su, et Chesnavich, 1982) nécessite la détermination de la polarisabilité de la molécule et de son moment dipolaire. Ces deux paramètres ont été calculés en utilisant le logiciel ACD/Chemsketch v.12.0.1 pour la polarisabilité et le logiciel HYPERCHEM pour le calcul du moment dipolaire. Les constantes de réactions obtenues pour les trois composés étudiés sont : $3,676 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour le DEP ; $2,663 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour le TCEP et $3,016 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ pour le TCPP.

Deux modes de mesure sont possibles avec le HS-PTR-MS. Le premier mode "*scan*" permet de balayer tous les ions compris entre deux rapports m/z fixés par l'utilisateur. Le deuxième mode "*MID*" (*Multiple Ion Detection*) permet de sélectionner jusqu'à 64 ions et de les suivre en continu. La fréquence de mesure de chacun des ions est alors plus grande qu'en mode "*scan*". Dans le cadre de cette étude, le balayage en masse a été utilisé dans un premier temps afin de déterminer les spectres de fragmentation des trois

composés étudiés puis, une fois que les ions spécifiques de nos molécules ont été identifiés nous avons travaillé en MID.

La fragmentation des molécules dans la chambre de réaction est influencée par le rapport E/N exprimé en Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$), où E est le champ électrique (V cm^{-1}) et N le nombre de molécules dans la chambre de réaction (cm^{-3}). Ce rapport dépend de la tension appliquée sur cette chambre, de sa température ainsi que de sa pression. Il a été montré que des rapports E/N élevés favorisent la fragmentation des molécules. A l'inverse, des rapports trop faibles favorisent la formation de clusters d'eau qui peuvent réagir avec les COV pour donner de nouveaux ions et induire ainsi une sous-estimation des composés d'intérêt. Les conditions analytiques appliquées dans cette étude ont été une pression de 2,2 mbar dans la chambre de réaction et un rapport E/N de 130 Td, soit une tension de 500 V.

D'après la réaction de protonation, l'équation cinétique suivante peut être tirée :

$$[COVH^+] = [H_3O^+] (1 - e^{-k[COV]t}) \cong [H_3O^+] [COV]kt \quad \text{Équation 1}$$

Ainsi la concentration du COV se calcule par l'équation suivante :

$$[COV] = \frac{1}{kt} \cdot \frac{[COVH^+]}{[H_3O^+]} \quad \text{Équation 2}$$

avec $[COV]$ la concentration en COV dans l'atmosphère étudiée, $[H_3O^+]$ et $[COVH^+]$ les concentrations des ions H_3O^+ et $COVH^+$ respectivement (coups s^{-1}), k constante de la réaction de protonation ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$), t le temps de séjour moyen des COVs dans la chambre de réaction (s). Ce temps est défini par le rapport entre la longueur de la chambre de réaction et la vitesse des ions la traversant. Cette dernière est fonction de la mobilité des ions et du champ électrique appliqué dans la chambre de réaction. En tenant compte de tous les facteurs qui permettent de calculer le temps de séjour, la concentration d'un COV en ppbv (partie par billion volumique) peut être déterminée à partir de l'équation suivante :

$$[COV] = 1,65 \times 10^{-11} \times \frac{U_{drift} \times T^2}{k \times p^2} \times \frac{i[COVH^+]}{i[H_3O^+]} \quad \text{Équation 3}$$

où U_{drift} est la tension (V) appliquée à la chambre de réaction, T et p sont la température (K) et la pression (mbar) de la chambre de réaction, $i[COVH^+]$ et $i[H_3O^+]$ les intensités (coups s^{-1}) corrigées par l'efficacité de transmission de l'ion pseudo-moléculaire du COV

mesuré et des ions H_3O^+ . La transmission est définie par le rapport entre le nombre d'ions arrivant au détecteur et le nombre d'ions à l'entrée de l'analyseur (Müller *et al.*, 2014), l'efficacité de détection d'un ion ayant un rapport m/z déterminé sera plus ou moins efficace suivant le type d'analyseur utilisé. Cette efficacité est déterminée par l'utilisation d'un mélange de gaz standard (TO-14A, Restek Corporation, Bellefonte, USA, mélange de composés aromatiques dans de l'azote à une concentration de 100 ± 10 ppbv). En calculant l'efficacité de détection des composés constituant ce mélange, une équation peut être tirée permettant d'avoir la transmission des ions correspondants aux COVs mesurés.

D'après l'Équation 3 la concentration d'un COV est proportionnelle à l'intensité de son ion pseudo-moléculaire mesurée par le PTR-MS. Afin de pouvoir calculer la concentration, un étalonnage externe permettant d'établir une relation linéaire entre l'intensité de l'ion pseudo-moléculaire et la concentration du COV est en général appliqué en utilisant un gaz standard. En absence de gaz standards pour les composés recherchés, ce qui est notre cas, la quantification peut se faire par application de l'Équation 3 en utilisant une valeur théorique de la constante de protonation. Il est alors important de vérifier que l'ion COVH^+ représente la totalité du COV. Malgré la douceur de ce type d'ionisation, le transfert de proton confère une énergie à l'ion formé ce qui induit sa fragmentation. Cette fragmentation donnera des fragments dont certains pourront être spécifiques au composé étudié. L'identification et la quantification d'un composé par PTR-MS, se fera sur un ion spécifique pour éviter toute interférence avec un autre composé. Par suite, pour un calcul théorique de la concentration, il est important de connaître l'abondance relative de l'ion spécifique par rapport à l'ensemble des fragments formés à partir du composé étudié afin d'en tenir compte dans le calcul de la concentration. Dans ce but, chacun des trois composés ciblés par ce travail a été généré seul et mesuré par PTR-MS afin de disposer de son spectre de fragmentation. La Figure 20 présente les spectres du DEP, du TCEP et du TCPP obtenus pour un rapport E/N de 130 Td. Les intensités des ions sont normalisées par rapport à la transmission de chaque ion de la chambre de réaction vers le détecteur et par rapport à l'intensité de l'ion primaire H_3O^+ . Les ions spécifiques choisis pour chaque composé sont les ions pseudo-moléculaires soit les masses 223, 285 et 327 respectivement pour le DEP, le TCEP et le TCPP. Ils représentent 14 % des intensités totales du DEP, 40 % du TCEP et 35 % du TCPP.

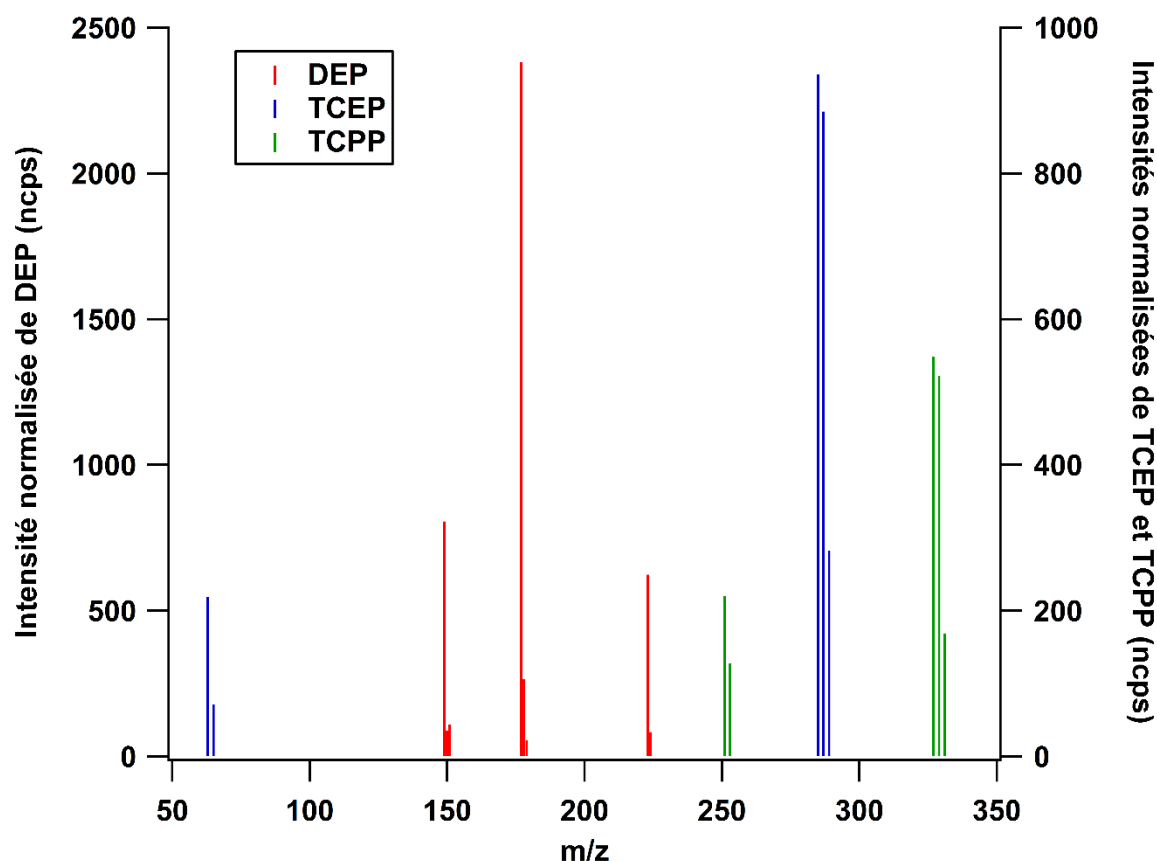


Figure 20 : Spectres de masse du DEP, TCEP et TCPP en ionisation par transfert de proton ($E/N = 130$ Td).

L'application de l'Équation 3 utilisant les constantes de protonation calculées a permis de déterminer les concentrations de DEP, TCEP et TCPP générées en sortie de la cellule de génération. Ces concentrations ont été comparées à des prélèvements sur tubes Tenax TA suivis d'une analyse par ATD-GC-MS. Les concentrations des trois composés trouvées par les deux méthodes analytiques sont présentées dans le Tableau 2. L'écart (en %) entre les deux méthodes d'analyse a été déterminé à l'aide de l'équation suivante :

$$Ecart - relatif = 100 * \frac{C_{ATD-GC-MS} - C_{HS-PTR-MS}}{C_{ATD-GC-MS}} \quad \text{Équation 4}$$

avec $C_{ATD-GC-MS}$ la concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtenue par ATD-GC-MS et $C_{HS-PTR-MS}$ la concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) obtenue par HS-PTR-MS.

Tableau 2 : Concentrations obtenues par ATD-GC-MS et HS-PTR-MS des trois composés en sortie du système de génération

Composés organiques	Concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$) $\pm$ CV (%)		Ecart-relatif (%)
	ATD-GC-MS	HS-PTR-MS	
DEP	$1,49 \pm 8^a$	$1,55 \pm 23^b$	4
TCEP	$0,71 \pm 10^a$	$0,62 \pm 23^b$	13
TCPP	$1,1 \pm 12^a$	$0,76 \pm 23^b$	31

^a : Le coefficient de variation de l'ATD-GC-MS est obtenu sur la base de trois répétitions du prélèvement.

^b : Le coefficient de variation du HS-PTR-MS est obtenu à partir de l'erreur faite sur l'évaluation de la transmission des ions et de l'erreur faite sur l'estimation de la constante de protonation.

Les écarts-relatifs entre les deux méthodes pour le DEP et le TCEP sont excellents compte tenu des coefficients de variation propre à chacune des deux méthodes. Pour le TCPP, les résultats sont légèrement discordants. Ils peuvent s'expliquer par la faible volatilité de ce composé comparé aux deux autres ce qui pourrait induire des pertes de composé par adsorption sur les parois du capillaire d'introduction des échantillons dans le PTR-MS.

Ce travail de comparaison entre les analyseurs et de validation du HS-PTR-MS nous permet donc de déterminer les concentrations en phase gazeuse (C_g en $\mu\text{g m}^{-3}$) des trois COSVs par l'intermédiaire du HS-PTR-MS. Les concentrations surfaciques (C_s en $\mu\text{g m}^{-2}$) théoriques sur les wafers peuvent alors être calculées par l'Équation 5

$$C_s(t) = C_g \left(\frac{k_{ads}}{k_{des}} \right) [1 - e^{-k_{des}t}] \quad \text{Équation 5}$$

avec k_{ads} (m min^{-1}) la constante d'adsorption du composé sur la surface du wafer, k_{des} (min^{-1}) la constante de désorption du composé de la surface du wafer. L'application de cette équation pour le calcul des concentrations surfaciques ainsi que les valeurs des constantes d'adsorption et de désorption sont détaillées dans l'article de l'Annexe II.

4.4 Conclusion

Le travail présenté dans ce chapitre nous a permis d'optimiser et de valider une méthode analytique pour l'identification et la quantification des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface de wafers. De plus, le calcul théorique des concentrations de trois composés (DEP, TCEP et TCPP) générés par un système de perméation en

utilisant le HS-PTR-MS a été validé en comparant ces concentrations avec celles obtenues par des prélèvements sur tube Tenax TA et couplés à une analyse par ATD-GC-MS. La production de wafers étalons présentée dans ce chapitre a permis l'utilisation de deux wafers pour comparer deux méthodes analytiques différentes par WOS/ATD-GC-MS et ToF-SIMS.

Chapitre 5 Analyse des composés organiques semi-volatils adsorbés à la surface des wafers par la source DART

5.1 Introduction

L'effet de la présence de composés organiques semi-volatils, tel que les dopants contenant du phosphore, a été détaillé dans la section 2.2.3.4. Afin d'éviter la perte d'un grand nombre de composants électroniques suite à une contamination organique sur des wafers, une méthode rapide d'analyse des surfaces a été développée. Dans ce but, une procédure utilisant une source DART (*Direct Analysis in Real Time*), couplée à un spectromètre de masse à temps de vol (*Time of Flight – Mass Spectrometry*), a été validée. Avec cette source d'ionisation, le gain de temps lors de l'analyse est considérable puisqu'elle ne requiert ni extraction ni analyse chromatographique.

La source DART a été brevetée en 2005 par Cody *et al.* (2005a) et les premières applications sur des pesticides, des explosifs, des produits pharmaceutiques, des peptides et des oligosaccharides datent de la même année (Cody *et al.*, 2005a ; Cody *et al.*, 2005b). L'invention de cette source est parfois considérée comme l'événement le plus important en spectrométrie de masse depuis l'invention des sources électrospray et MALDI (*Matrix Assisted Laser Desorption Ionisation*) (Sparkman, 2005). Cette nouvelle technique est utilisée pour ioniser des composés présents en phase gazeuse ou adsorbés à la surface d'un support solide (Sparkman, 2005). Elle consiste en la formation d'atomes ou de molécules métastables par décharge à effet couronne dans un flux de gaz inerte (hélium, argon ou azote). Ce gaz chauffé entre 50°C et 500°C est dirigé vers la surface à analyser afin de désorber puis d'ioniser les espèces organiques présentes à la surface (Chernestova *et al.*, 2011a). Les ions obtenus sont analysés par spectrométrie de masse (Cody *et al.*, 2005b). Les détails de cette source ainsi que son principe de fonctionnement seront développés dans la section 5.2.

Comme l'ionisation chimique à pression atmosphérique (APCI), l'ionisation par électrospray (ESI) et l'ionisation laser assistée par une matrice (MALDI), la source DART fait partie des sources d'ionisation à pression atmosphérique. Au même titre que la source MALDI, elle présente l'avantage de ne nécessiter aucun solvant (Chernestova *et al.*, 2011a) mais s'effectue en milieu ouvert puisqu'il n'est pas nécessaire de protéger

l'opérateur des hautes températures, des potentiels électriques, ou des rayonnements ultraviolets ou laser (Cody *et al.*, 2005a). Elle permet un criblage rapide de composés présents à la surface sans nécessiter de contact ni de préparation de l'échantillon (Chernestova *et al.*, 2011a). Différentes surfaces telles que la peau humaine, des pièces de monnaie, des cartes d'embarquement, des vêtements, des fruits et des végétaux etc. ont déjà été étudiées avec cette source afin d'analyser des espèces semi-volatiles telles que des pesticides, des explosifs, des composés toxiques, de la drogue... (Cody *et al.*, 2005a).

Plusieurs sources d'ionisation telles que le bombardement d'atomes métastables (MAB), l'ionisation penning à pression atmosphérique (APPeI) et l'échantillonnage atmosphérique par ionisation à décharge lumineuse (ASGDI) utilisent des atomes ou des molécules dans un état électronique excité. Toutefois, ces sources peuvent induire la perte d'analytes lors de la désorption de ces derniers et de leur introduction dans une zone sous vide comme dans le cas de l'ASGDI. Par ailleurs, une dégradation de l'échantillon peut avoir lieu avec les sources ASGDI et APPeI en raison de son exposition directe à la décharge électrique (Cody *et al.*, 2005b). De la même façon, les échantillons gazeux analysés par Photoionisation à Pression Atmosphérique (APPI) pourront être dégradés par les radiations UV alors que ceux analysés par APMALDI (*Atmospheric Pressure Matrix Assisted Laser Desorption Ionization*) seront dilués dans une matrice absorbante dans l'UV. Enfin, la source DESI (*Desorption Electrospray Ionization*) permet la formation d'ions à partir d'une surface exposée à un solvant électropulvérisé et transporté par un gaz à haute vitesse. A contrario, la source DART expose l'échantillon à un flux de gaz métastable sans utilisation de solvant électropulvérisé ni exposition de l'échantillon à des rayonnements UV ou à des décharges électriques (Cody *et al.*, 2005b). Comparée à ces méthodes conventionnelles d'ionisation, la source DART permet l'analyse de composés de faibles masses moléculaires adsorbés ou déposés sur une surface solide ou contenus dans une solution. L'ionisation est obtenue par un flux de gaz métastable et l'analyse ne nécessite ni préparation de l'échantillon ni la séparation chromatographique des composés contenus dans l'échantillon (Chernestova, *et al.*, 2011a).

5.2 Principe de la source DART

La Figure 21 présente un schéma en trois dimensions de la source DART SVP A utilisée dans cette étude ainsi que du spectromètre de masse auquel elle est couplée (Synapt G2). Ce schéma fait apparaître les états du gaz dans le corps de la source d'ions.

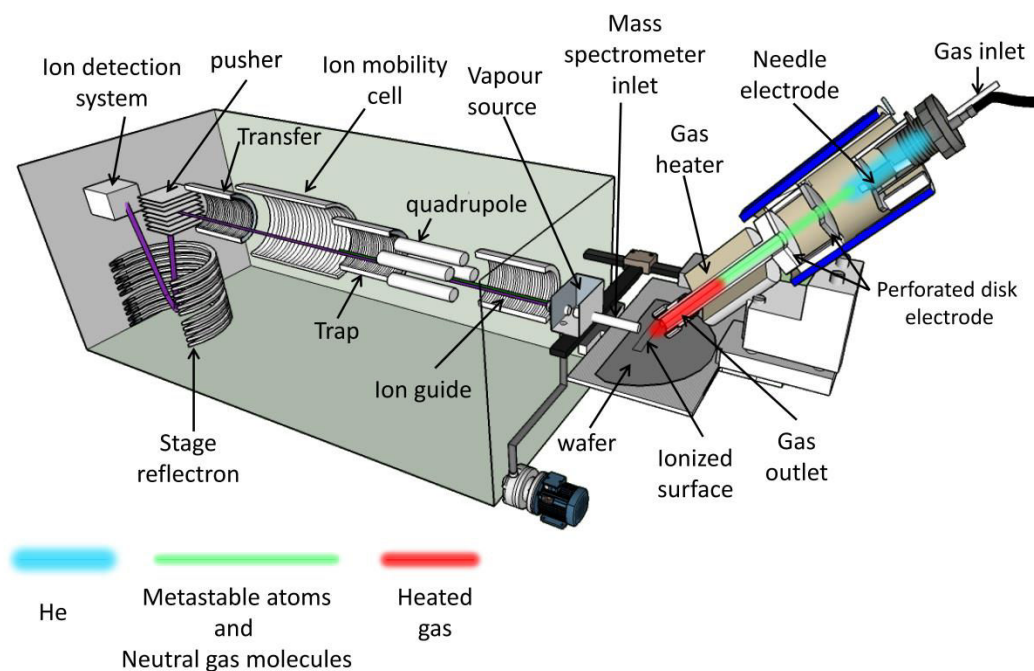


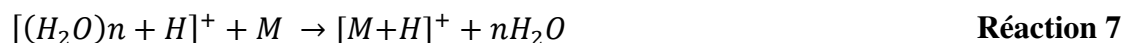
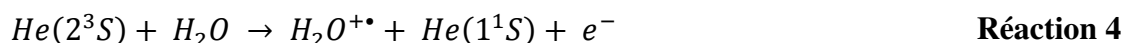
Figure 21 : Schéma de principe de la source DART-SVP A couplée au spectromètre de masse Synapt G2.

Un flux de gaz passe à proximité d'une pointe corona (tension de quelques kilovolts) où des ions, des électrons ainsi que des molécules ou atomes métastables sont formés (Chernestova *et al.*, 2011a). La majorité des éléments chargés est ensuite éliminée par les électrodes de la source laissant un flux de gaz métastable sortir de la source. Avant de sortir de la source, le flux de gaz est chauffé afin de permettre une désorption thermique des molécules. Le flux de gaz sortant de la source est dirigé vers l'échantillon qui est placé à proximité immédiate de la sortie de la source DART et de l'entrée du spectromètre de masse. Plusieurs mécanismes d'ionisation peuvent avoir lieu suivant le type de gaz vecteur utilisé, la concentration de l'analyte et la polarité des ions (Cody *et al.*, 2005b ; Cody *et al.*, 2005a).

L'azote et le néon produisent principalement des états excités de faibles énergies. Par conséquent les énergies d'ionisation seront faibles et seuls les composés ayant un potentiel d'ionisation inférieur ou égal à l'énergie de l'état excité vibrationnel de ces gaz seront ionisés. Les composés subiront alors une ionisation de type Penning, c'est-à-dire une réaction entre un atome métastable N^* et la molécule d'intérêt (M). Selon la Réaction 3, les produits de cette réaction seront le cation moléculaire radicalaire du composé d'intérêt ($M^{+\bullet}$), l'atome d'ionisation dans son état fondamental (N) ainsi qu'un électron (e^-) (Cody *et al.*, 2005a).



Dans l'état excité 2^3S , l'hélium a une énergie de 19,8 eV suffisante pour réagir efficacement avec l'eau présente dans l'atmosphère pour former des ions hydroniums et des clusters d'eau qui eux-mêmes peuvent induire des réactions de transfert de proton vers l'analyte (M) selon le mécanisme ci-dessous (Cody *et al.*, 2005a) :



La réaction de l'hélium avec l'eau suivant la Réaction 4 est extrêmement efficace ce qui assure l'indépendance de la performance de la source DART vis-à-vis de l'humidité de l'air (Cody *et al.*, 2005a). La réaction de transfert de proton suivant la Réaction 7 se produit lorsque la molécule (M) a une affinité protonique supérieure à celle du cluster de l'eau. Si cette différence d'affinité est grande, une fragmentation de l'ion $M+H^+$ pourra être observée (Cody, 2009).

5.3 Paramètres affectant les spectres obtenus par la source DART

En ionisation positive et compte tenu de la douceur de l'ionisation, la source DART produit des spectres peu chargés. Ce point est particulièrement important dans la mesure où une séparation chromatographique est incompatible avec l'utilisation d'une source DART. Tous les ions formés par l'ionisation de toutes les molécules désorbées de la

surface d'intérêt seront donc simultanément introduits dans le spectromètre de masse. Les principaux ions produits sont l'ion moléculaire M^{+} et/ou l'ion pseudo-moléculaire $[M+H]^{+}$ (Cody *et al.*, 2005a). Ces spectres sont influencés par plusieurs facteurs comme la température du gaz vecteur et la tension appliquée au cône d'échantillonnage à l'entrée du spectromètre de masse, la position de l'échantillon, la distance entre la sortie de la source DART et l'entrée du spectromètre de masse.

Puisque l'ionisation des analytes est précédée par leur désorption de la surface, la température du gaz d'ionisation en sortie de la source DART joue un rôle important. Une faible température permet la désorption des composés les plus volatils. On observe toutefois que des molécules ayant une faible pression de vapeur saturante peuvent être analysées. Il a été montré qu'il était possible d'analyser des COSVs avec des températures de chauffage du gaz vecteur de l'ordre de 300 °C (Maleknia *et al.*, 2009). Ceci indique que d'autres phénomènes que la désorption thermique sont impliqués dans le processus (Cody *et al.*, 2005a). Les inventeurs de la source DART (Cody *et al.*, 2005a) supposent que le transfert d'énergie des atomes métastables vers les surfaces facilite la désorption des molécules et leur ionisation. Les très hautes températures ne sont donc pas nécessaires et même ne doivent pas être utilisées car elles peuvent induire une fragmentation des ions moléculaires (Cody, 2009 ; Vaclavik *et al.*, 2009) voire même une pyrolyse (Cody, 2009).

Dans notre étude, les molécules étudiées sont des composés organiques semi-volatils qui nécessitent un chauffage du flux d'hélium pour assurer une désorption efficace. Il est donc important d'optimiser cette température afin de choisir celle qui permet de désorber les molécules sans provoquer de fragmentation excessive et par suite de diminuer l'intensité de l'ion pseudo-moléculaire. Il est important de noter que la température du gaz d'ionisation lors de son contact avec l'échantillon est inférieure à sa température à l'intérieur de la source (Harris *et al.*, 2010). Au niveau de l'échantillon elle dépend en effet de la température du gaz à l'intérieur de la source, du débit de ce gaz ainsi que de la distance entre la sortie de la source et la surface de l'échantillon. Il est donc essentiel d'optimiser ces paramètres puis de les conserver rigoureusement constants d'une analyse à l'autre afin de ne pas induire de biais analytique. Dans notre étude, le débit du gaz a été maintenu constant par l'intermédiaire d'une pression fixée à 5 bars en amont de la source DART et la position de l'échantillon est maintenue fixe par rapport à la sortie de la

source DART et à l'entrée du spectromètre de masse suivant la configuration décrite dans le paragraphe 5.3.1.

En conséquence, toute variation de la température du gaz d'ionisation entrant en contact avec l'échantillon sera exclusivement liée à une variation de la température de chauffage de la source DART. Compte tenu de l'incidence de ce paramètre température sur la qualité de l'analyse, il fera l'objet d'une étude spécifique qui sera présentée dans l'article de la partie 5.5.

Par ailleurs, Cody *et al.* (2005b) ont signalé une augmentation de la fragmentation des ions suite à l'augmentation de la tension appliquée sur le cône d'échantillonnage mais aucune quantification du phénomène n'a été réalisée. D'autres études (Vail *et al.*, 2007 ; Chernestova *et al.*, 2011b) ont montré que les faibles tensions favorisent la détection des ions $[M+H]^+$ et que les tensions élevées induisent un fractionnement des molécules probablement par dissociation induite par collision. La variation de cette tension et le fractionnement qui en résulte, peuvent être utilisés pour l'identification des molécules grâce à l'obtention de spectres de masse plus fournis (Grange *et al.*, 2008). Cette technique a notamment été utilisée pour différencier des isomères (Chernestova *et al.*, 2011a).

Au même titre que la température du flux de gaz, la tension du cône d'échantillonnage se présente comme un paramètre important à optimiser afin de maximiser l'intensité des ions pseudo-moléculaires. Afin d'optimiser ces deux facteurs, un plan d'expérience utilisant la méthodologie de la surface de réponse a été mis en place. Les résultats obtenus par cette méthodologie sont présentés dans l'article de la partie 5.5. Toutefois, le principe de cette méthodologie est détaillé ci-après (Cf. 5.4).

5.3.1 Position optimale de la source DART pour l'analyse des wafers

Une interface "*Vapour source*" (Figure 21) est ajoutée à l'entrée du spectromètre de masse afin de séparer les ions formés du gaz. Un tube en céramique d'une longueur de 132 mm (nommé "*Mass spectrometer inlet*" sur la Figure 21) relie le spectromètre de masse à la zone d'ionisation à proximité immédiate de la surface d'analyse. Le transfert des ions au travers de ce tube est assuré par une pompe à membrane qui maintient un niveau de vide stable aux alentours de 7.10^{-4} mbar (Hajslova *et al.*, 2011). La distance entre la sortie de la source DART et le tube en céramique est de 15 mm. Ce dernier se

trouve ainsi au cœur de la zone de densité maximale des molécules protonées (Cody, 2009). La distance entre la sortie de la source DART et le wafer est réduite à 4 mm afin de favoriser la désorption des composés présents à la surface du wafer et d'augmenter le nombre d'ions pseudo-moléculaires formés (Chernestova *et al.*, 2011a).

Dans cette configuration, la surface analysée est un cercle de 10 mm de diamètre. Par rapport à la surface plane de l'échantillon, la source est positionnée avec un angle de 45° qui oriente les ions vers le tube en céramique. L'échantillon est placé sur des rails motorisés permettant un déplacement vertical et horizontal. Le mouvement vertical permet d'ajuster la distance entre la source DART et le tube en céramique alors que le mouvement horizontal permet un balayage de l'échantillon en l'exposant au flux de gaz chaud de la source DART. Ce balayage permet d'augmenter la surface d'analyse en passant d'un cercle de 10 mm de diamètre pour un échantillon fixe à un rectangle de 10 mm de large et d'une longueur directement dépendante du mouvement horizontal. La Figure 22 montre les traces laissées sur une plaque en plastique par le flux d'hélium chauffé à 500°C . A cette température le plastique fond légèrement ce qui permet de mesurer la largeur de la zone ionisée dans la configuration choisie pour la source DART.

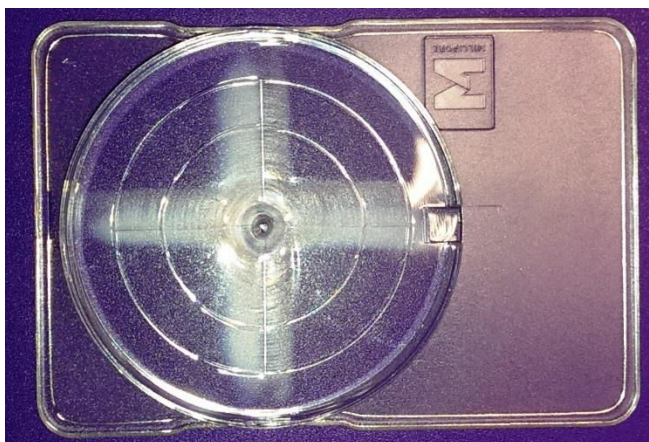


Figure 22 : Traces du flux d'hélium sur une plaque en plastique.

5.4 Méthodologie de la surface de réponse

Vue l'interdépendance entre la température du flux d'hélium et la tension du cône d'échantillonnage, l'optimisation de la méthode analytique sera effectuée en évaluant le comportement du système analytique à l'aide d'une série d'essais permettant de déboucher sur un modèle mathématique simple. Cette série d'essais constitue un plan

d'expériences qui est utilisé afin de confirmer ou d'infirmer une hypothèse (Feinberg, 2004).

Dans ce but, la méthode analytique étudiée sera considérée comme une boîte noire dont on est capable :

- a. De faire varier les paramètres classiquement appelés "facteurs de variation" (dans notre cas la tension du cône d'échantillonnage et la température du flux gazeux) en leur donnant un ou plusieurs niveaux représentatifs des valeurs qu'ils peuvent prendre.
- b. De mesurer une ou plusieurs réponses ($y, z, \dots$) (dans notre cas l'intensité des ions pseudo-moléculaires des molécules tests (TCEP et TCPP))

Pour les essais, les concentrations des composés seront connues et constantes d'un essai à l'autre. La recherche d'une intensité maximale équivaudra donc à la recherche d'une sensibilité maximale.

Afin d'interpréter les réponses obtenues, un modèle mathématique est choisi tout en considérant que la réponse mesurée (y) est une fonction (f) des facteurs de variation contrôlés ($X_1, X_2, \dots, X_p$). Cette fonction tient compte des effets de tous les facteurs de variation sur la réponse. Les facteurs connus mais non contrôlés, les facteurs inconnus et non contrôlés ainsi que leur effets sont intégrés dans une variable (e). La fonction de réponse du système est donnée par le modèle suivant : $y = f(X_1, X_2, \dots, X_p) + e$

Afin de pouvoir choisir le modèle le mieux adapté à notre étude, des tests préliminaires ont été effectués sur un wafer contaminé en faisant varier les deux facteurs. Ces tests montrent que l'intensité du signal passe par un optimum ce qui peut être représenté par un modèle du second degré qui simule la variation de la réponse en fonction de la variation des facteurs.

Par la notion de surfaces de réponse, on représente géométriquement les valeurs modélisées de la réponse Y dans l'espace des facteurs. Le principe de la méthodologie de réponse sera d'explorer cette surface de façon à localiser un éventuel optimum dans un domaine expérimental donné. Ainsi, le but des essais sera de prédire des niveaux pour lesquels la réponse sera la plus intéressante possible et ceci par "optimisation" de la méthode. Les valeurs des facteurs X_i qui conduisent à la réponse optimale ne sont pas nécessairement les valeurs utilisées lors des essais.

Afin d'étudier le modèle choisi, un plan composite central (PCC) est le plus souvent utilisé. Ce plan est obtenu avec une matrice combinant trois séries d'essais pour les P facteurs :

- a. 2^P essais constitueront un plan factoriel complet formant un cube situé à l'intérieur du domaine expérimental.
- b. $2P$ essais seront réalisés afin de considérer une sphère qui contient ou qui est contenue dans le cube préalablement défini par les 2^P essais.
- c. C_0 répétitions du point central situé au centre de la sphère.

Une fois les essais effectués et les réponses obtenues pour chacun des essais, les coefficients du modèle peuvent être calculés et les facteurs significatifs seront sélectionnés. La prédiction des valeurs des P facteurs conduisant à la réponse optimum sera possible puisque les coefficients du modèle sont connus.

Dans le cas de notre étude, 17 expériences ont été nécessaires pour former le plan d'expérience central composite. Les 14 premières expériences sont celles décrites ci-dessus ($2^P + 2P + C_0$), les trois dernières expériences ont été ajoutées afin de valider le modèle obtenu. Le Tableau 3 représente les 17 expériences effectuées pour optimiser la méthode d'analyse du TCEP et du TCPP adsorbés à la surface des wafers avec une DART-ToF-MS.

Tableau 3 : Plan d'expérimentation

Numéro d'expérience	Température (°C)	Tension (V)
1	300	20
2	500	20
3	300	50
4	500	50
5	300	35
6	500	35
7	400	20
8	400	50
9	400	35
10	400	35
11	400	35
12	400	35
13	400	35
14	400	35
15	350	31
16	500	31
17	400	43

5.5 Validation de la quantification des organophosphorés adsorbés sur les wafers par Analyse Directe en Temps Réel couplée à un spectromètre de masse à Temps de Vol (DART- ToF-MS)



Validation of Direct Analysis Real Time source/Time-of-Flight Mass Spectrometry for organophosphate quantitation on wafer surface

Nathalie Hayeck^{a,b,*}, Sylvain Ravier^a, Rachel Gemayel^a, Sasho Gligorovski^a, Irène Poulet^b, Jacqueline Maalouly^c, Henri Wortham^a

^a Aix Marseille Université, Laboratoire de chimie de l'environnement, CNRS, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo (case 29), 13331 Marseille, France

^b TERA Environnement, Actipôle Saint Charles, 131 Avenue de l'étoile, 13710 Fuveau, France

^c Lebanese University, Faculty of Science II, Chemistry and Biochemistry Department, Fanar, 90656 Jdeideth el-Matn, Lebanon

ARTICLE INFO

Article history:

Received 5 June 2015

Received in revised form

21 July 2015

Accepted 28 July 2015

Available online 30 July 2015

Keywords:

Direct Analysis in Real Time

DART–ToF–MS

Organophosphate

Tris-(2-chloroethyl) phosphate

Tris-(2-chloroisopropyl) phosphate

Silicon wafers

ABSTRACT

Microelectronic wafers are exposed to airborne molecular contamination (AMC) during the fabrication process of microelectronic components. The organophosphate compounds belonging to the dopant group are one of the most harmful groups. Once adsorbed on the wafer surface these compounds hardly desorb and could diffuse in the bulk of the wafer and invert the wafer from p-type to n-type. The presence of these compounds on wafer surface could have electrical effect on the microelectronic components. For these reasons, it is of importance to control the amount of these compounds on the surface of the wafer.

As a result, a fast quantitative and qualitative analytical method, nondestructive for the wafers, is needed to be able to adjust the process and avoid the loss of an important quantity of processed wafers due to the contamination by organophosphate compounds.

Here we developed and validated an analytical method for the determination of organic compounds adsorbed on the surface of microelectronic wafers using the Direct Analysis in Real Time–Time of Flight–Mass Spectrometry (DART–ToF–MS) system. Specifically, the developed methodology concerns the organophosphate group.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

In the microelectronic clean room environments, silicon wafers are exposed to airborne molecular contamination (AMC). AMC includes all gaseous or vapor state contaminants emitted by fugitive sources or during the wafer fabrication process [1]. A classification of these AMCs was presented in the SEMI Standard F21-1102 (Semiconductor Equipment and Materials International). Molecular contaminants were classified into four groups: acids, bases, condensables and dopants [2]. Phthalate esters, such as DEP (Diethyl phthalate) are present in the clean rooms as condensable emerging from the polymers used in these rooms where they are employed as plasticizers. Among the dopants, organophosphate, such as TCEP (Tris-(2-chloroethyl) phosphate) and TCPP (Tris-(2-chloroisopropyl) phosphate) are frequently observed in clean rooms stemming from the large abundance of plastic polymers in which they are used as flame retardant [1]. These additives are not

chemically bound to the polymer, which implies they can migrate from the plastic polymer to the environment and contaminate the surrounding of the polymer [3,4,5]. It has been demonstrated [6] that the presence of organophosphate in clean room air induces the adsorption of these compounds on wafer surfaces and causes an increase of wafers resistivity for a p-type wafer while for undoped or n-type wafer the diffusion of P atoms decreases wafer resistivity. The reported contamination levels of phthalate compounds and organophosphate on wafer surfaces are 0.67 ng cm^{-2} and 1.6 ng cm^{-2} , respectively [7,8]. Due to their low desorption rates [9] the organophosphate compounds, once adsorbed, hardly desorb from the wafer surface. The applied high temperature during the fabrication process induces decomposition of the organophosphate compounds generating P atoms which in turn diffuse into the bulk of the wafer. As a result, it is of crucial importance to control the organophosphate contamination because phosphorus acts as a dopant of the wafer and could invert the wafer from p-type to n-type [6].

Among the various analytical techniques existing, the mass spectrometry coupled to an ionization source named “Direct Analysis in Real Time” (DART) seems to be a promising tool for analysis of organophosphate compounds adsorbed on silicon

* Corresponding author at: Aix Marseille Université, CNRS, Laboratoire de chimie de l'environnement, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo (case 29), 13331 Marseille, France.

E-mail address: nathalie.hayeck@etu.univ-amu.fr (N. Hayeck).

<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2015.07.080>

0039-9140/© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

wafers. This state of the art analytical tool provides the possibility to analyze quantitatively and qualitatively organic compounds deposited and/or adsorbed on a solid surface without contact with the surface and without sample preparation. This ionization source was introduced by Cody et al. in 2005 [10] and its operation principle has been detailed elsewhere [10,11]. The DART source has been already used for several types of analysis such as pharmaceuticals, metabolites, pesticides, environmentally significant compounds, drugs, explosives etc. The analyzed surfaces were also diverse such as human skin, currency, airline boarding pass, clothing, drug capsules and tablets [10]. The application of this method for quantitative surface scanning was recently developed by Häbe et al. [12].

In the present study, for the first time, the DART source has been employed for identification and quantitation of organic compounds adsorbed on the surface of microelectronic wafer.

2. Material and methods

2.1. Reagents and standard wafer preparation

Tris-(2-chloroethyl) phosphate (TCEP; 98.5%) and tris-(2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP; 99.5%) were purchased from Dr. Ehrenstorfer GmbH, Methanol (Chromasolv, $\geq 99.9\%$) and diethyl phthalate (DEP; 99.5%) from Sigma Aldrich.

A standard solution containing the three organic compounds under study DEP, TCEP and TCPP was prepared in methanol and calibration standards were made by serial dilutions of this solution. In order to perform a calibration curve standard wafers contaminated with a controlled concentration should be used. For this purpose one half of a wafer representing a surface of 157 cm² was contaminated by spreading 300 μ l of each calibration standard solution on the surface of the wafer using an Eppendorf micropipette. Prior to analysis, the wafer was left for about two minutes to allow the evaporation of methanol which was used as a solvent.

2.2. Wafer Outgassing System–Automated Thermal Desorber-Gas Chromatography–Mass Spectrometry (WOS/ATD-GC–MS)

A Wafer Outgassing System–Automated Thermal Desorber-Gas Chromatography–Mass Spectrometry (WOS/ATD-GC–MS) is used as a reference analytical method. Briefly, it consists in a WOS (A&B Analytical and Bio Science instruments Co., Ltd.) used to desorb the SVOCs (Semi-Volatile Organic Compounds) adsorbed on the surface of wafers. The desorbed SVOCs are trapped on a Tenax TA tube. The obtained tube is then analyzed by ATD-GC–MS (Perkin Elmer) technique. An Automated Thermal Desorber TurboMatrix 650 coupled to a Clarus 500 GC–MS equipped with a PE-5MS (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane, length 30 m, i.d. 0.25 mm, film thickness 1 μ m) analytical column and a quadrupole mass detector were used. To establish calibration curves, 1 μ l of the liquid standard solutions was directly syringe-injected onto the sorbent bed via the sampling end of the Tenax TA tubes. For more details about this method the readers are referred to our previous work [13].

2.3. DART–ToF–MS conditions

The DART source used in the present study is a DART-SVP A (IonSense) with an angle of 45°. This source is coupled to a Time-of-Flight Mass Spectrometer (Synapt G2 HDMS, Waters, MA, USA). A “Vapor interface” for gas-ion separation is installed between the DART source exit and the atmospheric-pressure-interface inlet of the mass spectrometer. A vacuum pump is connected to this

interface to insure an efficient transfer of ions through the ceramic tube from the ionization region into the MS. Vacuum pump was set to 11.5 L min^{−1} to avoid excess of gases in the mass spectrometer's inlet. The wafer is installed on a motorized rail which permits the analysis of a line on the wafer and not a single point. The speed of this horizontal movement was set to the lowest possible value at 0.2 mm s^{−1} to permit the desorption and ionization of all the SVOCs adsorbed on the wafer surface. Operating conditions of the DART ion source for positive ionization mode were as follows: the potential applied to the gas-discharge needle was 6 kV, the grid electrode voltage about +350 V. Helium (He) gas with high purity (99.999%) was used for the operation of the DART source with an upstream pressure set to 5 bar while for standby mode nitrogen gas was employed. The optimized temperature of 300 °C of the He flux was used for all the analysis. These conditions and the manual control of the horizontal movement of the sample were controlled by the DART control software provided by IonSense.

The Time-of-Flight (ToF) was tuned in V-mode with a resolution up to 18,000 FWHM (Full Width at Half Maximum) at m/z 400. The mass accuracy (< 2 ppm) allows the determination of the organic compounds desorbed from the wafer surface. A daily mass calibration of the ToF-MS was processed in order to obtain an accurate mass of the fragments of the analyzed SVOCs. This mass calibration was performed by an infusion of a standard solution of sodium formate (CO₂HNa, Waters Q-ToF product) in an electrospray ion (ESI) source. The mass spectrum was corrected according to the calculated exact mass of this compound. A custom calibration was also processed after analysis using two ions of omnipresent contaminants: the ion of phthalic anhydride at m/z 149.02332 for masses lower than m/z 223.0971 and the ion of polysiloxane at m/z 610.18416 for higher masses [14]. The optimized sampling cone voltage is set to 32 V and source temperature to 150 °C to avoid any contamination of the source by the SVOCs. MassLynx V4.1 software (Waters, MA, USA) was used to record the ToF-MS data. Mass spectra were recorded up to m/z 1200 during method validation and for wafers exposed to clean room environment at 5 scan s^{−1}.

The distance between the DART source and the ceramic tube added to the “Vapor source” was 15 mm while the ceramic tube measure 132 mm. The distance between the DART source and the wafer was minimized to 4 mm to favor the desorption of the SVOCs and to enhance ions transfer to the MS and therefore improve the sensitivity of the analytical method. Under these experimental conditions, the DART source can analyze on the wafer a circle with a 10 mm diameter. This diameter was measured on a polymeric tip scanned by helium flux heated at 500 °C. Under this high temperature a melting of the plastic material occurs and a mark of the fusion appears on the polymer. Fig. 1 shows the DART source coupled to the mass spectrometer used in this study.

3. Results and discussion

3.1. Identification of the compounds

To identify the mass of the pseudo-molecular and fragment ions of each of the studied compounds obtained using a DART ionization coupled to the Time of Flight Mass Spectrometer, a wafer was contaminated with a solution of each compound separately. The spectrum obtained for the two compounds under study are presented in Fig. 2 while Table 1 shows the specific ion used for quantitation, the calculated exact mass, mass accuracy (Δm), the chemical structure of each compound, their boiling points and the vapor pressures. The specific ions are the pseudo-molecular ions of each compound obtained by the soft ionization

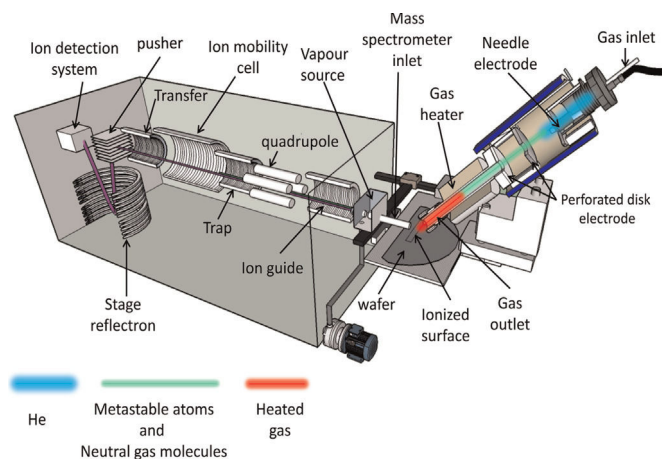


Fig. 1. DART source coupled to Synapt-G2 Time of Flight Mass Spectrometry.

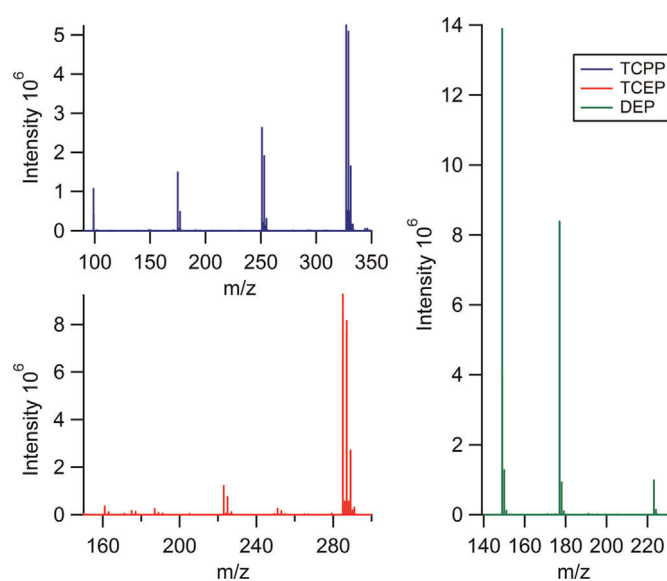


Fig. 2. Spectrum of DEP, TCEP and TCPP obtained by DART-ToF-MS.

process by the DART source.

Two of the studied compounds i.e. TCEP and TCPP are trichlorated organophosphate compounds. In mass spectrometry, a compound with three atoms of chlorine undergoes a pseudo-molecular ion $[M+1]$ with three isotopic ions at $[M+3]$, $[M+5]$ and $[M+7]$ representing 97.2%, 31.5% and 3.4% respectively of the pseudo-molecular ion intensity. The presence and the intensity of each isotope were checked in each spectrum in order to confirm the identification of the compound and to avoid any interference with other compounds.

3.2. Optimization of the method

The temperature of gas heater set in the DART source and the voltage at the inlet cone of the mass spectrometer are the two main parameters having an important impact on the analytical results. The cone voltage affects the fragmentation patterns of the molecules while the temperature affects the desorption of the compounds from the surface of the wafer. As seen in Table 1, the SVOCs analyzed in this study have boiling points of 294 °C and 358 °C and vapor pressure in order of 10^{-5} and 10^{-3} mmHg. To desorb these SVOCs helium stream gas heated at high levels of temperature is needed. However, the He flux should not be set at very high temperature in order to avoid the thermal

decomposition of the SVOCs. It was reported that a difference exists between the temperature set in the DART source and the one the sample is exposed to [11,15,16]. The real temperature of the helium is influenced by the flow rate of the gas and by the distance between the analyzed solid surface and the outlet of the DART source.

3.2.1. Effect of cone voltage on the fragmentation and detection of the ions

Cody et al. [17] reported that an increase in the voltage at the inlet cone of the mass spectrometer could increase the fragmentation of the molecules. To avoid the fragmentation of the pseudo-molecular ions formed during the ionization process and therefore to enhance the sensitivity of the analytical method, the voltage of the sampling cone should be optimized. Voltage between 20 V and 40 V were applied in other studies in order to improve the ionization efficiency without fragmentation of the pseudo-molecular ion $[M+H]^+$ [17,18,19]. Higher voltages could be used to initiate in source dissociation and thus to distinguish between different isomers based on their fragmentation pattern [17].

To evaluate the effect of the sampling cone voltage on both fragmentation and transmission of the ions, a sample wafer was spiked with standard solutions and analyzed by the DART source under different values of the sampling cone voltage i.e. 20 V, 35 V and 50 V. This work was carried out for two temperatures of the DART source: 300 °C and 500 °C and the results are summarized in Fig. 3.

At 300 °C when the variation of the sampling cone voltage is performed, the intensities of DEP, TCEP and TCPP reached a maximum at 35 V. This maximum shifts to 20 V when the helium gas is heated up to 500 °C for TCEP and TCPP while this maximum is shown at 20 V and 35 V for DEP. Finally, under these two different temperatures an important decrease is observed when the sampling cone voltage reaches 50 V. The same behavior was previously observed [20] for other compounds adsorbed on other surfaces. It was ascribed to the higher energy levels inducing less effective focusing of the ions under high levels of the sampling cone voltage [20]. The different optimum values obtained for the two different temperatures shows the interdependence between these two experimental factors.

In order to maximize the desorption of the compounds and the transfer of their corresponding ions, it is of importance to find an optimal value for the sampling cone voltage combined with an optimal temperature of the helium gas. This combination should also minimize the fragmentation of the ionic species maximizing by this the intensities of the pseudo-molecular ions of TCEP and TCPP. For this purpose, an optimization using the response surface methodology was applied.

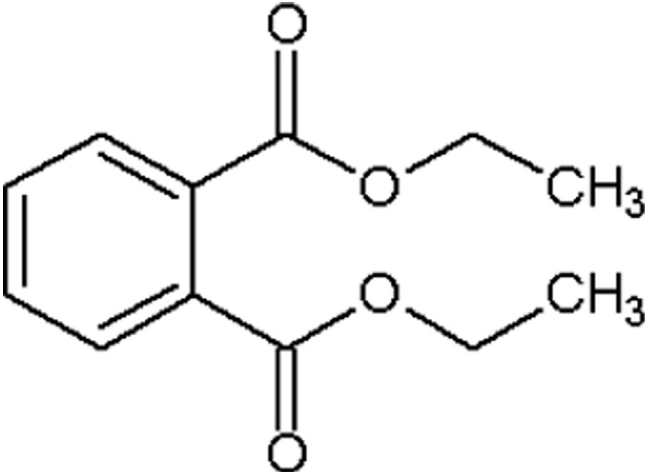
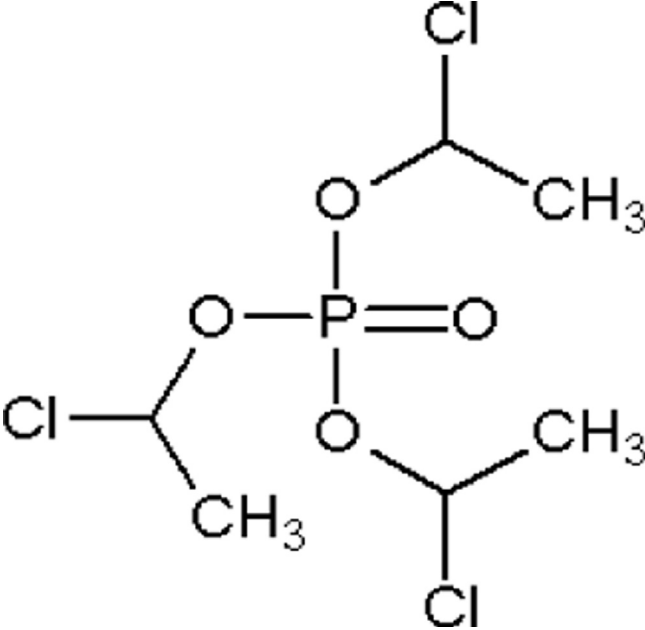
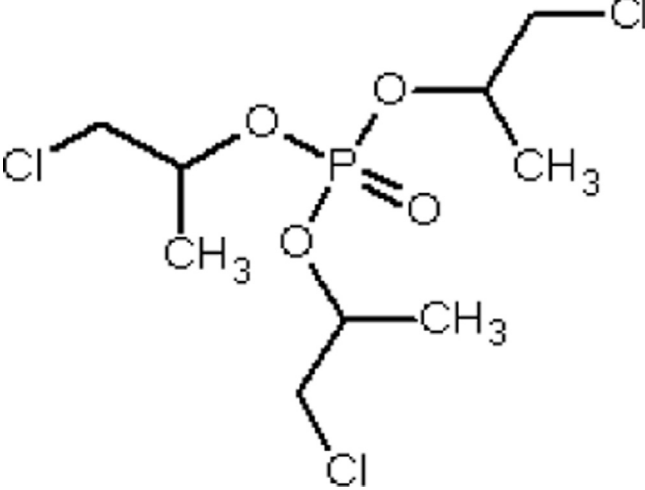
3.2.2. Optimization by response surface methodology

A central composite design with a cubic domain was used to optimize the two experimental factors, temperature of the gas heater and the voltage of the sampling cone that affects the detection of SVOCs ions. The number of experiments was obtained by the combination of three types of runs. The first consists of a 2^p factorial runs, $2p$ axial runs obtained from the star design in which experimental points are located on a sphere having a defined radius, and C_0 repetitions at the center. The number (N) of needed experiments is determined according to the following equation:

$$N = 2^p + 2p + C_0$$

where p is the number of factors [21]. Three additional experiments were added in order to test the model obtained from these experiments. According to this calculation, a total of 17 randomized experiments was necessary to achieve this optimization.

Table 1
Physico-chemical properties of the studied semi volatile organic compounds, specific ion used for quantitation of each compound, calculated exact mass and mass accuracy.

Compound	Specific ion for quantitation (measured accurate mass)	Calculated exact mass	Mass accuracy (ppm)	Chemical structure	Boiling point (°C)	Vapor pressure (mmHg) at 25 °C
Diethyl phthalate (DEP)	223.097	223.097	0		294	$1.67 \cdot 10^{-3}$
Tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP)	284.9621	284.9617	1.4		347	$1.08 \cdot 10^{-4}$
Tris (2-chloroisopropyl) phosphate (TCPP)	327.0087	327.0087	0		358	$5.25 \cdot 10^{-5}$

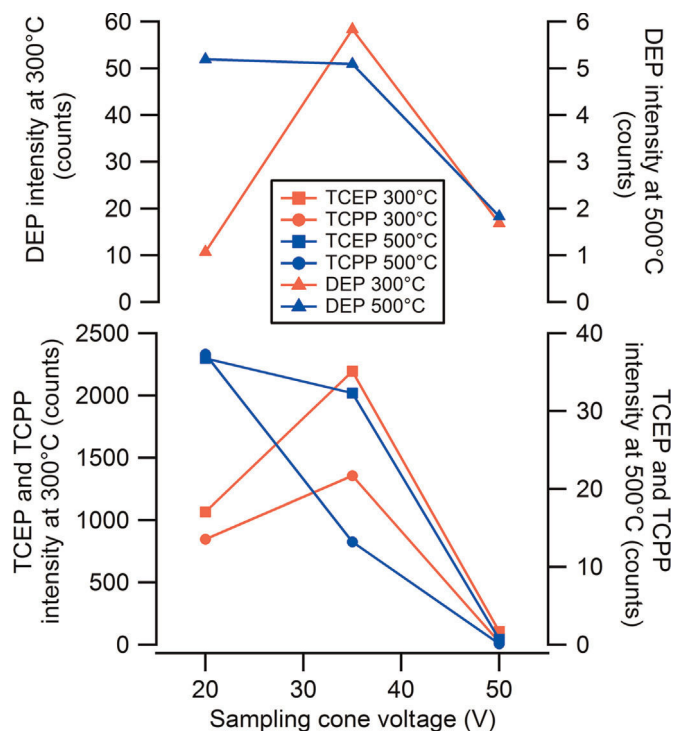


Fig. 3. Variation of the intensities of DEP, TCEP and TCPP $[M+H]^+$ ions versus the sampling cone voltage at 300 °C and 500 °C of helium gas temperature.

The range of tension used for the optimization process was between 20 V and 50 V and the temperature of the helium gas stream range between 300 °C and 500 °C. The intensity of the pseudo-molecular ions of the two SVOCs was used as a response to obtain the response surface plot (Fig. 4). Experiments, surface response and optimization results were generated by NEMROD-W software.

As the surface plot shows, the optimum DART source conditions were obtained for a temperature of 300 °C and a cone voltage set at 32 V. For these two optimal conditions the overall desirability is maximized. These two experimental conditions were used for method validation and real sample analysis.

3.3. Method validation

3.3.1. Validation procedure

The validation procedure was performed according to the criteria of calibration curve, linearity domain and sensitivity, limit of detection (LOD), limit of quantitation (LOQ), repeatability and reproducibility.

The calibration curves were performed with wafers contaminated by standard solutions over 3 non-consecutive days. To assess the repeatability of the method, 4 repetitions of the same standard solution were performed in the same day.

3.3.1.1. Calibration curve, linearity domain and sensitivity. Calibration wafers were prepared at six surface density levels between 0.38 and 3.81 ng cm^{-2} of TCEP and TCPP and at five levels for DEP between 3.81 and 28.6 ng cm^{-2} . For TCEP and TCPP, a linearity of the response was obtained between the two levels of surface density (0.38 and 3.81 ng cm^{-2}). Correlation coefficients were higher than 0.98 for the calibration curves performed at the three non-consecutive days. A sensitivity of 1456 (counts $\text{cm}^2 \text{ng}^{-1}$) was reached for TCEP and 859 (counts $\text{cm}^2 \text{ng}^{-1}$) for TCPP. Fig. 5 shows the calibration curves obtained for TCEP and TCPP during the three days.

On the other hand, the response of DEP was not linear for the studied domain with correlation coefficients between 0.56 and 0.78. This behavior could be related to a contamination by the plastic tips used with Eppendorf micropipette for the preparation of calibration wafers. The higher volatility of DEP compared to TCEP and TCPP could also be the cause of such a behavior. As shown in Fig. 6, which represents the calibration curves for DEP, the contamination is more intense for the small surface densities than for the high densities especially for Day1 and Day3 curves. For this reason, this method could be used for DEP identification but not for quantitation of this compound. The use of internal standard having the same physical properties of DEP could compensate this variation. This solution was not applied because the addition of an internal standard to a real wafer would induce an error to the quantity of the organic compounds present at the surface of this wafer.

3.3.1.2. Limit of detection and limit of quantitation. In order to determine the LOD and the LOQ of TCEP and TCPP using the DART-

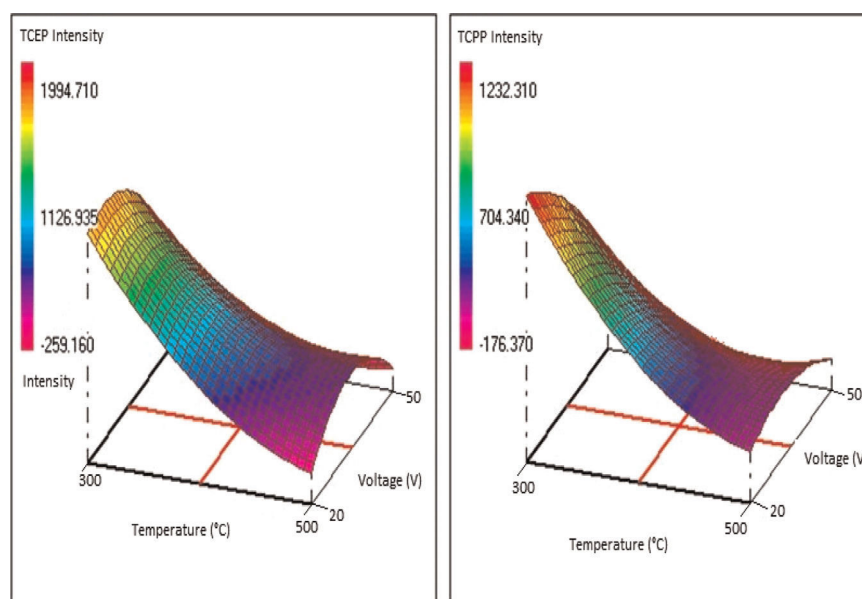


Fig. 4. Response surface plot for TCEP and TCPP. X axis represents helium temperature (°C), Y axis represents the cone voltage tension (V) while Z axis represents the intensity of pseudo-molecular ion expressed by color scale and values.

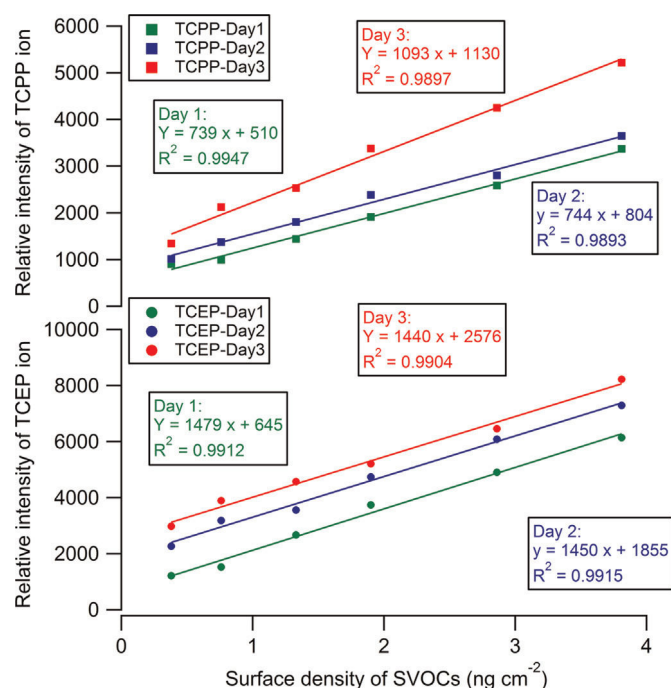


Fig. 5. Calibration curves for TCEP and TCPP established during three non-consecutive days.

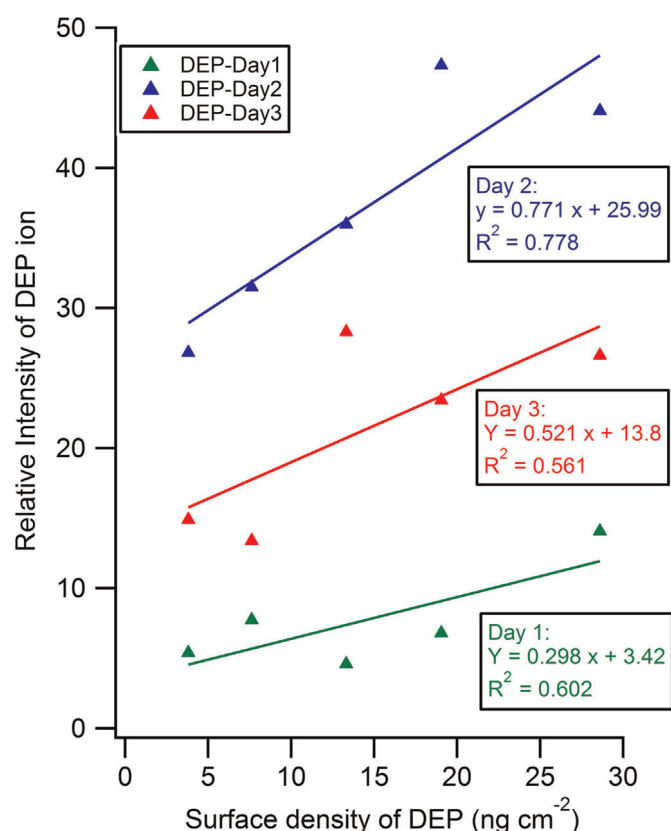


Fig. 6. Calibration curve for DEP established during three non-consecutive days.

ToF-MS method, ten repetitions of blank measurements were performed. Blank wafer was prepared by spiking the wafer with 300 μ l of methanol using the same procedure used for the preparation of standard wafers. The LOD and LOQ were obtained

using the two equations below

$$\text{LOD} = \bar{x} + 3\sigma \quad (1)$$

$$\text{LOQ} = \bar{x} + 10\sigma \quad (2)$$

where $\bar{x}$ represents the mean relative intensities obtained from the repetitions and σ the standard deviation of these relative intensities. The concentrations corresponding to the obtained values were calculated using a calibration curve determined the same day. The calculated LOD and LOQ for each compound are reported in Table 2.

3.3.1.3. Repeatability and reproducibility of the method. The repeatability of the method was assessed by calculating the relative standard deviation (RSD) of four repetitions of the same standard solution. The reproducibility was evaluated by comparing the slopes and the intercept of three calibration curves established using data obtained during 3 different days. Table 2 summarizes the relative standard deviation for intra-day and inter-day repetitions. For TCEP, the highest RSD observed was 8% while for TCPP the obtained RSD were 17% and 24% for intra and inter-day repeatability, respectively. These variations include the instrumental and experimental errors made during the preparation of the standard wafers. Therefore, an intra-day RSD of 17% is acceptable. When comparing the three calibration curves of TCPP, it can be noticed that a relative standard deviation of only 0.5% is obtained between day 1 and day 2 while an increase in the slope of day 3 calibration curve is observed. This increase could be due to the progressive accumulation of this SVOC having low vapor pressure on the different parts of the sampling zone at the inlet of the mass spectrometer. In order to overcome this adsorption a cleaned sampling cone should be used each day. High values of RSD were found when comparing the intercepts of the calibration curves i.e. 58% and 34% for TCEP and TCPP respectively. This variation could also be explained with the contamination of the sampling cone by these two compounds. These results imply that a calibration should be performed each day using a clean sampling cone in order to precisely quantify these SVOCs.

3.3.2. Determination of the contamination by WOS/ATD-GC-MS

The amount of SVOCs adsorbed on the wafer surface by off-line analysis was measured by WOS/ATD-GC-MS [13]. This validated analytical method was used to evaluate the contamination method used for standard wafers preparation and to determine the amount of SVOCs remaining on the wafer surface after the evaporation of the solvent. As a result, the precision of the DART-ToF-MS method could be determined.

Wafers were spiked with 300 μ l of the standard solution previously used for DART source experiments. After drying, the resulting spiked wafers were desorbed in the WOS and the SVOCs were collected on Tenax TA tube for further ATD-GC-MS analysis. The measured amounts were lower than the theoretical mass deposited on the wafer with a relative deviation between 13% and 24%. This deviation includes the RSD of the analytical method WOS/ATD-GC-MS which varies between 8% and 10% and the experimental errors made on the contaminants deposited on the spiked wafer. As a result, comparing the relative deviation obtained on the measured amounts with those of the analytical method, one can conclude that the contamination procedure used for DART-ToF-MS validation is a reproducible and precise method.

3.4. Application to real wafer sample

In order to validate the developed method for the analysis of SVOCs adsorbed on wafer surface, a comparison between DART-

Table 2

Repeatability, reproducibility, LOD, LOQ, sensitivity and linearity of TCEP and TCP.

Organic compound	RSD intra-day (%)	RSD inter-day (%)	RSD intercept (%)	LOD (ng cm ⁻²)	LOQ (ng cm ⁻²)	Sensitivity (Counts cm ² ng ⁻¹)	Linearity domain (ng cm ⁻²)
TCEP	8	1	58	0.06	0.38	1456	0.38–3.81
TCP	17	24	34	0.19	0.38	859	0.38–3.81

ToF-MS technique and WOS/ATD-GC-MS technique was assessed. For this purpose, two wafers were exposed to the airborne contamination of a photolithography zone in a semiconductor clean room for about two weeks. During this period we did not observe a contamination crisis. The two wafers were exposed simultaneously, in the same place and for the same duration in order to have a comparable contamination adsorbed on their surfaces. One of the wafers was analyzed by the reference analytical method WOS/ATD-GC-MS and the other one by DART-ToF-MS.

The accurate mass obtained for each ion with the high resolution Time of Flight used in this study (18,000 FWHM at m/z 400) and mass correction using the ion at m/z 149.02332 and m/z 610.18416 allow the determination of the elemental composition of organic compounds. This determination was processed using I-fit software which is an isotope predictive filtering. The latter software uses the mass of the molecular ion and the relative intensity of the first and second isotopes in order to estimate the number of carbon, oxygen or sulfur atoms in an unknown molecule. This strategy permits the reduction of the proposed elemental composition number [22].

Six organic compounds were observed on the wafer surface using the reference method (WOS/ATD-GC-MS) (Table 3). All of them were identified according to both their retention time and their mass spectrum by electronic impact ionization in the NIST library. Using the DART-ToF-MS, only five compounds were identified according to the methodology described above. These five compounds correspond to those identified by ATD-GC-MS demonstrating that the high resolution of the ToF-MS is sufficient for an accurate identification despite the absence of chromatography. This identification is possible due to the obtained mass accuracy which was lower than 1.5 ppm for the majority of ions except for phenol and benzene for which 2 ppm and 8 ppm were obtained, respectively. This less accuracy is due to the low mass of these compounds. The measured accurate mass, the calculated exact mass and the mass accuracy in ppm and mDa are listed in Table 3.

2-Ethylhexanol was not detected by the DART-ToF-MS, yet, its vapor pressure (0.23 mmHg) is close to the vapor pressure of the phenol (0.4 mmHg) and lies between the vapor pressures of the most volatile compound of this study the benzene (95.26 mmHg) and those of the semi-volatiles (between 10⁻⁵ and 10⁻³ mmHg). For this reason the volatility of this compound could not be the reason of its absence in the spectrum of the analyzed wafer. The ionization by the DART source forms the ion $[M+H]^+$ but a fragmentation of the ion is possible as shown above. Alcohols could

undergo oxidation by several mechanisms since they are ionized in ambient air. The prevalent mechanisms are the loss of a few hydrogen molecules, the addition of an oxygen atom, the loss of water molecules, a methylene unit or a hydrogen atom. A conversion of the alcohol to its carbamate was proposed to eliminate the oxidation and to improve the detection sensitivity for alcohols [23]. The fragments likely to be formed by the mechanisms mentioned above were not found in the recorded spectrum for the analyzed wafer. The obtained fragments could be not well transmitted into the mass spectrometer and therefore their levels are lower than the limit of detection.

Among the six compounds identified by WOS/ATD-GC-MS, benzene, phenol and 2-ethylhexanol were quantified according to an external calibration of the ATD-GC-MS. The other three compounds corresponding to a phthalate and organophosphate compounds were not quantified because their concentrations ranged between the limit of detection and the limit of quantitation (Table 3). As discussed above, the 2-ethylhexanol could not be quantified by DART-ToF-MS because it was impossible to detect it. For benzene and phenol, the quantitation by DART-ToF-MS was not implemented because the ToF-MS used in this study is coupled to a liquid chromatography and therefore designed to analyze high molecular weight compounds (higher than 100 amu). Therefore a quantitation of compounds having a molecular weight less than 100 amu will have high uncertainty of the measured amount.

The amount of DEP was lower than the LOQ of the WOS/ATD-GC-MS; therefore it was impossible to quantify the mass of this compound originating from the clean room that was adsorbed on the wafer surface. Using the DART-ToF-MS the quantitation of this compound is also impossible, as seen in “Calibration curve, linearity domain and sensibility”, due to the possible contamination by the plastic tips used.

The amount of TCEP and TCP could not be quantified neither by DART-ToF-MS nor by WOS/ATD-GC-MS because their amounts were lower than the limit of quantitation of the two analytical methods. The obtained values with the two methods by extrapolation of the calibration curves are listed in Table 3. Even though the amount obtained under the LOQ is not an exact value, the two methods showed an agreement for the analysis of TCEP and TCP.

4. Conclusion

The organophosphate compounds represent emerging

Table 3

Organic compounds identified by WOS/ATD-GC-MS and by DART-ToF-MS using the I-fit software.

Organic compound	WOS/ATD-GC-MS	DART-ToF-MS			
	Amount (ng cm ⁻²)	Amount (ng cm ⁻²)	Measured accurate mass	Calculated exact mass	Mass accuracy (ppm) [mDa]
Benzene	0.011	Non quantified	79.0554	79.0548	8 [0.6]
Phenol	0.12	Non quantified	95.0497	95.047	2 [0.2]
2-Ethylhexanol	0.45	–	–	131.1436	–
DEP	LOD < 0.19 < LOQ	Non quantified	223.097	223.097	0 [0]
TCEP	LOD < 0.26 < LOQ	LOD < 0.30 < LOQ	284.9621	284.9617	1.4 [0.4]
TCP	LOD < 0.16 < LOQ	LOD < 0.26 < LOQ	327.0087	327.0087	0 [0]

contaminants in the microelectronic industry. They can easily adsorb on the wafer surface and by diffusion of the P atoms of these compounds into the bulk of the wafer they can invert the wafer from p-type to n-type. Therefore, with respect to the microelectronic industry it is of paramount importance to control the presence of these compounds on the wafer surface.

In this study, for the first time to our best knowledge, DART-ToF-MS analytical method was optimized and validated for quantitation of organophosphate compounds on the surface of microelectronic wafers for surface densities ranging between 0.38 ng cm⁻² and 3.81 ng cm⁻². The optimization was conducted using the response surface methodology.

The method was used for the analysis of a wafer exposed in a photolithography zone of a microelectronic clean room. Compared to the reference analytical method WOS/ATD-GC-MS, the DART-ToF-MS method allowed the identification of several volatile and semi volatile organic compounds. The analytical methodology was in particular developed for the two organophosphate compounds TCEP and TCPP and compared to the reference method. The two wafers used for the comparison were exposed to the clean room atmosphere during a normal period of production without a contamination crisis. For this reason, the amounts of the two organic compounds TCEP and TCPP were lower than the limit of quantitation of the two analytical methods. Therefore these amounts could not be determined precisely in order to compare the two analytical methodologies. However, the reference method and the novel developed method indicates the presence of the two organophosphate compounds on the wafer surface. Most importantly, the measured amounts are in the same order of magnitude.

Hence, in the future the developed analytical method based on DART source can be applied for the analysis of organophosphate compounds adsorbed on silicon wafers.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge the financial support by the National Integrated Project “Contamination Métallique et Performances des Composants” (COMET) (Grant no. F1004037U).

References

- [1] W. Den, H. Bai, Y. Kang, Organic airborne molecular contamination in semiconductor fabrication clean rooms a review, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) G149–G159.
- [2] Semiconductor Equipement and Materials International, SEMI F21-1102- Classification of Airborne Molecular Contaminant Levels in Clean Environments, 2002.
- [3] T. Staaf, C. Ostman, Organophosphate triesters in indoor environments, *J. Environ. Monit.* 7 (2005) 883–887.
- [4] A. Sjödin, H. Carlsson, K. Thuresson, S. Sjölin, A. Bergman, C. Ostman, Flame retardants in indoor air at an electronics recycling plant and at other work environments, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 448–454.
- [5] M. García, I. Rodríguez, R. Cela, Optimisation of a matrix solid-phase dispersion method for the determination of organophosphate compounds in dust samples, *Anal. Chim. Acta.* 590 (2007) 17–25.
- [6] J.A. Lebens, W.C. McColgin, J.B. Russell, Unintentional Doping of Wafers Due to Organophosphates in the Clean Room Ambient, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 2906–2909.
- [7] M.J. Camenzind, A. Kumar, L. Ahmed, A case study of organophosphate contamination in a semiconductor cleanroom: assessment of analytical methods, In: *Proceedings of the 1998 Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference*, 1998, p. 265.
- [8] Y. Kang, W. Den, H. Bai, F.-H. Ko, Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A.* 1070 (2005) 137–145.
- [9] S. Tlili, N. Hayeck, S. Gligorovski, H. Wortham, Adsorption features of phthalates and organophosphorus compounds on silicon wafers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 14665–14672.
- [10] R.B. Cody, J.A. Laramée, J.M. Nilles, H.D. Durst, Direct Analysis in Real Time (DART™) Mass Spectrometry, *JEOL News* 40 (2005) 8–12.
- [11] E.S. Chernetsova, G.E. Morlock, I.A. Revelsky, DART mass spectrometry and its applications in chemical analysis, *Russ. Chem. Rev.* 80 (2011) 235–255.
- [12] T.T. Häbe, G.E. Morlock, Quantitative surface scanning by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 29 (2015) 474–484.
- [13] N. Hayeck, S. Gligorovski, I. Poulet, H. Wortham, Validation of thermo-desorption method for analysis of semi-volatile organic compounds adsorbed on wafer surface, *Talanta.* 122 (2014) 63–69.
- [14] B.O. Keller, J. Sui, A.B. Young, R.M. Whittall, Interferences and contaminants encountered in modern mass spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* 627 (2008) 71–81.
- [15] G.A. Harris, D.M. Hostetler, C.Y. Hampton, F.M. Fernandez, Comparison of the internal energy deposition of Direct Analysis in Real Time and Electrospray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry, *Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 (2010) 855–863.
- [16] T. Rothenbacher, W. Schwack, Rapid and nondestructive analysis of phthalic acid esters in toys made of poly(vinyl chloride) by direct analysis in real time single-quadrupole mass spectrometry, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 23 (2009) 2829–2835.
- [17] R.B. Cody, J.A. Laramée, H.D. Durst, Versatile new ion source for the analysis of materials in open air under ambient conditions, *Anal. Chem.* 77 (2005) 2297–2302.
- [18] R.B. Cody, Observation of molecular ions and analysis of nonpolar compounds with the Direct Analysis in Real Time ion source, *Anal. Chem.* 81 (2009) 1101–1107.
- [19] M. Zhou, J.F. McDonald, F.M. Fernandez, Optimization of a Direct Analysis in Real Time/Time-of-Flight Mass Spectrometry Method for Rapid Serum Metabolomic Fingerprinting, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* 21 (2010) 68–75.
- [20] V.A. Pashynska, M.V. Kosevich, H. Van den Heuvel, M. Claeys, The effect of cone voltage on electrospray mass spectra of the bisquaternary ammonium salt decamethoxinum, *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 20 (2006) 755–763.
- [21] M. Feinberg, *Validation des Méthodes D'Analyse*, Dunod, Paris, 2004.
- [22] K. Hobby, A novel method of isotope prediction applied to elemental composition analysis, Waters Corporation, Manchester, M23 9LZ, UK, 2005.
- [23] J.A. Laramée, H.D. Durst, J.M. Nilles, T.R. Connell, An improved protocol for the analysis of alcohols by Direct Analysis in Real Time Mass Spectrometry, *Am. Lab.* 41 (2009) 24.

**Partie C : Analyse de la contamination
dans l'atmosphère des salles blanches de
microélectronique**

Chapitre 6 Analyse de la contamination de l'atmosphère des salles blanches par PTR-ToF-MS

6.1 Introduction

Après avoir optimisé et validé deux méthodes analytiques permettant l'analyse de la contamination organique des surfaces des wafers, nous nous sommes intéressés à suivre la contamination des atmosphères des salles blanches. La présence des composés organiques volatils (COVs) est due à leur utilisation dans le processus de fabrication et plus particulièrement aux étapes de nettoyage des wafers à l'acétone et à l'isopropanol et à l'utilisation de résine et d'adhésifs qui génèrent du PGMEA et du HMDS. Les effets délétères de ces molécules sur les systèmes optiques des robots de photolithographie (Cf.2.2.3.5) justifient l'attention portée à ces composés et imposent de disposer d'une méthode permettant leur identification et leur quantification. Les méthodes actuellement utilisées pour analyser ces composés utilisent des sacs Tedlar (Cheng *et al.*, 2012), des canisters (Herrington, 2013) et des adsorbants solides (Lee *et al.*, 2012 ; Lobert *et al.*, 2009 ; Wu *et al.*, 2003 ; Muller *et al.*, 1994). Ces méthodes permettent des mesures en offline qui consistent à prélever l'air d'une salle blanche pendant quelques heures afin d'accumuler les polluants sur un piège puis à analyser l'échantillon avec une méthode adaptée. Ce mode opératoire donne accès à des concentrations moyennes sur la durée des prélèvements mais ne permet pas d'étudier la dynamique des concentrations. Or, l'utilisation très ponctuelle dans le temps et dans l'espace des solvants laisse à penser que les concentrations pourraient varier très rapidement d'un point à un autre de la salle blanche et d'un instant à l'autre. En conséquence, les parties optiques des robots de photolithographie peuvent être exposées à des concentrations élevées qui ne seront pas visualisées par les méthodes d'analyse communément utilisées. Cette sous-estimation des concentrations de l'exposition de l'optique conduit à une sous-estimation des risques mais interdit aussi l'identification et le traitement des sources ponctuelles de contaminants.

Afin de pouvoir suivre les variations des concentrations des espèces les plus critiques, il serait donc intéressant de disposer d'un protocole de mesure en ligne des COVs. Ce travail requiert un instrument comme le PTR-ToF-MS (*Proton Transfer Reaction – Time of Flight – Mass Spectrometer*) associant une haute résolution temporelle à une faible

limite de détection (dizaine de pptv). Cet instrument utilise la même réaction d'ionisation par transfert de proton que le HS-PTR-Quad-MS (Cf.4.3.2) mais cette fois-ci l'analyseur sépare les ions dans un temps de vol ayant une plus haute résolution en masse ce qui permet une meilleure identification des contaminants présents dans l'atmosphère des salles blanches. Le principe du temps de vol permet donc la mesure de tous les ions compris entre deux rapport de m/z choisis par l'expérimentateur ainsi tous les COVs présents dans l'air et ayant une affinité protonique supérieure à celle de l'eau seront détectés simultanément.

Une méthode d'identification et de quantification des composés les plus critiques dans la zone de photolithographie comme le TMS, le PGMEA, l'acétone et l'IPA utilisant un PTR-ToF-MS a donc été développée. La présentation et la validation de cette méthode ont fait l'objet d'un article soumis à la revue "*International Journal of Mass Spectrometry*" et intitulé "Monitoring of organic contamination in the ambient air of microelectronic clean room by Proton-Transfer Reaction / Time-of-Flight / Mass Spectrometry (PTR-ToF-MS)". Cet article est d'abord constitué par une étude en laboratoire sur la fragmentation des molécules d'intérêt afin de garantir leur identification lors des campagnes de terrain et d'une étude de l'influence de l'humidité sur la fragmentation des ions et sur leur détection. Dans un deuxième temps, cette méthode a été mise en œuvre sur le terrain dans une salle blanche de microélectronique. Elle a permis le suivi en ligne des concentrations de COVs dans la zone de photolithographie afin d'identifier les équipements défectueux à l'origine des émissions de COVs. Enfin, des mesures en amont et en aval des filtres chimiques de cette zone ont permis de déterminer l'efficacité de rétention de ces filtres vis-à-vis des COVs mesurés.

6.2 Suivi des composés organiques volatils dans l'air ambiant de salle blanche de microélectronique par PTR-ToF-MS



Contents lists available at ScienceDirect

International Journal of Mass Spectrometry

journal homepage: www.elsevier.com/locate/ijms



Monitoring of organic contamination in the ambient air of microelectronic clean room by proton-transfer reaction/time-of-flight/mass spectrometry (PTR–ToF–MS)

Nathalie Hayeck^{a,b,*}, Brice Temime-Roussel^a, Sasho Gligorovski^a, Aurélie Mizzi^a, Rachel Gemayel^a, Sabine Tlili^a, Philippe Maillot^c, Nicolas Pic^c, Thomas Vitrani^c, Irène Poulet^b, Henri Wortham^a

^a Aix Marseille Université, CNRS, LCE FRE 3416, 13331 Marseille, France

^b TERA Environnement, Actipôle Saint Charles, 131 Avenue de l'étoile, 13710 Fuveau, France

^c STMicroelectronics, Z.I. de Rousset-Peynier, F-13106 Rousset, France

ARTICLE INFO

Article history:

Received 22 July 2015

Received in revised form

24 September 2015

Accepted 25 September 2015

Available online xxx

Keywords:

Volatile organic compounds

PTR–ToF–MS

Trimethylsilanol

PGMEA

Microelectronic clean room

Photolithography

ABSTRACT

The organic contamination has been recently considered as the most important problem for the photolithography world in the semiconductor industry, especially when the photolithographic methods moved from 130 nm node to 32 nm node. One of the most common organic compounds found in photolithography areas of the clean room is Trimethylsilanol (TMS), which can adsorb on the optical lenses forming a thin molecular layer, hence causing damages. Salt crystal formation is another potential threat for the optical devices. In the clean rooms, this salt is produced by a light-induced reaction between ammonia and an acid. In the context of semiconductor industry, the involved acid is usually the acetic acid produced by hydrolysis from propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA), a commonly used organic compound in the photolithography.

Here, we present an innovative analytical method using a state-of-the-art proton-transfer reaction–time-of-flight–mass spectrometer (PTR–ToF–MS) for on-line and continuous survey of volatile organic compounds (VOCs) with an emphasis on TMS and PGMEA. The effect of relative humidity on the detection and fragmentation of these organic compounds was assessed. The new analytical method is operated in a real life clean room environment and the results were compared with those obtained with off-line measurements using automated thermal desorber–gas chromatography–mass spectrometry (ATD–GC–MS) as reference method.

The contamination sources were detected and identified, which is of paramount importance for the microelectronic fabrication plant. The trapping efficiency of the chemical filters used for AMCs filtration in the photolithography zone was determined.

© 2015 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Airborne Molecular Contaminants (AMCs) present in microelectronic clean rooms are of growing concern as they can inhibit semiconductor processing tool performance through deposit formations. Particularly of concern is the photolithography area where acidic contamination and refractive organic compounds contamination cause crystal salt formation and optical haze.

Acid gases in the photolithography area could react with other compounds to form salt films and crystals that deposit on optical surfaces, such as lenses, reticles, masks, and wafers causing losses in transmission and defects in printing process. It has been shown that the use of ammonia and sulfate was the cause of salt haze formation, while some studies showed that acidic airborne molecular contaminants (AMCs) are a contributing factor [1]. The presence of acetic acid deriving from propylene glycol methyl ether acetate (PGMEA) hydrolysis reaction contributes to the complex salt formation [2].

Refractive compounds, such as HMDS (Hexamethyldisilazane) that are used for wafer surface treatment, TMS (Trimethylsilanol), and HMDSO (Hexamethyldisiloxane) that are formed by hydrolysis of HMDS could adhere to lithography tool optics forming

* Corresponding author at: Aix Marseille Université, CNRS, Laboratoire de chimie de l'environnement, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo (case 29), 13331 Marseille, France. Tel.: +33 4 13551047.

E-mail address: nathalie.hayeck@etu.univ-amu.fr (N. Hayeck).

molecular films. These molecular films can physically absorb and scatter light causing an impact on circuit pattern formation onto the wafer. These compounds could also irreversibly degrade projection lenses by the deposition of SiO_x on the surface, which is difficult to remove without damaging optical coating. This coating is formed by the photodissociation of the silica containing compounds induced by the UV light used in the photolithography area ($\lambda = 193 \text{ nm}$), which decomposes a large fraction of organic compounds while more energetic photons with wavelengths smaller than 193 nm interact with almost all hydrocarbons [1,3–7]. Based on the refractory species in optical degradation caused by the presence of the volatile silica containing compounds, the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) specified the threshold values of the refractory compounds in the lithography clean room environments at 100 pptv [5].

In order to protect expensive optics, it is of crucial importance to control, on one hand, the concentrations of PGMEA and the refractory compounds, and on the other hand, the other VOCs in the clean room environment. For this purpose, real-time and continuous measurements of these compounds were carried out in the indoor atmosphere of a clean room setting using a Proton-Transfer Reaction–Time-of-Flight–Mass Spectrometry (PTR–ToF–MS). Real-time monitoring allows us to detect the contamination when it occurs and to correlate it with the processing event that caused this contamination.

2. Material and methods

2.1. Proton-transfer reaction–mass spectrometry

A commercial PTR–ToF–MS 8000 instrument (Ionicon Analytik GmbH, Innsbruck, Austria) was used in this study for laboratory tests and field measurements [8]. PTR–ToF–MS allows on-line and continuous monitoring of Volatile Organic Compounds (VOCs) [9] at mixing ratios as low as part per trillion by volume (pptv) level. In PTR–MS technique, the applied chemical ionization is based on a proton-transfer reaction, which is a soft ionization process between H_3O^+ ions and VOCs [9]. In principle, PTR–MS allows the estimation of the VOC levels without external calibration [9,10].

The reaction chamber pressure was fixed at 2.05 mbar , drift tube voltage at 400 V , and drift tube temperature at 333 K corresponding to an electric field strength applied to the drift tube (E) to buffer gas density (N) ratio of 102 Td ($1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$). This low value of E/N was chosen to reduce the fragmentation of protonated VOCs.

PTR–ToF–MS data were recorded using the TofDaq™ v1.2.86 data acquisition software (Tofwerk AG, Thun, Switzerland). Mass spectra were recorded up to m/z 500 at 1 s , 60 s , and 120 s integration time depending on the type of measurements. The commercial software TofViewer v1.4.3 was used for raw spectral data analysis, mass calibration, peak fitting, and area extraction. Mass calibration was performed using internal calibration based on two ions having known exact mass: hydronium ion isotope ($\text{H}_3^{18}\text{O}^+$ m/z 21.022) and protonated acetone ($\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$ m/z 59.049) [11]. For peak fitting and integration, modified Gaussian function was used. A calibration gas standard (TO-14A Aromatic Mix, Restek Corporation, Bellefonte, USA) ($100 \pm 10 \text{ ppb}$ in Nitrogen) was used to regularly assess the instrument performance, including mass resolution, mass accuracy, and relative mass-dependent transmission efficiency. Combined with a mass accuracy in the range of $5\text{--}20 \text{ ppm}$, the mass resolution $m/\Delta m$ of $3500\text{--}4000$ (at full width at half maximum) achieved during the series of experiments enabled separation and formula assignment for most of the ions comprising the mass spectra.

2.2. Laboratory tests

2.2.1. VOCs fragmentation patterns

Laboratory experiments were performed to evaluate the fragmentation patterns of ethyl acetate, isopropyl alcohol, acetic acid, TMS, and PGMEA at 102 Td drift source conditions, 21°C , and 40% of RH, representative of the clean room environment monitoring conditions. Standard solutions of each organic compound having a purity of at least 98% were used to generate a gaseous flux of these compounds at known concentrations in nitrogen as a carrier gas. A generation system for volatile and semi-volatile organic compounds adapted from Temime et al. [12] was used. Standards were placed in a vial sealed with a PTFE cap and septum through which a piece of capillary column was passed. This vial was placed in a VOC generation glass cell flushed with constant Nitrogen flow (50 mL min^{-1}) and diluted with an additional Nitrogen flow of 0.5 L min^{-1} .

2.2.2. Influence of the reagent ion hydrate clusters on signal intensity

Water content effect when operating the PTR–ToF–MS at low drift tube E/N ratio promotes clustering of H_3O^+ molecules with H_2O (i.e. water clusters, $m/z = 37.0501$, $m/z = 55.0395$), which can act as reagent ions. The effect of the water cluster ion formation on signal intensity was assessed by changing the water content of the sample. A detailed description of the method is given by de Gouw et al. [13]. Different water contents were obtained by varying proportions of a humidified nitrogen flow and a dry nitrogen flow used for dilution at 21°C . The nitrogen was humidified by passing it through a bubbler filled with deionized water at room temperature.

The resulting relative humidity (RH) was measured at the inlet of the PTR–ToF–MS by a temperature–humidity mini probe (HygroClip-SC04, Rotronic International). The tested levels of RH at $\pm 1.5\%$ were 0% , 10% , 20% , 40% , and 60% and 80% for TMS and PGMEA, and 0% and 40% for acetic acid, isopropyl alcohol (IPA), and ethyl acetate.

2.3. Field measurements

Using the settings validated during the laboratory experiments, the PTR–ToF–MS was deployed in situ to measure the VOCs concentrations in the ambient air of clean room setting of a semi-conductor fabrication plant. Seventeen locations within the photolithography floor were sequentially monitored every 30 min over four $1\text{--}2$ days periods. For this purpose, a multiposition common outlet flow path selector valve system (Vici) and a vacuum pump were used. The benefit of this valve is that the 30-m lines corresponding to the nonselected flows are continuously flushed by the pump through a common outlet, avoiding delayed response. Some additional measurements were carried out to determine the cleaning efficiency of the air filtration devices.

2.4. ATD–GC–MS measurements

In order to validate the results obtained with PTR–ToF–MS, parallel measurements were carried out using Automated Thermal Desorber–Gas Chromatography–Mass Spectrometry (ATD–GC–MS, Perkin Elmer) as a reference analytical method. This comparison was applied during the assessment of the air filtration devices. For this purpose, in parallel to the on-line PTR–ToF–MS measurements, air samples were collected on Tenax TA tubes at a flow rate of 100 mL min^{-1} using an aspiration pump for $4\text{--}5 \text{ h}$. The Tenax TA tubes were then desorbed in the ATD and the organic compounds were separated and detected by GC–MS. An Automated Thermal Desorber TurboMatrix 650 coupled to a Clarus 500 GC–MS equipped with a PE-5MS (5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane,

length 30 m, i.d. 0.25 mm, film thickness 1 μm) analytical column and a quadrupole mass detector were used. The inlet split flow was turned off in order to transfer all trace species into the cold trap, whereas the outlet split flow was controlled at 16 ml min⁻¹ to avoid residual species in the cold trap that may lead to overextended chromatographic peaks. The GC–MS operated at oven temperature from 40 °C to 100 °C at a rate of 10 °C min⁻¹, and remained at 100 °C for 7.5 min, then ramped to 160 °C at a rate of 7.5 °C min⁻¹ and maintained at 160 °C for 5 min and finally ramped to 320 °C at a rate of 7.5 °C min⁻¹ and remained at 320 °C for 4.2 min [14].

For quantitation, a mixture solution of the organic compounds that are usually found in the clean room environment was prepared in methanol. Serial dilutions were made to prepare the calibration standards. To establish calibration curves, 1 μl of the liquid standard solutions was directly syringe-injected onto the sorbent bed via the sampling end of the Tenax TA tubes.

3. Results and discussions

3.1. VOCs fragmentation patterns

Table 1 shows the fragmentation patterns obtained with the pure standard VOCs. It also includes the measured accurate mass at the center of the Gaussian fitted peak, the calculated exact mass, and the resulting mass accuracy of each fragment ion.

The source conditions ($E/N=102$ Td) were chosen to promote the formation of the pseudo-molecular ion. Preliminary tests carried out at standard operating conditions (125 Td) showed that TMS and PGMEA pseudo-molecular ions only contributed to 18% and 4% of the total signal, respectively.

Despite the chosen PTR–MS drift conditions (102 Td), fragmentation still occurs in the drift tube for many of the VOCs under study. The $[\text{M}+\text{H}]^+$ ions of acetic acid, ethyl acetate, TMS, and PGMEA contribute to 75%, 36%, 36%, and 15% of the total signal, respectively. Even more substantial fragmentation was observed for IPA where trace amounts of the protonated molecules (0.5%) were obtained.

Peaks resulting from the loss of common neutral fragments, such as H_2O , were observed for acetic acid, IPA, and TMS, in accordance with previous studies [15]. Other neutral losses observed include C_2H_4 (ethyl acetate), $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$, and CH_4O (PGMEA). TMS undergoes a distinctive pattern in its mass spectrum as in presence of water the pseudo molecular ion of TMS $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$ replaces one methyl group with H_2O to form $\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}^+$ at m/z 93.0372. This reaction is the result of the strong bond formed between Si and O atoms and it characterizes the siloxanes [16]. Water loss reaction from the ions $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$ and $\text{C}_2\text{H}_9\text{O}_2\text{Si}^+$ leads to the formation of the ions $\text{C}_3\text{H}_9\text{Si}^+$ and $\text{C}_2\text{H}_7\text{OSi}^+$ at m/z 73.047 and 75.026, respectively.

3.2. Quantitation of VOCs in the clean room

3.2.1. Specific ion selection for VOCs quantitation

On the basis of the accurate mass determination of the fragment ions and on the fragmentation patterns of pure standards, Table 1 lists the eleven VOCs that could be tentatively identified during the monitoring of the photolithography area of the clean room and of the chemical filters trapping efficiency assessment, namely acetaldehyde, ethanol, acetone, acetic acid, isopropyl alcohol, ethyl acetate, benzaldehyde, toluene, C_8 aromatics, TMS, and PGMEA. ATD–GC–MS confirmed the identification of acetone, isopropyl alcohol, benzaldehyde, toluene, C_8 aromatics, TMS, and PGMEA. Having low breakthrough volumes on Tenax TA [17], the other VOCs were not well adsorbed on these tubes. Furthermore, these compounds are present at low mixing ratios in the clean room atmosphere; therefore, they are not detected by ATD–GC–MS. While acetone and isopropyl alcohol are present at high mixing

ratios, and therefore, even if they are not well retained by the sorbent, the remained quantity will be detected by ATD–GC–MS.

The mixing ratios of VOCs are expressed in parts per billion by volume (ppbv) calculated using the equation described by Lindinger et al. [9]:

$$[\text{VOC H}^+] = [\text{H}_3\text{O}^+]_0 [\text{VOC}] kt \quad (1)$$

where $[\text{H}_3\text{O}^+]_0$ and $[\text{VOC H}^+]$ are the transmission corrected densities of the primary ion H_3O^+ and of the protonated VOC ions, respectively, expressed in counts per second (cps). k is the reaction rate constant between the VOC and H_3O^+ ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$) and t is the residence time of the ions in the drift tube ($t = 100 \mu\text{s}$) [9].

In the present case however, fragmentation occurs for many of the VOCs under study so that in order to calculate the exact concentration of a compound, the sum of the pseudo-molecular ion and its respective fragments need to be considered. This approach can be compromised because several VOCs could have overlapping fragments in real samples containing many VOCs. Consequently, the chosen strategy to minimize such effects was to track one specific ion for each compound that has no known interference with a fragment from other compound and to apply a correction factor corresponding to the known transmission corrected fragmentation patterns. It follows that the specific ion chosen for quantitation of IPA was $\text{C}_3\text{H}_9\text{O}^+$ (m/z 61.065). Even if the abundance of the pseudo molecular ion of IPA is very low compared to the ion C_3H_7^+ (m/z 43.055), this latter ion is a non-specific fragment formed by the protonation reaction of alcohols and esters [15]. Therefore, the pseudo-molecular ion (m/z 61.065) was used as specific ion for IPA. The protonated ion $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}_2^+$ at m/z 89.06 was selected for ethyl acetate quantitation. The other fragments, $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ at m/z 61.029 and $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}^+$ at m/z 43.018, overlap with ions relative to acetic acid.

In order to calculate the mixing ratio of acetic acid using its protonated ion, the fraction of the ion $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}_2^+$ corresponding to the fragment of ethyl acetate should be subtracted from the total intensity of this ion.

The fragment $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^+$ at m/z 73.065 is the most abundant fragment (71%) resulting from the PGMEA compound. As a result, it could be used as specific ion to monitor the mixing ratio of PGMEA in clean room environment. Nevertheless, potential interference with the pseudo-molecular ion of 2-butanone, a ubiquitous organic compound in the clean room environment, can lead to an overestimation of the PGMEA levels. In order to overcome any interference with other VOCs, another fragment should be used as specific ion of PGMEA for which no interference with another compound is observed. For this reason, the organic compounds that are usually identified by the reference ATD–GC–MS analytical method as contaminants in this clean room were investigated. No compound was found to have an interference with the fragment of PGMEA at m/z 101.06. The latter implies that the fragment ion at m/z 101.06 could be used as specific fragment for PGMEA monitoring and quantitation. For TMS, the pseudo-molecular ion $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$ at m/z 91.058 was chosen as specific fragment to calculate the TMS levels in the clean room environment. The remaining VOCs, acetaldehyde, acetone and ethyl alcohol, toluene, C_8 aromatics, and benzaldehyde are not expected to fragment nor to suffer from interference so that their protonated ion could be used for quantitation.

3.2.2. Reaction rate constants of VOCs with the monohydrate and the dihydrate water ion

Table 2 lists the reaction rate constants with H_3O^+ used for quantitation. The reaction rate constants (k) with H_3O^+ were used from Cappellin et al. [10] for all the identified organic compounds except the PGMEA and TMS.

To the best of our knowledge, there are no experimentally measured rate constants for the reactions between H_3O^+ and these two compounds, i.e. PGMEA and TMS. For this reason, we

Table 1

Ions observed during pure compound fragmentation assessment via PTR–ToF–MS at E/N of 102 Td, their abundance, calculated exact mass, measured accurate mass, mass accuracy of each detected ion, and the limit of detection (LOD) of each compound.

Organic compound	Ion (abundance %)	Calculated exact mass (m/z)	Measured accurate mass (m/z)	Mass accuracy (ppm)	Limit of detection (ppbv)
TMS	$C_3H_{11}OSi^+$ (36)	91.0579	91.056	21	0.03
	$C_2H_9O_2Si^+$ (12)	93.0372	93.035	23	
	$C_2H_7OSi^+$ (11)	75.0266	75.026	8	
	$C_3H_9Si^+$ (34)	73.0473	73.047	4	
PGMEA	$C_6H_{13}O_3^+$ (15)	133.0865	133.085	11	0.32
	$C_5H_9O_2^+$ (9)	101.0603	101.060	3	
	$C_4H_9O^+$ (71)	73.0653	73.065	4	
IPA	$C_3H_9O^+$ (0.5)	61.0653	61.064	22	8.09
	$C_3H_7O^+$ (2)	59.0497	59.049	12	
	$C_3H_7^+$ (70)	43.0548	43.054	19	
	$C_3H_5^+$ (21)	41.0391	41.038	27	
Acetic acid	$C_2H_5O_2^+$ (75)	61.0290	61.028	16	0.86
	$C_2H_3O^+$ (21)	43.0184	43.018	9	
Ethyl acetate	$C_4H_9O_2^+$ (36)	89.0603	89.060	3	0.19
	$C_2H_5O_2^+$ (45)	61.0290	61.028	16	
	$C_2H_3O^+$ (14)	43.0184	43.018	9	
Acetone	$C_3H_7O^+$	59.0497	59.049	12	0.22
Acetaldehyde	$C_2H_5O^+$	45.0340	45.034	0	0.41
Ethyl alcohol	$C_2H_7O^+$	47.0497	47.049	15	0.05
Toluene	$C_7H_9^+$	93.0704	93.068	26	0.05
C_8 aromatics	$C_8H_{11}^+$	107.0861	107.086	1	0.04
Benzaldehyde	$C_7H_7O^+$	107.0497	107.049	7	0.01

Table 2

Polarizabilities (α), electric dipole moment (μ), calculated protonation rate constant ($k_{\text{calculated}}$), protonation rate constant obtained by Cappellin et al. ($k_{\text{Cappellin}}$), the relative deviation between the two types constant, and the X_R value obtained.

Organic compound	α (10^{-24} cm ³) ^a	μ (D) ^b	$k_{\text{calculated}}$ (10^{-9} cm ³ s ⁻¹)	$k_{\text{Cappellin}}$ (10^{-9} cm ³ s ⁻¹)	Relative deviation (%) ^c	X_R
PGMEA	13.21 ± 0.5	2.335	2.957	–	–	0.68
TMS	10.38 ± 0.5	1.499	2.383	–	–	1.12
Toluene	12.32 ± 0.5	0.2721	2.118	2.08	1.8	0 ^d
Xylene	14.23 ± 0.5	0.2587	2.243	2.27	1.2	0 ^d
Acetone	6.33 ± 0.5	3.118	3.353	3.44	2.5	0.68 ^d
IPA	–	–	–	2.39	–	–1.06
Acetic acid	–	–	–	2.36	–	0.68
Ethyl acetate	–	–	–	4.49	–	–0.92
Ethyl alcohol	–	–	–	2.30	–	0.68 ^d
Acetaldehyde	–	–	–	3.24	–	0.68 ^d
Benzaldehyde	–	–	–	3.97	–	0 ^d

^a Polarizabilities in 10^{-24} cm³ obtained using ACD/Chemsketch software v.12.01.

^b Electric dipole moment in D obtained by HYPERCHEM software using Ab Initio method with 6-31G* basis set.

^c Relative deviation is obtained from the equation below: $RD = 100 \times [(k_{\text{calculated}}) - (k_{\text{Cappellin}})] / (k_{\text{Cappellin}})$.

^d Estimated from De Gouw et al. [13].

have theoretically calculated these two rate constants using the “Collision rate calculator” software provided by the manufacturer (Ionicon) of PTR–MS based on the parameterized reaction rate theory by Su and Chesnavich [18]. In order to achieve the calculation of reaction rate constants with H_3O^+ , the polarizability of each molecule was calculated by ACD/Chemsketch software v.12.01 and the electric dipole moment by HYPERCHEM software using Ab Initio method with 6-31G* basis set. To validate the theoretical method, a comparison between the calculated and experimentally observed rate constants [10] has been undertaken for three VOCs. The calculated and observed rate constants of toluene, xylene, and acetone are summarized in Table 2. As can be seen in this table, the relative deviation (RD) between the calculated rate constants and those obtained by Cappellin et al. is less than 3% for the three compounds. Therefore, it was concluded that the method used to calculate the protonation rate constant is suitable and could be applied to calculate the rate constants of PGMEA and TMS. The protonation rate constants are 2.96×10^{-9} cm³ s⁻¹ for PGMEA, 2.38×10^{-9} cm³ s⁻¹ for TMS, 2.30×10^{-9} cm³ s⁻¹ for ethyl alcohol, 2.39×10^{-9} cm³ s⁻¹ for isopropyl alcohol, 3.24×10^{-9} cm³ s⁻¹ for acetaldehyde, 2.36×10^{-9} cm³ s⁻¹ for acetic

acid, 4.49×10^{-9} cm³ s⁻¹ for ethyl acetate, and 3.97×10^{-9} cm³ s⁻¹ for benzaldehyde [10].

The fraction of water cluster ions in the drift tube of the PTR–MS is represented in Fig. 1 as a function of the sample water content.

The proportion of dihydrate $H_3O^+(H_2O)$ cluster at m/z 37.0501 increases with the relative humidity reaching 30% at 40% of RH, which is relevant for the clean room environment. Since many VOCs can react with the clusters, it is important to evaluate their respective reaction rate constants.

The rate constants with $H_3O^+(H_2O)$ needed to account for the potential water cluster ion contribution to the ion signal were calculated using the equation proposed by De Gouw et al. [13]:

$$\text{normalized ion signal} = 10^6 \frac{i[RH^+]}{i[H_3O] + X_R \times i[H_3O^+(H_2O)]} \quad (2)$$

where the normalized ion signal is given in ncps (normalized counts s⁻¹); $i[RH^+]$, $i[H_3O^+]$, and $i[H_3O^+(H_2O)]$ are the ion signals (in counts s⁻¹) of the VOC ion, H_3O^+ and $H_3O^+(H_2O)$, respectively. The VOC ion signal is normalized to a standard ion signal of 10^6 counts s⁻¹ (cps). X_R factors reflect the difference in mass-dependent detection efficiencies for H_3O^+ and $H_3O^+(H_2O)$ ions and difference in rate

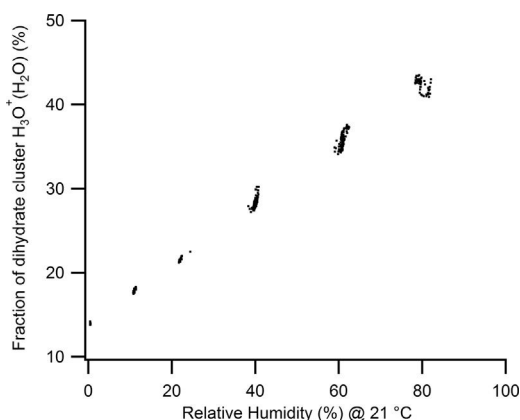


Fig. 1. The fraction of dihydrate cluster in the drift tube for different levels of relative humidity (%).

constants for the reaction between the VOC and H_3O^+ and between VOC and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ [13]. The value of X_R has to be empirically determined considering that the normalized ion signal obtained by Eq. (2) is independent of RH [13,19,20]. The obtained values of X_R at 40% of relative humidity are given in Table 2. In this study, the intensities of the ions were corrected by their corresponding transmissions. Therefore, the obtained values of X_R represent only the rate constants of the reactions between the VOCs and the dihydrate water cluster. The rate constants for the reaction between the VOCs and $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (k_{cluster}) are obtained by multiplying the X_R values with the rate constant (k) for the reaction between the VOCs and H_3O^+ .

The X_R values for PGMEA, TMS, IPA, Acetic Acid, and Ethyl Acetate, shown in Table 2, were experimentally determined. For the other compounds, the values were adopted from de Gouw et al. [13] by modifying the values to ensure that X_R represents only the reaction rate constant with $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$ (k_{cluster}). Three types of behavior were noticed concerning the measured X_R values. For the first one, a value slightly higher than 1 was obtained for TMS, which means that the protonation reaction of TMS by the water cluster could be more effective than by the primary ion H_3O^+ . The second behavior was for PGMEA and acetic acid with X_R values lower than 1 (0.68). In this case, the reaction of these two compounds with the first water cluster is slower than the reaction with primary H_3O^+ ions. The third behavior consisted in negative values of X_R , which also means that the reaction with primary ions is much faster and that an underestimation of the first water cluster occurs due to a potential fragmentation of this cluster between the drift tube and the MS [21,22].

Fig. 2 shows the sum of the ions corresponding to TMS at 0%, 10%, 20%, 40%, 60%, and 80% of relative humidity.

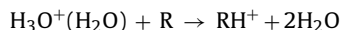
The intensity of each ion is corrected by its corresponding transmission efficiency. The signal of TMS normalized to the signal of H_3O^+ increases with the relative humidity. The signal of TMS was then normalized using the sum of H_3O^+ primary ion and the first water cluster $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})$. The addition of the first water cluster did not completely compensate the increase in the signal when the relative humidity increases. Therefore, in order to overcome the dependence of TMS signal on the humidity, ion signals are normalized to $i[\text{H}_3\text{O}^+] + X_R \times i[\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})]$. The variation of the TMS signal with the relative humidity is compensated only when the X_R value is determined for each level of relative humidity.

3.2.3. Effect of RH on the fragmentation of TMS

Fig. 2 shows also the variation of the ratio between TMS fragments and the specific ion $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$ at m/z 91.0579 of TMS with the variation of the relative humidity level. The variation of the

correction factor is also represented. The correction factor and the ratios of the fragments exhibit a decreasing tendency with the increase of the humidity. To overcome this variation and to be able to properly estimate the mixing ratio of TMS using only the specific ion, the variation of the correction factor was plotted using a polynomial fit of a second order. The emerged equation of this fit could be used to determine the correction factor that should be applied to the intensity of the specific fragment for different levels of relative humidity varying from 0 to 80%.

The decrease in the ratio of fragments and the increase of the normalized TMS signal with the relative humidity are mainly due to the increase of the pseudo-molecular ion of TMS $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$. The latter implies that TMS reacts with water cluster to form the ion $\text{C}_3\text{H}_{11}\text{OSi}^+$ by [21]:



The difference between the proton affinity of TMS (814 kJ mol^{-1}) [15] and the water cluster (808 kJ mol^{-1}) [23] is smaller than the difference between the proton affinity of TMS and the proton affinity of water (691 kJ mol^{-1}). The smaller difference in proton affinity undergoes less fragmentation of the pseudo-molecular ion of TMS. There is no sufficient excess of energy to break the bonds in the protonated compounds [24]. For this reason, the intensity of the ion at m/z 91.0579 increases with the relative humidity.

3.2.4. Limit of detection

The experimental detection limit was calculated as three times the standard deviation on background samples. The detection limits for the identified VOCs during the monitoring campaign are listed in Table 1 and range between 0.01 ppbv and 8.09 ppbv. High detection limit for IPA results mainly from the use of its pseudo-molecular ion for quantitation, which contributes less to the total signal of IPA.

3.2.5. Comparison between PTR-ToF-MS and ATD-GC-MS results

In order to validate the on-line measurements by PTR-ToF-MS and the methodology applied to determine the mixing ratio of VOCs, parallel measurements were carried out using ATD-GC-MS technique as a reference analytical method. The PTR-ToF-MS data represent the mean values of the mixing ratios measured during the sampling procedure for the ATD-GC-MS analysis.

The values obtained by PTR-ToF-MS are calculated using Eq. (3) for TMS and for PGMEA using the intensity of the specific ion multiplied by the corresponding correction factor. Regarding the PGMEA, the mixing ratios were also determined by summing the intensities of all its fragments and without applying a correction with the X_R factor (Table 3). As can be seen in Table 3, this method leads to an overestimation of the PGMEA mixing ratio, which could be ascribed to the interference between the PGMEA fragments and other compounds having the same mass, and to the absence of the correction by dihydrate water cluster. When comparing the results obtained by PTR-ToF-MS, using Eq. (3) and the results obtained with ATD-GC-MS, the relative deviation (RD) between the two analytical techniques varies between 6 and 37%. Taking into consideration the relative standard deviation (RSD) of the two analytical methods, the results obtained by PTR-ToF-MS measurements are in a good agreement with ATD-GC-MS results. Similarly, the mixing ratios of Toluene and C_8 aromatics obtained with the PTR-ToF-MS are in good agreement with the results obtained by ATD-GC-MS technique considering the RSD of each technique and the low levels of these compounds in the clean room environment. C_8 aromatics represent the sum of o, m, p-xylene, and ethylbenzene, which have the same pseudo-molecular ion, and therefore, the same m/z value. A discrepancy between the two analytical measuring techniques was observed only with respect to TMS. The mixing

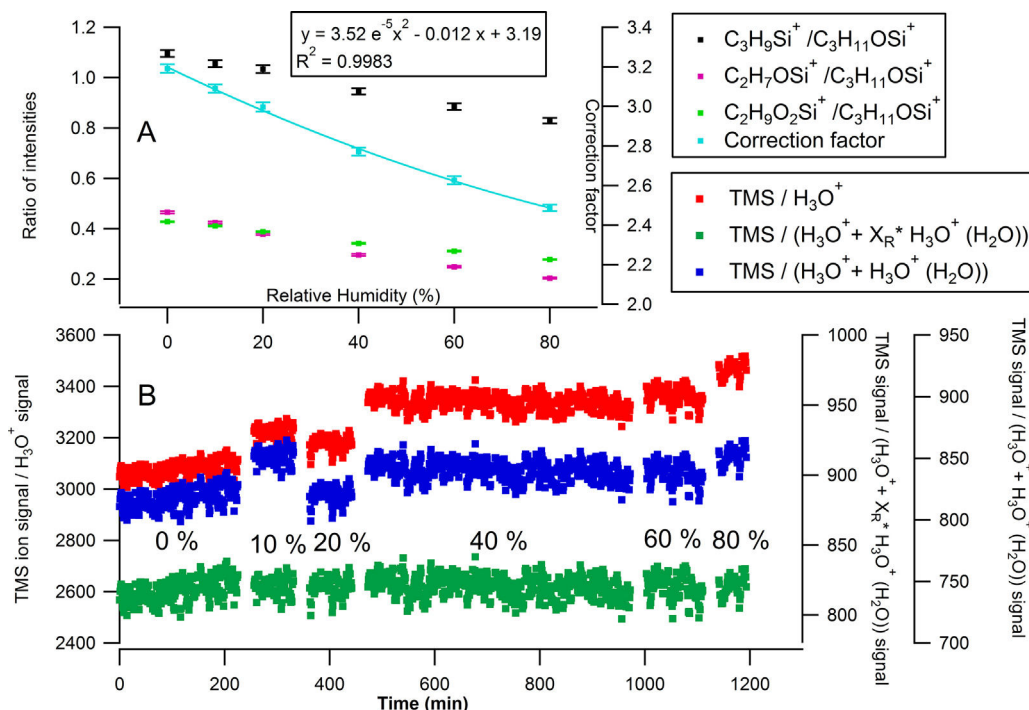


Fig. 2. (A) The ratio between the intensity of fragment ions and specific ion of TMS for different levels of relative humidity at E/N 102 Td, variation of the correction factor for TMS and (B) variation of TMS signal normalized to H_3O^+ , H_3O^+ and $H_3O^+ (H_2O)$, H_3O^+ and $XH^+ H_3O^+ (H_2O)$ with the variation of relative humidity level between 0% and 80%.

Table 3
Mixing ratios of PGMEA, TMS, toluene, and xylene obtained by PTR-ToF-MS and ATD-GC-MS techniques ($k_{PGMEA} = 2.957 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{TMS} = 2.383 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{Toluene} = 2.08 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; $k_{Xylene} = 2.27 \times 10^{-9} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$).

	PGMEA mixing ratio (ppbv) $\pm$ RSD (%)				TMS mixing ratio (ppbv) $\pm$ RSD (%)		Toluene mixing ratio (ppbv) $\pm$ RSD (%)		C8 compounds mixing ratio (ppbv) $\pm$ RSD (%)	
	PTR-ToF-MS*	PTR-ToF-MS**	ATD-GC-MS	RD ^c (%)	PTR-ToF-MS	ATD-GC-MS	PTR-ToF-MS	ATD-GC-MS	PTR-ToF-MS	ATD-GC-MS
Upstream filter 1	4.39 $\pm$ 23 ^a	2.19 $\pm$ 23 ^a	3.32 $\pm$ 15 ^b	34	1.21 $\pm$ 23 ^a	0.018 $\pm$ 15 ^b	0.16 $\pm$ 25 ^d	0.1 $\pm$ 15 ^b	0.080 $\pm$ 25 ^d	0.040 $\pm$ 15 ^b
Upstream filter 2	2.50 $\pm$ 23 ^a	1.29 $\pm$ 23 ^a	2.06 $\pm$ 15 ^b	37	0.78 $\pm$ 23 ^a	0.036 $\pm$ 15 ^b	ND***	ND***	0.057 $\pm$ 25 ^d	0.020 $\pm$ 15 ^b
Upstream filter 3	4.99 $\pm$ 23 ^a	2.06 $\pm$ 23 ^a	2.19 $\pm$ 15 ^b	6	1.28 $\pm$ 23 ^a	0.039 $\pm$ 15 ^b	0.21 $\pm$ 25 ^d	0.15 $\pm$ 15 ^b	0.082 $\pm$ 25 ^d	0.082 $\pm$ 15 ^b

* Mixing ratio corresponds to the sum of all PGMEA fragments.

** Mixing ratio obtained by Eq. (3).

*** Not detected.

^a Relative standard deviation (RSD) for PTR-ToF-MS is obtained from the error made on the evaluation of ions transmission in the PTR-ToF-MS and the error made on the theoretical estimation of the protonation rate constant.

^b RSD for ATD-GC-MS technique are estimated on the basis of errors made on adsorption and desorption efficiencies of Tenax TA adsorbent and from errors made on ions transmission in the MS.

^c Relative deviation is obtained from the equation below: $RD = 100 \times [(ATD-GC-MS) - (PTR-ToF-MS)] / (ATD-GC-MS)$.

^d Relative standard deviation (RSD) for PTR-ToF-MS is obtained from the error made on the evaluation of ions transmission in the PTR-ToF-MS and the error made on the experimental value of the protonation rate constant [10].

ratios obtained with the PTR-ToF-MS are between 22 and 67 times higher than those obtained with the ATD-GC-MS technique. This difference could be explained by the low trapping efficiency of TMS on Tenax TA used in the sampling tubes for ATD-GC-MS analysis [25]. In recent studies, new sampling sorbents were developed, such as carbon-based sample traps [26] and dual-bed tubes packed with Tenax TA and Carboxen 569 [27]. These investigators [26,27] demonstrated that Tenax TA is not an efficient sorbent to trap TMS.

Hence, in order to determine the mixing ratios (ppbv) of the VOCs measured by PTR-ToF-MS at a specific level of first water cluster, the following equation should be applied:

$$[R] = 1.65 \times 10^{-11} \times \frac{U_{\text{drift}} \times T^2}{k \times p^2} \times \frac{i[(m/z)^{\text{specific ion}}] \times C}{i[H_3O^+] + X_R \times i[H_3O^+(H_2O)]} \quad (3)$$

where $i[(m/z)^{\text{specific ion}}]$, $i[H_3O^+]$, and $i[H_3O^+(H_2O)]$ are the ion signals of the specific ion of the VOC, H_3O^+ , and $H_3O^+(H_2O)$, respectively, divided by their corresponding transmission efficiency; U_{drift} (V) is

the voltage of the drift tube, T (K) is the temperature in the drift tube, p (mbar) the pressure in the drift tube, and k ($\text{cm}^3 \text{ s}^{-1}$) is the proton-transfer reaction constant. The correction factor C should be applied to the specific ion in order to obtain the global quantity of the corresponding VOC.

3.3. Occurrence of VOCs in the photolithography zone

Box plots of the identified VOCs in the ambient air of the clean room are represented in Fig. 3. The box represents the median, Q1 and Q3 values of the mean mixing ratio measured in the photolithography zone (next to tools, upstream and downstream of chemical filters). The whiskers represent the minimum and maximum levels of the mean values of the measured mixing ratios. The mean value for each compound obtained from all the measurements is also depicted in Fig. 3 by black squares.

Table S1 (Supplementary Material) shows the VOCs detected in the photolithography area with the corresponding mean value,

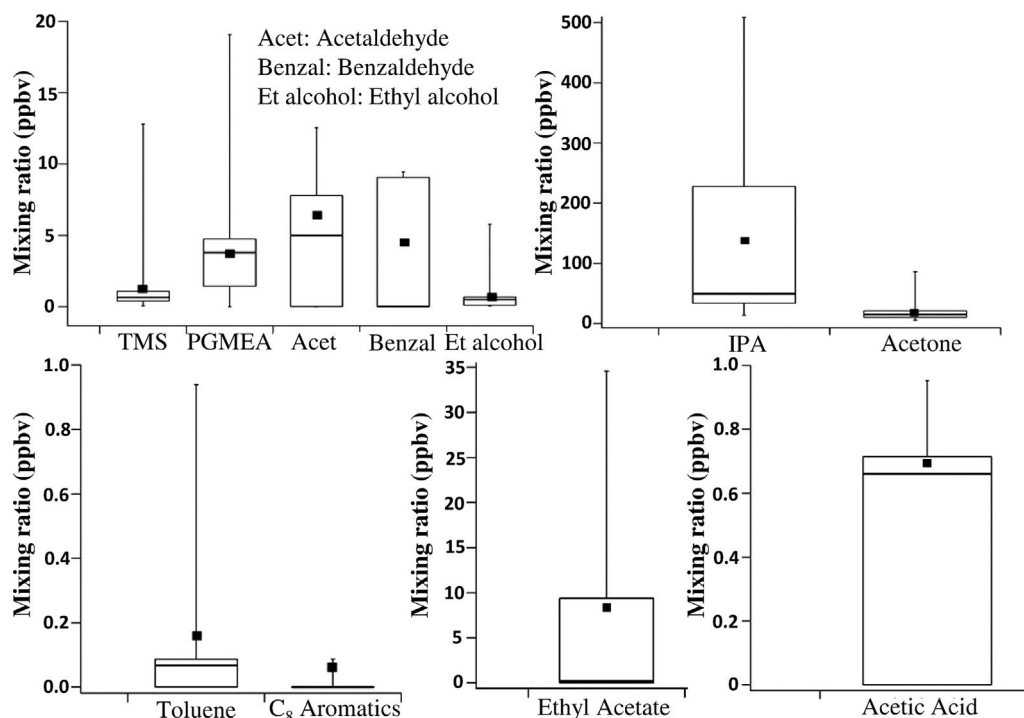


Fig. 3. Box plot figure and mean value (in black squares) of volatile organic compounds detected in the photolithography zone of the clean room environment.

maximum and minimum mixing ratio of each compound measured using the high time resolution (1 s) or low time resolution (2 min).

Supplementary Table S1 related to this article can be found, in the online version, at <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijms.2015.09.017>.

Ethyl acetate, IPA, and acetone: Ethyl acetate and IPA have been detected at low and high levels only in some specific locations of the clean room. For this reason, the box plots of these two compounds show maximum and Q3 values very high compared to the median value. Fig. 3 shows a mean value of IPA of 138 ppbv with a maximum value of 510 ppbv. Table S1 shows that IPA reached 237 ppbv when measured using the high time resolution parameter next to Tool 15 while a mixing ratio of only 28 ppbv was detected next to the same tool using the low time resolution. This comparison shows that the high time resolution measurements allow detection of fugitive emissions of the VOCs. A mean value of 200 ppbv of IPA was found next to Tools 20, 21, 22, 23, and 24. Acetone also exhibits a high maximum mean value at 86 ppbv compared to the mean value of mixing ratios measured in the clean room (18 ppbv). The high levels of acetone and IPA could be associated to the extensive use of these solvents for photoresists purpose in microelectronic clean room environment [28]. In the literature [29], even higher mixing ratios have been reported, i.e. 610 ppbv of IPA and 330 ppbv of acetone. Wu et al. [28] using the thermal desorption method with multisorbent tubes reported 251 ppbv of acetone and 356 ppbv of IPA. These two compounds are photodissociated at wavelengths smaller than 193 nm and form extremely reactive free radicals. The recombination of the formed radical species or further reaction with acetone and IPA can induce the formation of larger organic compounds, which can contaminate the optical lenses [29].

Fig. 4 shows the variation of IPA and acetone measured upstream the chemical filter number 2 using the low time resolution. The fragmentation patterns show that the ion $C_3H_7O^+$ (m/z 59.0497) is formed at 2% from the protonation of IPA when measured by PTR-ToF-MS. The peaks of acetone at 250 min and at 680 min do not only correspond to the fragment of IPA because the abundance of the fragment $C_3H_7O^+$ is higher than 2%. This result proves that

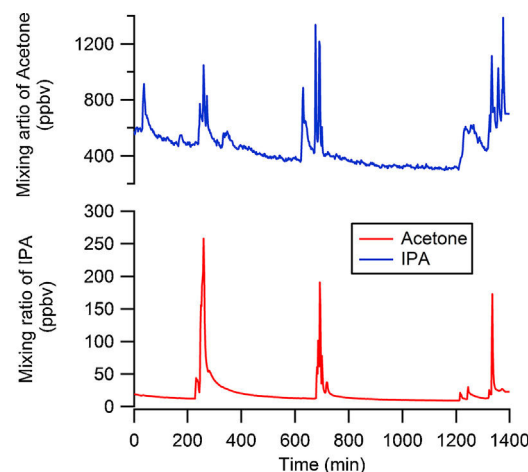


Fig. 4. Mixing ratios of acetone and IPA measured upstream filter 2 using a PTR-ToF-MS time resolution of 2 min.

the measured acetone levels are a result of the extensive use of this solvent during the fabrication process.

PGMEA: Regarding PGMEA, levels higher than the threshold limit of 5 ppbv were measured around tool 2. These high values explain the maximum mean value reached (Fig. 3) while PGMEA shows a mean value of 4 ppbv in the clean room. High levels of PGMEA in the order of 100 ppbv were found in a previous study conducted in the same clean room [2]. Authors measured such high PGMEA levels during the operation period of the tool and they found that this contamination was related to the solvent vapor emission from improper exhaust tubes.

Toluene and C₈ aromatics: These organics are not typical contaminants of the clean room environment and they are usually infiltrated from the outside air or could derive from many indoor materials [30]. Toluene exhibited more variation between the different locations than the C₈ aromatics. The maximum level of C₈

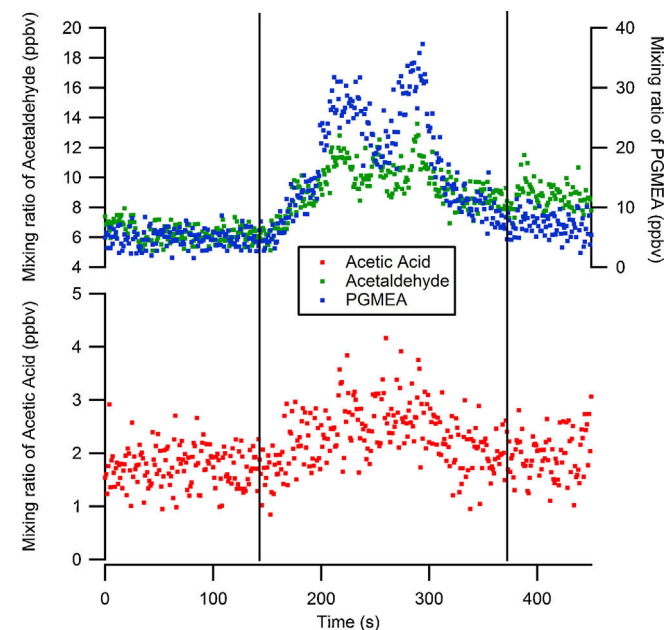


Fig. 5. Mixing ratios of PGMEA, acetaldehyde, and acetic acid measured next to three tools. The area between the two lines corresponds to measurement sequences of the leaking tool using a time resolution of 1 s.

aromatics of 0.26 ppbv was measured at the upstream filter 3. Muller et al. [30] found that the level of ethyl benzene in four different clean rooms is comparable to the level of this compound in an urban office environment and higher than the measured levels at a rural office environment [30]. In contrast, much higher levels were reported by Wu et al., i.e. mixing ratios 74 ppbv of C₈ aromatics and 31 ppbv of toluene [28].

TMS, HMDSO, acetic acid, and acetaldehyde: TMS, HMDSO, as well as acetic acid and acetaldehyde may arise as byproducts of the numerous photolithography processes [2,3,31]. TMS is considered as one of the main contaminants having irreversible and dramatic impact on optical lenses [1,5] and is formed by hydrolysis of HMDS, an adhesion promoter of photoresists [3,31] or by the equilibrium between HMDSO (Hexamethyldisiloxane) and TMS. This equilibrium is shifted to the formation of TMS in the presence of 40% of RH, which is available in the clean room environment [25]. Seguin et al. have shown that this hydrolysis converts HMDS to TMS at 98% and to HMDSO at 1% in similar clean room environment conditions (50% of RH and 25 °C) [31]. These findings could explain the absence of HMDSO in the present study. Fig. 3 shows mean value (1 ppbv) of TMS while the maximum value peaked at 13 ppbv. The high time-resolved measurements (Table S1) revealed 221 ppbv of TMS nearby Tool 4.

Acetic acid can be formed by hydrolysis of PGMEA, a solvent of photoresist widely used in photolithography [2,32]. Acetaldehyde is generally produced from numerous volatile organic compounds photo-oxidation reactions in air. In photolithography environment, as a component of some photoresist resins [33], acetaldehyde is also likely to be released during the process involving UV light and baking. Fig. 5 shows the mixing ratios of PGMEA, acetaldehyde, and acetic acid measured next to tool 1, tool 2, and tool 3.

Background levels of 5 and 8 ppbv of PGMEA were measured next to tool 1 and 3, respectively while an increase to 35 ppbv was observed nearby tool 2. Therefore, tool 2 could be identified as a leaking tool and an important source of organic contamination. As shown in Fig. 5, when the mixing ratio of PGMEA increases the level of acetaldehyde also increases demonstrating that this compound emerges from the use of photoresist resins. Acetic acid shows a small increase next to tool 2 compared to the two other

tools. The increase is less pronounced in comparison to PGMEA and acetaldehyde because the level of acetic acid is near the LOD of this compound. The mixing ratio of acetaldehyde measured in the photolithography zone has a mean value of 6 ppbv with a variation between LOD and 12 ppbv (Fig. 5). The maximum value detected was 72 ppbv next to the auxiliary of Tool 10.

High levels of VOCs were found nearby some photolithography units as well as in the air stream of the 3 ventilation systems monitored, upstream the filters. The mixing ratios measured next to some of these equipments are higher than the threshold limit fixed by ITRS at 100 pptv for the refractory compounds, such as TMS [5]. It is evident that the optical lenses are exposed to extremely high levels of TMS, which could cause serious damage.

3.4. Assessment of VOC removal efficiency of the chemical filters

The removal efficiency of the chemical filters was assessed by comparing the mean value of the mixing ratios measured upstream and downstream of the filters (Table S1). Chemical filters reduce the contamination by trapping the organic compounds and reducing the maximum levels to minimum value or even non-detectable concentrations. It is important to note that the measurements upstream and downstream of the same chemical filter were not performed in parallel or sequentially. Each kind of measurement was conducted during 24 h. Having the same production cycle during the two types of measurements, and therefore, the use of the same organic compounds, the removal efficiency of the chemical filters could be assessed by comparing the mixing ratios upstream and downstream of the filter.

Namely, the chemical filters exhibited retention efficiencies higher than 90% regarding the TMS, PGMEA, acetic acid, ethyl acetate, toluene, C₈ aromatics, and benzaldehyde. On the other hand, the retention efficiencies were lower than 50% with respect to IPA, acetaldehyde, ethyl alcohol, and acetone. These compounds have vapor pressures higher than those well retained by the filters except for ethyl acetate. This compound is more volatile than IPA but is very well retained by the three filters, which could be explained by the low level (<1 ppbv) of this compound upstream the chemical filter. This good retention was also observed for toluene and C₈ aromatics, which also are present at low levels, but these two compounds are less volatile than ethyl acetate. Concerning ethyl alcohol, approximately the same level of contamination was found upstream and downstream of the three chemical filters. Because of both the measurement uncertainties and the shift in the measurement periods upstream and downstream, negative values of retention efficiencies were found. Filter 1 showed lower retention efficiencies compared to the two other filters for TMS, PGMEA, acetic acid, benzaldehyde, and acetone, but most probably it has been saturated with the contaminants since it is the oldest filter between the three compared chemical filters.

4. Conclusion

In conclusion, to identify in real time the cause of a possible contamination, this study presents the development of a new strategy to observe and quantify the two emerging contaminants PGMEA and TMS, among the others in microelectronic clean room environment. The effect of the relative humidity in the clean room on the detection and quantification of these compounds was included in the developed method. The comparison between the PTR-ToF-MS results and ATD-GC-MS results shows a good agreement for PGMEA, toluene, and C₈ aromatics. For TMS, the difference was due to the inefficient sorbent used in adsorption tubes of ATD-GC-MS method. The developed strategy is of great advantage for the microelectronic plant, preventing the damage of photolithographic tools and expensive optical lenses.

Acknowledgments

The authors gratefully acknowledge financial support by the Integrated Project "Contamination Métallique et Performances des Composants" (COMET).

References

- [1] G. Weineck, D. Zastera, A.J. Dallas, AMC control in photolithography: the past decade in review, *Proc. SPIE* 7638 (2010) 76383H.
- [2] N. Pic, C. Martin, M. Vitalis, T. Calarnou, D. Camlay, C. Grosjean, A. Lanier, J. Kames, A. Acksel, C. Galvez, Defectivity decrease in the photolithography process by AMC level reduction through implementation of novel filtration and monitoring solutions, *Proc. SPIE* 7638 (2010) 76380M.
- [3] A. Grayfer, F.V. Belanger, P. Cate, D. Ruede, New filter media development for effective control of trimethylsilanol (TMS) and related low molecular weight silicon containing organic species in the photobay ambient, *Proc. SPIE* 6518 (2007) 651842.
- [4] K. Seguin, A. Dallas, G. Weineck, "Breakthrough chemical analysis of HMDS reveals a solution for the prevention of lens hazing", Technical note, Donaldson, 2008.
- [5] J.M. Lobert, P.W. Cate, D.J. Ruede, J.R. Wildgoose, C.M. Miller, J.C. Gaudreau, Advances in the understanding of low molecular weight silicon formation and implications for control by AMC filters, *Proc. SPIE* 7638 (2010) 763832.
- [6] O. Kishkovich, D. Kielbaso, T. Halbmaier, Reticle haze control: global update and technology roadmap, *Proc. SPIE* 7638 (2010) 763819.
- [7] J. Spanning, C. Buchgraber, M.F. Ebel, R. Svagera, W. Kern, Trialkylsilanes as reagents for the UV-induced surface modification of polybutadiene, *Polymer* 47 (2006) 156–165.
- [8] A. Jordan, S. Haidacher, G. Hanel, E. Hartungen, L. Mark, H. Seehauser, R. Schottkowsky, P. Sulzer, T.D. Mark, A high resolution and high sensitivity proton-transfer-reaction time-of-flight mass spectrometer (PTR-ToF-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 286 (2009) 122–128.
- [9] W. Lindinger, A. Hansel, A. Jordan, On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* 173 (1998) 191–241.
- [10] L. Cappellin, T. Karl, M. Probst, O. Ismailova, P. Winkler, C. Soukoulis, E. Aprea, T.D. Mark, F. Gasperi, F. Biasoli, On quantitative determination of volatile organic compounds concentrations using proton-transfer-reaction-time-of-flight-mass-spectrometry, *Environ. Sci. Technol.* 46 (2012) 2283–2290.
- [11] L. Cappellin, F. Biasoli, P.M. Granitto, E. Schuhfried, C. Soukoulis, F. Costa, T.D. Mark, F. Gasperi, On data analysis in PTR-ToF-MS: from raw spectra to data mining, *Sens. Actuators B* 155 (2011) 183–190.
- [12] B. Temime, S. Francois, A. Monod, H. Wortham, An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder, *Environ. Pollut.* 120 (2002) 609–616.
- [13] J. De Gouw, P.D. Goldan, C. Warneke, W.C. Kuster, J.M. Roberts, M. Marchewka, S.B. Bertman, A.A.P. Pszenny, W.C. Keene, Validation of proton transfer reaction-mass spectrometry (PTR-MS) measurements of gas-phase organic compounds in the atmosphere during the New England Air Quality Study (NEAQS) in 2002, *J. Geophys. Res.* 108 (2003) 4682–4700.
- [14] N. Hayeck, S. Gligorovski, I. Poulet, H. Wortham, Validation of thermodesorption method for analysis of semi-volatile organic compounds adsorbed on wafer surface, *Talanta* 122 (2014) 63–69.
- [15] K. Buhr, S.v. Ruth, C. Delahunty, Analysis of volatile flavour compounds by proton transfer reaction-mass spectrometry: fragmentation patterns and discrimination between isobaric and isomeric compounds, *Int. J. Mass. Spectrom.* 221 (2002) 1–7.
- [16] V.S. Langford, J.D.C. Gray, R.G.A.R. MacLagan, M.J. McEwan, Detection of siloxanes in landfill gas and biogas using SIFT-MS, *Curr. Anal. Chem.* 9 (2013) 558–564.
- [17] SISWEB, Scientific Instrument Services [Online], 2015, <http://www.sisweb.com/sptd/tenpost.htm>.
- [18] T. Su, W.J. Chesnavich, Parametrization of the ion-polar molecule collision rate-constant by trajectory calculations, *J. Chem. Phys.* 76 (1982) 5183–5185.
- [19] L. Zhu, G.W. Schade, C.J. Nielsen, Real-time monitoring of emission from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 14306–14314.
- [20] R.S. Blake, P.S. Monks, A.M. Ellis, Proton-transfer reaction mass spectrometry, *Chem. Rev.* 109 (2009) 861–896.
- [21] J. De Gouw, C. Warneke, Measurements of volatile organic compounds in the earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Mass Spectrom. Rev.* 26 (2007) 223–257.
- [22] L. Zhu, G.W. Schade, C.J. Nielsen, Real-time monitoring of emissions from monoethanolamine-based industrial scale carbon capture facilities, *Environ. Sci. Technol.* 47 (2013) 14306–14314.
- [23] D.J. Goebbert, P.G. Wenthold, Water dimer proton affinity from the kinetic method: dissociation energy of the water dimer, *Eur. J. Mass Spectrom.* 10 (2004) 837–845.
- [24] J. De Gouw, C. Warneke, T. Karl, G. Eerdekens, C. Van Der Veen, R. Fall, Sensitivity and specificity of atmospheric trace gas detection by proton-transfer-reaction mass spectrometry, *Int. J. Mass Spectrom.* 223 (2003) 365–382.
- [25] J.M. Lobert, C.M. Miller, A. Grayfer, A.M. Tivin, Measurement of low molecular weight silicon AMC to protect UV optics in photo-lithography environments, *Proc. SPIE* 7272 (2009) 727222.
- [26] C.M. Miller, E.C. Zaloga, J.M. Lobert, A method for the combined measurement of volatile and condensable organic AMC in semiconductor applications, *Proc. SPIE* 9050 (2014) 905083.
- [27] J.H. Lee, C. Jia, Y.D. Kim, H.H. Kim, T.T. Pham, Y.S. Choi, Y.U. Seo, I.W. Lee, An optimized adsorbent sampling combined to thermal desorption GC-MS method for trimethylsilanol in industrial environments, *Int. J. Anal. Chem.* 2012 (2012) 1–10.
- [28] C.-H. Wu, M.-N. Lin, C.-T. iFeng, K.-L. Yang, Y.-S. Lo, J.-G. Lo, Measurements of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry, *J. Chromatogr. A* 996 (2003) 225–231.
- [29] D.A. Kinkad, A. Grayfer, O. Kishkovich, Prevention of optics and resist contamination in 300 mm lithography – improvements in chemical air filtration, *Proc. SPIE* 4344 (2001) 739–752.
- [30] A.J. Muller, L.A. Psota-Kelty, H.W. Krautter, J.D. Sinclair, Volatile cleanroom contaminants: sources and detection, *Solid State Technol.* (1994) 61–72.
- [31] K. Seguin, A.J. Dallas, G. Weineck, Rationalizing the mechanism of HMDS degradation in air and effective control of the reaction byproducts, *Proc. SPIE* 6922 (2008) 692230.
- [32] S.-H. Park, J.-A. Shin, H.-H. Park, G.Y. Yi, K.-J. Chung, H.-D. Park, K.-B. Kim, I.-S. Lee, Exposure to volatile organic compounds and possibility of exposure to by-product volatile organic compounds in photolithography processes in semiconductor manufacturing factories, *Saf. Health Work* 2 (2011) 210–217.
- [33] S. Honda, Novolak containing photoresist stripper composition, US5507978 A, 1996.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion :

Cette thèse avait pour objectif l'élaboration et la validation de méthodes analytiques permettant le suivi de la contamination de surface des wafers par des composés organiques semi-volatils et de la contamination des atmosphères des salles blanches par des composés organiques volatils.

Dans cet objectif, deux méthodes utilisant la désorption thermique (WOS/ATD-GC-MS et DART-ToF-MS) ont été développées et validées pour l'analyse de la contamination des surfaces des wafers. Par ailleurs, une méthode de mesure en ligne et en continu par PTR-ToF-MS de la contamination atmosphérique a été développée.

L'optimisation et la validation du WOS/ATD-GC-MS ont été réalisées sur des phtalates et des composés organophosphorés qui sont deux familles de COSVs particulièrement abondantes dans les salles blanches. Ce développement analytique a été précédé par la mise en place d'un système de contamination contrôlée des wafers qui a permis de disposer pour la première fois de wafers étalons sur lesquels des quantités connues de contaminants d'intérêt (DEP, TCEP et TCPP) étaient déposées. Le contrôle de la contamination de surface de ces étalons était réalisé à partir d'une mesure des concentrations dans la phase gazeuse. Ces concentrations gazeuses ont été mesurées par HS-PTR-MS afin de disposer d'une mesure en continu mais aussi par des prélèvements sur tube Tenax TA couplés à une analyse par ATD-GC-MS afin de disposer d'une mesure de référence. Les résultats obtenus montrent un bon accord entre les deux méthodes d'analyse compte tenu des coefficients de variation propres à chacune d'entre elles et valide le calcul théorique utilisé avec le HS-PTR-MS pour la détermination des concentrations. Les wafers étalons obtenus à l'issue de ce travail préliminaire ont servi pour la validation de la procédure d'analyse de surface par WOS/ATD-GC-MS.

La seconde méthode d'analyse de surface développée dans le cadre de ce travail faisant appel au couplage DART-ToF-MS permet une analyse rapide de la contamination organique des wafers. L'application de cette méthode à un wafer exposé dans une salle blanche a permis l'identification de plusieurs composés organiques. Par contre, elle n'a pas permis de quantifier les organophosphorés dont les concentrations étaient entre les limites de détection et les limites de quantification de la méthode. Cette technique d'analyse innovante a fait l'objet d'une inter-comparaison avec la méthode WOS/ATD-GC-MS utilisée comme référence. Les résultats obtenus sont cohérents puisque les deux

techniques conduisent au même ordre de grandeur. Toutefois, les concentrations mesurées sont inférieures aux limites de quantification, il a donc été impossible de comparer précisément les deux méthodes.

En ce qui concerne la méthode développée pour le suivi des concentrations atmosphériques, elle a permis la quantification en ligne et en continu des COVs présents dans les salles blanches. L'étude du spectre de fragmentation de chacun des composés nous a permis de choisir un ion spécifique à chaque espèce, de déterminer l'abondance relative de cet ion et de déterminer les concentrations des COVs à partir de leurs ions spécifiques. L'étude de l'effet de l'humidité relative sur la fragmentation des COVs a montré qu'elle n'avait aucune influence sur la fragmentation de l'acétate d'éthyle, l'IPA, l'acide acétique et le PGMEA mais qu'elle modifiait celle du TMS. Enfin, pour obtenir les concentrations des COVs, les constantes de protonation ont été calculées sur la base du modèle proposé par Su et Chesnavich (1982) et comparées aux données expérimentales de Cappellin *et al.* (2012).

La méthodologie suivie pour le calcul des concentrations de COVs en utilisant le PTR-ToF-MS permet un suivi en ligne avec une haute résolution temporelle et de faibles limites de détection allant de 10 pptv jusqu'à 8 ppbv. Ces limites ne sont pas atteintes par d'autres méthodes d'analyse des COVs et notamment pour le TMS qui représente le composé le plus critique pour les optiques des robots de photolithographie.

Perspectives :

Il est important pour l'activité industrielle de la microélectronique de pouvoir suivre les concentrations des COVs et COSVs présents dans les salles blanches afin de prévenir les effets délétères sur les microprocesseurs et sur les robots utilisés pour leur fabrication. Le développement de méthodes d'analyse conduit à s'interroger sur l'existence de seuils de contamination au-dessous desquels aucun effet électrique ne serait observé. Bien que l'ITRS fournisse une feuille de route pour la technologie de production des semi-conducteurs, les limites fixées pour chaque type de contamination (particulaire, métallique et organique) sont basées sur des modèles théoriques qui pour les espèces organiques tiennent essentiellement compte de la taille des composants. La miniaturisation étant un phénomène continu, la valeur des seuils est sans cesse revue à la baisse. Concernant la contamination organique, il devient important de définir des limites expérimentales pour les deux familles de COSVs étudiés (les phtalates et les organophosphorés).

Pour atteindre cet objectif, il faudrait fabriquer des micro-processeurs sur des wafers contaminés par des concentrations surfaciques croissantes de COSVs puis mesurer statistiquement le taux de défectivité obtenu afin de le corrélérer aux niveaux de contamination initiaux. Ce type d'étude était initialement prévu dans le cadre de la thèse et des wafers étalons ont donc été introduits dans des chaînes de production afin de réaliser une oxydation à chaud (800 – 1000 °C pendant 30 min) qui est l'étape initiale de tous les processus de fabrication. Après cette oxydation, les wafers ont été analysés par ToF-SIMS afin de sonder jusqu'à une profondeur de 20 nm dans le silicium pour quantifier les ions C⁻, Cl⁻ et P⁻ caractéristiques des contaminants initiaux. On précisera ici que les méthodes d'analyse développées dans le cadre de cette thèse et reposant sur le principe de la désorption n'ont pas été utilisées puisque l'éventuelle fraction organique résiduelle est recouverte par une couche d'oxyde. Malgré les sondages effectués en plusieurs points du wafer, aucune contamination résiduelle n'a été détectée. Ce résultat n'est pas totalement surprenant puisque les fortes températures du four associées aux faibles concentrations des contaminants dans la phase gazeuse ont permis la désorption des COSVs et une décontamination des wafers. Ce résultat est une bonne nouvelle pour la microélectronique puisqu'il montre qu'une éventuelle contamination organique en surface des wafers est totalement éliminée lors de la formation de l'oxyde de grille.

Toutefois, dans un scénario de contamination accidentelle dans une salle blanche, la phase gazeuse du four serait chargée en contaminants et l'équilibre entre cette phase et la surface des wafers ne conduirait pas à la désorption des COSVs. Du point de vue expérimental, pour simuler les conditions réelles d'une contamination en salle blanche, il ne suffit pas de contaminer les wafers, il faut également contaminer l'atmosphère du four utilisé pour l'oxydation de ces wafers. Ceci serait techniquement faisable en utilisant un générateur de COSVs adapté mais il faudrait disposer d'un four expérimental car aucun industriel n'acceptera de contaminer ses installations de production.

Concernant la méthode développée pour le suivi des COVs dans les atmosphères de salles par PTR-ToF-MS, cette méthode n'a pas pu être validée pour la quantification du TMS et comparée à une méthode de référence. Afin de donner plus de fiabilité à cette mesure, des prélèvements d'air à l'aide de canisters suivis d'une analyse par GC-MS (Herrington, 2013) pourraient être réalisés en parallèle avec des mesures par PTR-ToF-MS. D'autre part, un étalonnage du PTR-ToF-MS par un gaz étalon afin de déterminer sa sensibilité vis-à-vis du TMS peut être appliqué comme solution. Dans ce but, le TMS serait généré en utilisant notre système de génération et la concentration générée serait déterminée par gravimétrie en pesant toutes les 24 ou 48 h la cellule de perméation. La perte de masse de la cellule de perméation serait directement proportionnelle à la quantité générée.

Références Bibliographiques

Ambrose J.L.; Haase K.; Russo R.S.; Zhou Y.; White M.L.; Frinak E.K.; Jordan C.; Mayne H.R. A comparison of GC-FID and PTR-MS toluene measurements in ambient air under conditions of enhanced monoterpene loading. *Atmospheric Measurement Techniques*. **2010**, 3, 959-980.

ASTM F1982-99 , "Test Methods for Analyzing Organic Contaminants on Silicon Wafer Surfaces by Thermal Desorption Gas Chromatography," **1999**.

Barratt S. R. The Preparation of Standard Gas Mixtures A Review. *The Analyst*. **1981**, 106(1265), 817-849.

Blake S. R.; Monks S. P.; Ellis M. A. Proton-Transfer Reaction Mass Spectrometry. *Chemical Reviews*. **2009**, 109(3), 861-896.

Camenzind M.; Kumar A.; Ahmed L., "A case study of organophosphate contamination in a semiconductor cleanroom: assessment of analytical methods," *Proceedings of 1998 Semiconductor Pure Water and Chemicals Conference* (Sunnyvale, California, **1998**), p. 265.

Cappellin L.; Karl T.; Probst M.; Ismailova O.; Winkler P.M.; Souloukis C.; Aprea E.; Mark T.D.; Gasperi F.; Biasoli F. On quantitative determination of volatile organic compound concentrations using Proton Transfer Reaction Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Environmental Science & Technology* **2012**, 46, 2283-2290.

Cheng Y.-K.; Lin C.-H.; Kuo S.; Yang J.; Hsiung S.-Y.; Wang J.-L.. Application of Hadamard transform-gas chromatography/mass spectrometry for the detection of hexamethyldisiloxane in a wafer cleanroom. *Journal of Chromatography A*. **2012**, 1220, 143-146.

Chernestova S. E.; Morlock E. G.; Revelsky A. I. DART mass spectrometry and its applications in chemical analysis. *Russian Chemical Reviews*. **2011a**, 80(3), 235-255.

Chernetsova S. E.; Morlock E. G.. Ambient desorption ionization mass spectrometry (DART, DESI) and its bioanalytical applications. *Bioanalytical Review*. **2011b**, 3, 1-9.

Cody B. R.; Laramée A. J.; Nilles M. J.; Durst D. H. Direct Analysis in Real Time (DARTtm) Mass Spectrometry. *JEOL News*. **2005a**, 40(1), 8-12.

Cody B. R.; Laramée A. J.; Durst D. H. Versatile New Ion Source for the Analysis of Materials in Open Air under Ambient Conditions. *Analytical Chemistry*. **2005b**, 77(8), 2297-2302.

Cody B. R.. Observation of Molecular Ions and Analysis of Nonpolar Compounds with the Direct Analysis in Real Time Ion Source. *Analytical Chemistry*. **2009**, 81, 1101-1107.

Danel A.; Veillerot M.; Louveau O.; Millet C.; Tardif F. A global evaluation of stripping efficiency by TD-GCMS. *Materials Science and Engineering B*. **2003**, 102, 30-36.

De Gouw J.; Warneke C.. Measurements of volatile organic compounds in the Earth's atmosphere using proton-transfer-reaction mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*. **2007**, 26, 223-257.

De Luca A., Redistribution atomique de contaminants métalliques aux interfaces des structures de technologies CMOS, Thèse de l'Université Aix-Marseille, 208 pages, **2014**.

Den W.; Bai H.; Kang Y.. Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms. *Journal of The Electrochemical Society*. **2006**, 153(2), G149-G159.

Feinberg M., *Validation des méthodes d'analyse- Une approche de l'assurance qualité au laboratoire*. Paris, Dunod, **2004**.

Ferdinand Braun Institut. (2015) FBH. Online

Fujimoto et al., "Evaluation of Contamination in the Cleanroom Atmosphere and on Silicon Wafer Surface (II): Organic Compounds Contamination," *Proceedings of the Semiconductor Pure Water and Chemical Conference* (Santa Clara, California, **1997**), p. 157166.

Gautrois M.; Koppmann R. Diffusion technique for the production of gas standards for atmospheric measurements. *Journal of Chromatography A*. **1999**, 848, 239-249.

Geiger D.; Tracy D.. (2015, Fevrier) SEMI. Online

Grange H. A.; Sovocool W. G. Automated determination of precursor ion, product ion, and neutral loss compositions and deconvolution of composite mass spectra using ion correlation based on exact masses and relative isotopic abundances. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. **2008**, 22, 2375-2390.

Grayfer A.; Belanger V. F.; Cate P.; Ruede D.. New filter media development for effective control of trimethylsilanol (TMS) and related low molecular weight silicon containing organic species in the photobay ambient. *Proceedings of SPIE*. **2007**, 6518, 651842.

Habuka H.; Shimazaki Y.; Okamura S.; Sugimoto F.; Takeuchi T.; Aihara M.; Shimada M.; Okuyama K. Time-Dependent Airborne Organic Contamination on Silicon Wafer Surface Stored in a Plastic Box. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2003**, 42, 1575-1580.

Habuka H.; Suzuki K.; Okamura S.; Shimada M.; Okuyama K.. Quartz Crystal Microbalance for Silicon Surface Organic Contamination. *Journal of The Electrochemical Society*. **2005**, 152(4), G241-G245.

Hajslova J.; Cajka T.; Vaclavik L. Challenging applications offered by direct analysis in real time (DART) in food-quality and safety analysis. *Trends in Analytical Chemistry*. **2011**, 30(2), 204-218.

Harris A. G.; Hostetler M. D.; Hampton Y. C.; Fernandez M. F. Comparison of the Internal Energy Deposition of Direct Analysis in Real Time and Electrospray Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. **2010**, 21, 855-863.

Hattori T. Total Contamination Control for ULSI Wafer Processing. *Microelectronics Manufacturing and Testing*. **1988**, 11(4), 31-35.

Hattori T. Contamination control - problems and prospects. *Solid State Technology*. **1990**, 33(7), S1-S8.

Hattori T., "Particle reduction in VLSI manufacturing," in *Contamination Control and Defect Reduction in Semiconductor Manufacturing III*, Dennis N. Schmidt, Ed. Penington: The Electrochemical Society, **1994**, p. 3.

Hattori T., "Ultraclean Technology for VLSI Manufacturing: An Overview," in *Ultraclean Surface Processing of Silicon Wafers*. Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, **1998**.

Helmig D.; Revermann T.; Pollmann J.; Kaltschmidt O.; Hernandez J. A.; Bocquet Florence; David Donald. Calibration system and analytical considerations for quantitative sesquiterpene measurements in air. *Journal of Chromatography A*. **2003**, 1002, 193-211.

Henderson L. Clifford. Online.

Herrington S. J.. Whole Air Canister Sampling Coupled with Preconcentration GC/MS Analysis of Part-per-Trillion Levels of Trimethylsilanol in Semiconductor Cleanroom Air. *Analytical Chemistry*. **2013**, 85, 7882-7888.

Hoff M. A.; Aravamudhan S.; Isti A.; Oborina I. E. Degradation of Oxide Properties Caused by Low-Level Metallic Contamination. *Journal of The Electrochemical Society*. **2007**, 154(11), H977-H982.

Hölzl R.; Huber A.; Fabry L.; Range K.-J.; Blietz M. Integrity of ultrathin gate oxides with different oxide thickness, substrate wafers and metallic contaminations. *Applied Physics A*. **2001**, 72, 351-356.

Huang R.-J.; Hoffmann T. Diffusion technique for the generation of gaseous halogen standards. *Journal of Chromatography A*. **2010**, 1217, 2065-2069.

Hunter E.P.; Lias S.G. Evaluated gas phase basicities and proton affinities of molecules: An update. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*. **1998**, 27, 413-656.

International Standardization Organization , "ISO 14644-1 Cleanrooms and associated controlled environments - Part 1: Classification of air cleanliness," **1999**.

International Technology Roadmap for Semiconductors , "Front End Surface Preparation Technology Requirements," **2009**.

Ishiwari S.; Kato H.; Habuka H. Development of Evaluation Method for Organic Contamination of Silicon Wafer Surfaces. *Journal of The Electrochemical Society*.

2001, 148(11), G644-G648.

Istratov A. A.; Hieslmair H.; Weber R. E. Iron contamination in silicon technology. *Applied Physics A*. **2000**, 70, 489-534.

Kang Y.; Den W.; Bai H.; Ko F.-H. Direct quantitative analysis of phthalate esters as micro-contaminants in cleanroom air and wafer surfaces by auto-thermal desorption-gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **2005**, 1070, 137-145.

Kang Y.; Den W.; Bai H. Short Time Deposition Kinetics of Diethyl Phthalate and Dibutyl Phthalate on a Silicon Wafer Surface. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2006**, 45, 1331-1336.

Kim K.-S.; Kim J.-Y.; Kang H.-B.; Lee B.-Y.; Park S.-M.. Effects of Organic Contaminants during Metal Oxide Semiconductor Processes. *Journal of the Electrochemical Society*. **2008**, 155(6), H426-H431.

Kinthead A. D.; Grayfer A.; Kishkovich O. Prevention of Optics and Resist Contamination in 300mm Lithography -- Improvements in Chemical Air Filtration. *Proceedings of SPIE*. **2001**, 4344, 739-752.

Kumar A.; Ahmed L.; Camenzind J. M.. Investigating yield loss caused by airborne organophosphates. *Micromagazine*. **2001**.

Lebens A. J.; McColgin C. W.; Russell B. J.; Mori J. E.; Shive W. L. Unintentional Doping of Wafers Due to Organophosphates in the Clean Room Ambient. *Journal of the Electrochemical Society*. **1996**, 143(9), 2906-2909.

Lee H. J.; Jia C.; Kim D. Y.; Kim H. H.; Pham T. T.; Choi S. Y.; Seo U. Y.; Lee W. I.. An Optimized Adsorbent Sampling Combined to Thermal Desorption GC-MS Method for Trimethylsilanol in Industrial Environments. *International Journal of Analytical Chemistry*. **2012**, 690356.

Lindinger W.; Hansel A.; Jordan A. On-line monitoring of volatile organic compounds at pptv levels by means of Proton-Transfer-Reaction Mass Spectrometry (PTR-MS) Medical applications, food control and environmental research. *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Processes*. **1998**, 173, 191-241.

Lobert M. J.; Miller M. C.; Grayfer A.; Tivin M. A. Measurement of low molecular weight silicon AMC to protect UV optics in photo-lithography environments. *Proceedings of SPIE*. **2009**, 7272, 727222.

Lobert M. J.; Cate W. P.; Ruede J. D.; Wildgoose R. J.; Miller M. C.; Gaudreau C. J. Advances in the understanding of low molecular weight silicon formation and implications for control by AMC filters. *Proceedings of SPIE*. **2010**, 7638, 763832.

Maleknia D. S.; Vail M. T.; Cody B. R.; Sparkman O. D.; Bell L. T.; Adams A. M. Temperature-dependent release of volatile organic compounds of eucalypts by direct analysis in real time (DART) mass spectrometry. *Rapid communication in mass spectrometry*. **2009**, 23, 2241-2246.

Mello D.; Cordiano F.; Gerosa A.; Padalino M.; Gagliano C.; Renna G.; Franco G. In-line monitor introduction to prevent metallic contamination in wet bench. *Solid state phenomena*. **2005**, 108-109, 637-642.

Mori J. E.; Dowdy D. J.; Shive W. L. Correlating Organophosphorus Contamination On Wafer Surfaces with HEPA Filter Installation. *Microcontamination*. **1992**, 35-43.

Muller J. A.; Psota-Kelty A. L.; Krautter W. H.; Sinclair D. J. Volatile cleanroom contaminants: Sources and detection. *Solid State Technology*. **1994**(61-72).

Müller M.; Mikoviny T.; Wisthaler A. Detector aging induced mass discrimination and non-linearity effects in PTR-ToF-MS. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2014**, 365-366, 93-97.

Ogata T.; Ban C.; Ueyama A.; Muranaka S.; Hayashi T.; Kobayashi K.; Kobayashi J.; Kurokawa H.; Ohno Y.; Hirayama M. Impact of Organic Contaminants from the Environment on Electrical Characteristics of Thin Gate Oxides. *Japanese Journal of Applied Physics*. **1998**, 37, 2468-2471.

Pic N.; Martin C.; Vitalis M.; Calarnou T.; Camlay D.; Grosjean C.; Lanier A.; Kames J.; Acksel A.; Galvez C. Defectivity decrease in the photolithography process by AMC level reduction through implementation of novel filtration and monitoring solutions. *Proceedings of SPIE*. **2010**, 7638, 76380M.

Possanzini M.; Palo Di V.; Brancaloni E.; Frattoni M.; Ciccioli P. Dynamic system

for the calibration of semi-volatile carbonyl compounds in air. *Journal of Chromatography A*. **2000**, 883, 171-183.

Saga K.; Hattori T.. Identification and Removal of Trace Organic Contamination on Silicon Wafers Stored in Plastic Boxes. *Journal of the Electrochemical Society*. **1996**, 143(10).

Saga K.; Hattori T. Influence of silicon-wafer loading ambients in an oxidation furnace on the gate oxide degradation due to organic contamination. *Applied Physics Letters*. **1997a**, 71, 3670.

Saga K.; Hattori T. Influence of Surface Organic Contamination on the Incubation Time of Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. *Journal of the Electrochemical Society*. **1997b**, 144(9), L253-L255.

Schwarz K.; Filipiak W.; Amann A. Determining concentration patterns of volatile organic compounds in exhaled breath by PTR-MS. *Journal of Breath Research* **2009**, 3, 1-15.

SEMI E108-0301, Semiconductor Equipment and Materials International, "SEMI E108-0301-Test Method For the Assessment of Outgassing Organic Contamination from Minienvironments using Gas Chromatography/Mass Spectroscopy," **2001**.

SEMI F21-1102, Semiconductor Equipment and Materials International , "SEMI F21-1102 Classification of airborne molecular contaminant levels in clean environments," San Jose, CA, **2012**.

Sparkman D. O. Mass Spectrometry PittCon 2005. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*. **2005**, 16, 967-976.

Su T.; Chesnavich W.J. Parametrization of the ion-polar molecule collision rate-constant by trajectory calculations. *The Journal of Chemical physics* **1982**, 76, 5183-5185.

Sugimoto F.; Okamura S. Adsorption Behavior of Organic Contaminants on Silicon Wafer Surface. *Journal of the Electrochemical Society*. **1999**, 146(7), 2725-2729.

Sugimoto F.; Okamura S.; Inokuma T.; Kurata Y.; Hasegawa S. Influence of Organic Contamination on Silicon Dioxide Integrity. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2000**, 39, 2497-2502.

Takahagi T.; Shingubara S.; Sakaue H.; Hoshino K.; Yashima H. Study on Adsorption Behavior of Organic Contaminations on Silicon Surface by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. *Japanese Journal of Applied Physics*. **1996**, 35, L818-L821.

Temime B.; Francois S.; Monod A.; Wortham Henri. An experimental set up of a PAH vapour generator and its use to test an annular denuder. *Environmental Pollution*. **2002**, 120, 609-616.

Tlili S.; Hayeck N.; Gligorovski S.; Wortham H. Adsorption Features of Phthalates and Organophosphorus compounds on Silicon Wafers. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2012**, 51, 14665-14672.

Tokyo Ohka Kogyo Co., LTD. Online

Tsuchiaki M.; Kvitek J. R.; Parks C.; Murphy J. R.; Phiwa T.; Watanabe T. Impact of Reactive Ion Etching Induced Carbon Contamination on Oxidation of Silicon. *Journal of The Electrochemical Society*. **1996**, 143(7), 2378-2387.

Vaclavik L.; Cajka T.; Hrbek V.; Hajslova J. Ambient mass spectrometry employing direct analysis in real time (DART) ion source for olive oil quality and authenticity assessment. *Analytica Chimica Acta*. **2009**, 10(1-2), 56-63.

Vail M. T.; Jones R. P.; Sparkman D. O. Rapid and Unambiguous Identification of Melamine in Contaminated Pet Food Based on Mass Spectrometry with Four Degrees of Confirmation. *Journal of Analytical Toxicology*. **2007**, 31, 304-312.

Wang J. J.; Balazs K. M., "Analytical Technique Compares Dopants in Fab Air and on Wafers," *Semiconductor International*, **2000**.

Warneke C.; Veen van der C.; Luxembourg S.; Gouw de J.A.; Kok A. Measurements of benzene and toluene in ambient air using proton-transfer-reaction mass spectrometry: calibration, humidity dependence, and field intercomparison. *International Journal of Mass Spectrometry*. **2001**, 207, 167-182.

Weineck G.; Zastera D.; Dallas J. A. AMC Control in Photolithography: The Past Decade in Review. *Proceedings of SPIE*. **2010**, 7638, 76383H.

Weschler J. C.; Nazaroff W. W. Semivolatile organic compounds in indoor environments. *Atmospheric Environment*. **2008**, 42, 9018-9040.

Wgsimon. (2011, May) Wikimedia commons. Online

WSTS. (2015, Mars) World Semiconductor Trade Statistics. Online

Wu C.-H.; Lin M.-N.; Feng C.-T.; Yang K.-L.; Lo Y.-S.; Lo J.-G. Measurement of toxic volatile organic compounds in indoor air of semiconductor foundries using multisorbent adsorption/thermal desorption coupled with gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Chromatography A*. **2003**, 996, 225-231.

Yamazaki H.; Tamaoki M.; Oohashi M. Quantitative Secondary Ion Mass Spectrometry Analysis of Carbon and Fluorine Impurities on Silicon Wafers Stored in Polymer Carrier Cases. *Japanese Journal of Applied Physics*. **2000**, 39 Part 1(8), 4744-4748.

Annexes

Annexe I Fabrication de circuits intégrés

L'objectif de cette annexe est de fournir un aperçu du processus de fabrication des circuits intégrés sur les plaquettes de silicium communément appelés wafers.

En première étape, les wafers proviennent d'un cristal de silicium formé à partir d'un «cristal de germe » qui est un cristal parfait. Les étapes de fabrication des wafers sont les suivantes :

Étape 1 : Obtention du sable

Le sable utilisé pour faire grandir le cristal doit être propre et constitué d'une très bonne qualité de silicium. Pour cette raison, n'importe quel sable ne peut être utilisé. Dans la majorité des cas, le sable utilisé provient des plages australiennes.

Étape 2 : Préparation du bain de silicium fondu

Le sable (SiO_2) est placé dans un creuset où il est chauffé à environ 1600°C - juste au-dessus de son point de fusion. Le sable fondu deviendra la source de silicium qui formera les lingots de silicium.

Étape 3 : préparation du lingot

Un germe de silicium cristallin pur est placé dans le bain de sable en fusion. Ce cristal est lentement déplacé au cours de sa mise en rotation. La technique dominante est connue sous le nom de « méthode de Czochralski (CZ) ». Cette opération permet l'obtention d'un cylindre de silicium pur que l'on appelle lingot.

Étape 4: Préparation des Wafers

Le lingot est d'abord affiné afin de lui donner un diamètre correspondant à celui des futurs wafers puis est découpé en tranches avec une scie à diamant. Chacune des tranches obtenues correspond à un wafer. Ces wafers subissent un polissage afin de gommer les traces de découpe et d'obtenir l'épaisseur souhaitée et des surfaces parfaitement lisses.

Sur les wafers de silicium brut ainsi obtenus, les composants microélectroniques peuvent être fabriqués après la formation d'une mince couche (de l'ordre de 35 nm) d'oxyde de silicium formée par exposition du wafer à de l'oxygène à des températures $\geq 900^\circ\text{C}$ pendant une heure environ selon l'épaisseur de la couche d'oxyde souhaitée. Sur la couche d'oxyde, les différentes étapes de fabrication de composants microélectroniques sont mises en œuvre. Elles sont classées en quatre catégories : le dépôt, l'élimination, la structuration des motifs et la modification des propriétés électriques.

-
- Le dépôt regroupe toutes les étapes de croissance, revêtement ou le transfert de matière sur les wafers. Les technologies comprennent entre autres : le dépôt physique de vapeur (*PVD ou Physical Vapor Deposition*), le dépôt chimique de vapeur (*CVD ou Chemical Vapor Deposition*), le dépôt électrochimique (*ECD ou ElectroChemical Deposition*) et le dépôt de couche atomique (*ALD ou Atomic Layer Deposition*).
 - L'élimination regroupe tous les processus qui permettent d'enlever la matière présente à la surface du wafer comme les étapes de gravure humide ou sèche.
 - La structuration des motifs consiste à mettre en forme ou modifier les matières déposées sur la surface des wafers. C'est l'étape de lithographie.
 - La modification des propriétés électriques implique le dopage des transistors "source" et "drain" par diffusion ou par implantation ionique. Cette étape de dopage est suivie par une étape de recuit qui permet d'activer les dopants implantés.

Plus en détails, un wafer peut subir plus de 100 étapes de traitement successives pour atteindre le niveau d'intégration. Schématiquement, un composant microélectronique est constitué par un empilement de différents motifs obtenus à l'aide de masques spécifiques. Chacun de ces motifs définit une des propriétés du composant.

1- Photolithographie :

Durant cette étape, le wafer est uniformément revêtu d'une résine photosensible (Figure A-I 1). A l'aide de masques, des zones particulières du wafer sont exposées à la lumière provoquant ainsi la polymérisation de la résine (Figure A-I 2). Cette résine polymérisée agira comme agent protecteur lors de l'étape suivante de gravure.

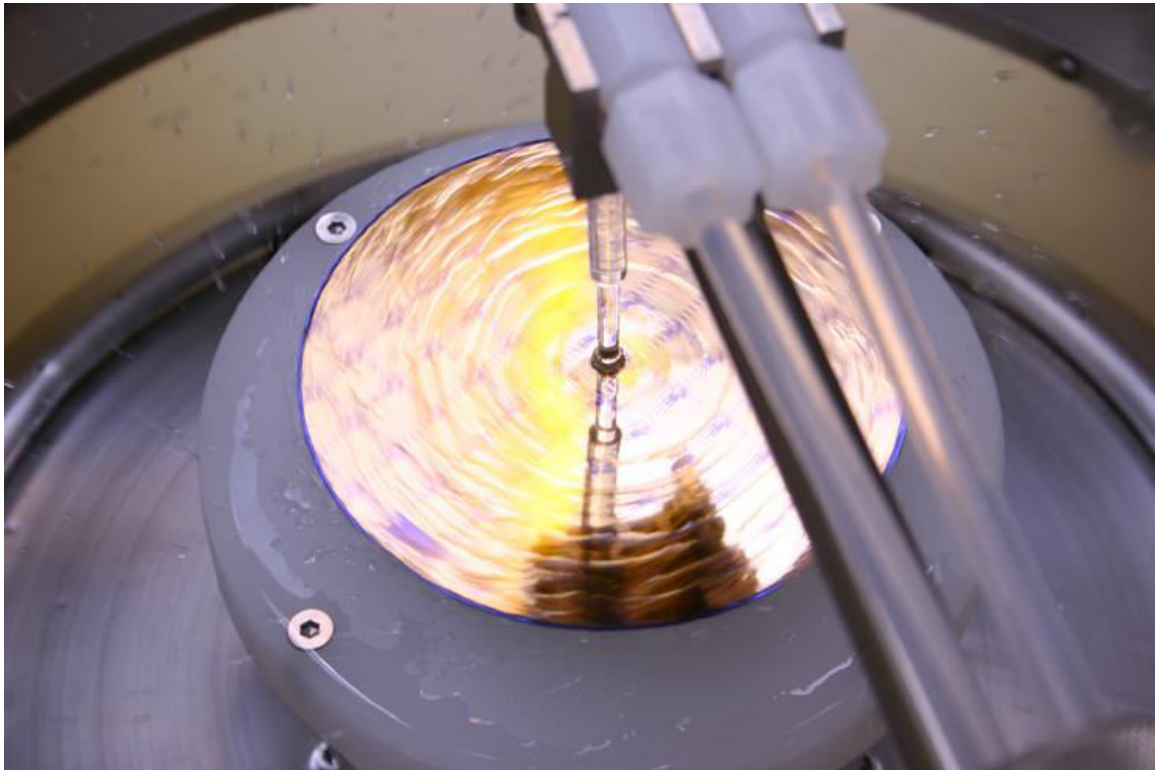


Figure A-I 1 : Application de la résine photosensible sur la surface du wafer (**Ferdinand Braun Institut, 2015**)

a- Intensification directe du wafer

Une des méthodes de photolithographie dans laquelle le masque n'est pas directement appliqué sur le wafer mais reste au contraire éloigné. C'est donc avec un jeu de lentilles optiques que la lumière dessinant le masque arrive sur le wafer. Le principal avantage de cette méthode est que le masque peut être un peu plus grand que le motif final et par des manipulations mécaniques et optiques une meilleure résolution peut être obtenue sur la résine photosensible. Cette méthode est actuellement la plus utilisée dans l'industrie.

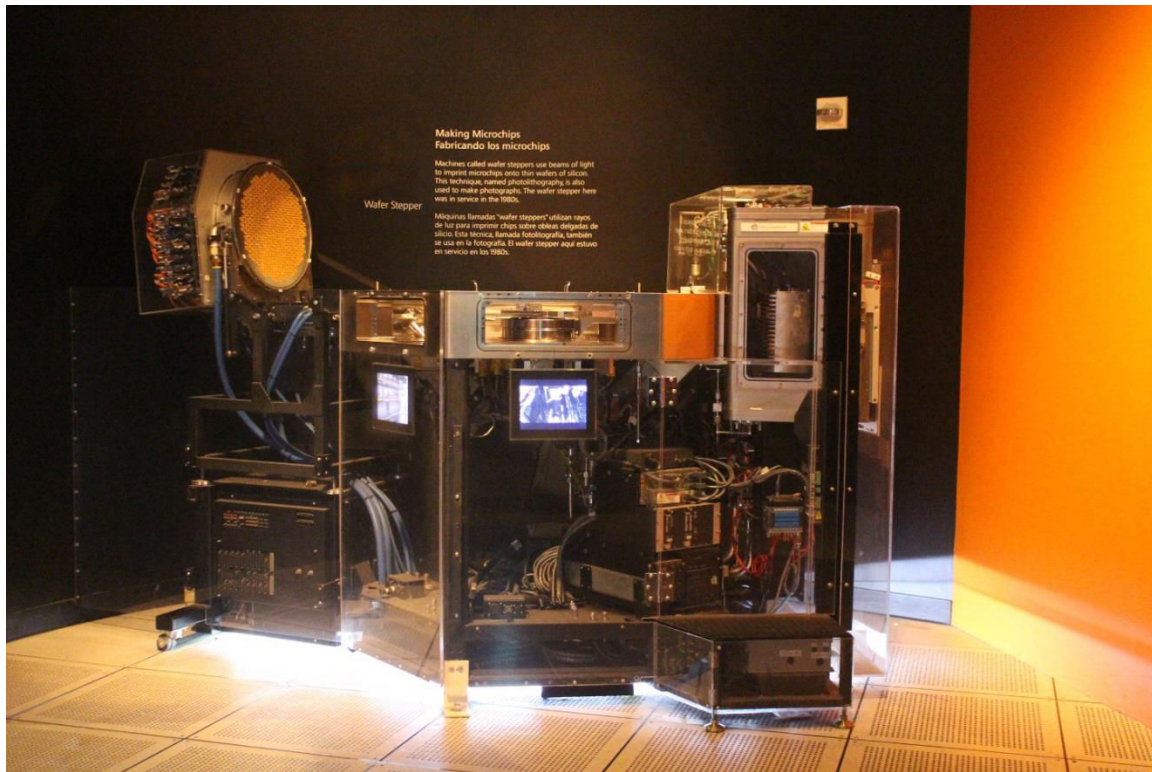


Figure A-I 2 : Robot de photolithographie (*wafers stepper*) permettant d'imprimer des masques sur des wafers (photo prise à *The Tech Museum of Innovation* – San José Californie)

2- Gravure de la surface du wafer

Le processus de gravure ou décapage mis en œuvre immédiatement après la photolithographie permet d'enlever du wafer les matériaux en excès. Ce processus n'est pas sélectif et la résine polymérisée permet de protéger du décapage les zones que l'on souhaite conserver. Il existe deux principales méthodes de gravure : le décapage humide et le décapage sec. Cela laisse un motif sur le wafer ayant la conception exacte du masque. La résine photosensible durcie est ensuite retirée avec un produit chimique.

a- Décapage humide

Ce processus est assuré en utilisant des produits chimiques. Un lot de wafers est trempé dans un bain d'acide à concentration élevée et les zones du wafer non recouverte de résine polymérisée sont décapées. Le décapage humide est intéressant car il n'est pas cher et il est rapide. Son inconvénient est qu'il n'est pas très précis et qu'il ne permet donc pas la production des petites géométries nécessaires aux puces actuellement fabriquées.

b- Décapage sec

Cette méthode se réfère aux processus utilisant du gaz à la place des solutions chimiques décapantes. Le décapage sec permet de produire des géométries de petites tailles. Deux méthodes de décapage sec sont utilisées :

- Décapage plasma

Ce type de décapage utilise un gaz soumis à un champ électrique intense pour générer l'état plasma de la matière. Le gaz utilisé (SF_6) est très réactif, fournissant un décapage efficace de la surface exposée. Le décapage plasma offre une bonne géométrie critique, mais le wafer peut être endommagé par les radiofréquences utilisées pour produire le champ électrique.

- Fraisage ionique

Ce processus utilise des champs électriques et magnétiques pour amener les ions du plasma à former un faisceau qui est utilisé pour le décapage. Cette méthode est extrêmement précise et a la capacité d'atteindre de très petites géométries critiques.

3- Implantation / étapes de masquage : diffusion et implantation d'ions

Les caractéristiques électriques des zones sélectionnées sur le circuit intégré en cours de l'étape de développement, sont modifiées par implantation d'ions excités (dopants) sous la forme d'impuretés spécifiques dans les zones non protégées par la résine photosensible ou par d'autres couches. Les dopants viennent se poser sous la surface du wafer, créant ainsi des zones positives et négatives sur le wafer ce qui favorise ou défavorise le passage du courant électrique. Ces étapes élémentaires sont répétées pour des couches supplémentaires de silicium poly-cristallin, d'oxyde de silicium et de l'aluminium. Les dopants typiques utilisés sont le bore, l'arsenic et le phosphore.

a- Diffusion

La diffusion se produit dans un four avec un écoulement de gaz sur les wafers. Comme la gravure, cette étape n'est pas sélective, aussi la résine photosensible et le motif doivent être réalisés avant cette étape. Cette étape permet de diffuser les dopants dans le substrat.

b- Implantation d'ions

L'implantation ionique permet d'insérer les ions dopants souhaités dans le wafer. Elle peut être imaginée par le mitraillage d'un mur où le mur serait le wafer et les balles seraient les ions. L'inconvénient principal de l'implantation ionique est l'impossibilité de traiter plus qu'un seul wafer à la fois. Par comparaison, une chambre de diffusion est capable de traiter simultanément tous les wafers présents dans un FOUP (25 wafers).

4- Recuit

Une étape supplémentaire de chauffage est nécessaire, en raison des dommages importants que les processus de diffusion et d'implantation ionique peuvent induire au wafer. Au cours de cette phase finale, le wafer est chauffé de sorte que la structure cristalline du wafer s'auto-répare. Le wafer obtenu est un complexe de silicium de type n et p et des couches isolantes d'oxyde de silicium et du nitrure de silicium.

Une couche isolante de verre (appelé BPSG ou *BoronPhosphoSilicate Glass*) est déposée et un masque de contact est utilisé pour définir les points ou les zones de contact de chacun des éléments du circuit. Après que les zones de contact aient été gravées, le wafer complet est recouvert d'une couche mince d'aluminium dans une chambre de pulvérisation. Le masque métallique est utilisé pour la définition de la couche d'aluminium en laissant un fin réseau de connexions métalliques ou de fils minces.

Le wafer complet est ensuite recouvert d'une couche isolante d'oxyde et du nitrure de silicium pour le protéger de toute contamination pendant l'assemblage. Cette couche protectrice est appelée la couche de passivation. Le masque final et la gravure de passivation éliminent les matériaux de passivation des bornes appelées plots de connexion. Les plots de connexion sont utilisés pour connecter électriquement la puce aux broches métalliques du paquet en plastique ou en céramique.

Les circuits intégrés et les puces sont testés sur le wafer. Une scie à diamant coupe ensuite le wafer en puces individuelles (Figure A-I 3). Les puces non fonctionnelles sont rejetées et les autres sont envoyées pour être assemblées dans des emballages plastiques.

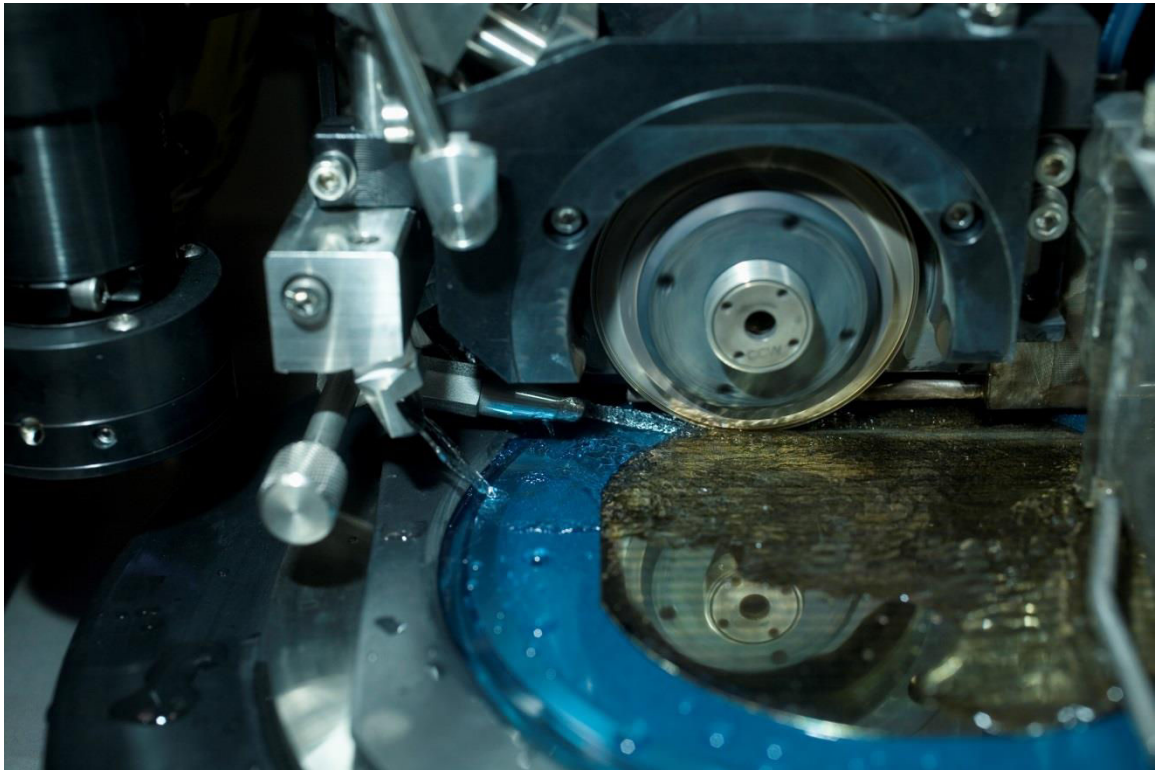


Figure A-I 3 : Découpage des wafers en puces individuelles (Ferdinand Braun Institut, 2015)

5- Fixation de puce / liaison par fil

Avant que les puces ne soient encapsulées, elles sont montées sur des grilles de connexion (cadre de connecteur, cadre en plomb), et de minces fils d'or relient les plots de connexion de la puce aux grilles pour créer le circuit électrique entre les puces et les grilles.

Des tests d'assurance de l'environnement et de la fiabilité des composants sont effectués. Ces tests de contrôle poussent les puces à leurs limites extrêmes de performance pour assurer une meilleure qualité et une fiabilité aux produits et aux procédés.

6- Encapsulation

Pendant cette étape, les grilles de connexion sont placées et chauffées sur des plaques de moule. Du plastique fondu est pressé autour de chaque puce pour former son propre emballage. Ensuite, les grilles de connexion sont extraites du moule et nettoyées.

7- Finition des connecteurs

Les cadres de connecteur encapsulés sont "chargés" par galvanoplastie en les introduisant dans une solution d'étain ou de plomb. Les ions d'étain ou de plomb sont attirés par les connecteurs électriquement chargés, créant un dépôt uniforme qui augmente la conductivité et fournit une surface propre et cohérente.

Les différentes positions et formes des connecteurs ainsi que la taille et la forme de l'emballage dépendent de l'application finale et des exigences du client.

**Annexe II Caractéristiques d'adsorption
des phtalates et des composés
organophosphorés sur les wafers**

Adsorption Features of Phthalates and Organophosphorus Compounds on Silicon Wafers

Sabrina Tlili,^{*,†,‡} Nathalie Hayeck,^{†,‡} Sasho Gligorovski,^{*,†,‡} and Henri Wortham^{†,‡}

[†]Aix-Marseille Université, CNRS, Laboratoire Chimie Environnement, FRE 3416, 3 Place Victor Hugo (case 29), Marseille cedex 03, France

[‡]CNRS, FRE 3416, 13331, Marseille cedex 03, France

ABSTRACT: Short-time adsorption and desorption behavior of three high-boiling point organic contaminants, diethyl phthalate (DEP), tri-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP), and tri-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP), on silicon wafer surface were investigated. Adsorption constants k_{ads} and desorption constants k_{des} were experimentally measured. Comparing the obtained kinetic parameters, the time-dependent changes in their surface concentrations were found to be governed by desorption constants. The adsorption and desorption constants were also measured as a function of temperature. Subsequently, a series of time-dependent surface concentrations of DEP, TCEP, and TCPP were simulated under various ambient concentrations. Finally, an estimation of the maximum allowable wafer exposure according to the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS) was performed. The results of this study can provide information to better control organic contamination and to meet requirements of the microelectronic devices qualities.

INTRODUCTION

During the fabrication process of electronic devices, the airborne molecular contaminants (AMC) in cleanroom environments have been recognized as a contamination source which can induce deterioration of the silicon wafers.^{1–3} Among all AMC, organic molecules have been widely known to cause surface defects such as degradation of the gate oxide integrity, increased surface roughness, formation of haze, and damage to epitaxial growth.^{4–9}

Gas-phase organic compounds, originating from various fabrication processes which usually take place in the cleanroom, can easily adsorb on the silicon wafer surface.^{8–12} To avoid such contamination, wafers are stored in storage boxes usually made of polypropylene and/or polycarbonate materials. However, these boxes are also source of organic contaminants since the organic molecules which are outgassed from the plastic materials can be adsorbed on the silicon wafers.^{13,14}

The adsorption behavior of organic molecules on silicon wafer surface is strictly dependent on their physicochemical properties as well as boiling point, molecular weight, and vapor pressure.^{12,15} Den et al.¹⁰ stated that organics with high boiling points and low vapor pressures are highly susceptible to remain on the wafer surface once deposited.

The organic contaminants can be easily removed using the standard HF cleaning procedure.¹⁶ However, aqueous HF treatment without subsequent deionized (DI) water rinsing can leave fluorine atoms on the H-terminated silicon surface.¹⁷ Silicon surfaces on which Si–F bonds reside have strong polarity because of the great difference in electronegativities between the Si and F atoms. Saga and Hattori¹⁸ have shown that residual fluorine accelerates the adsorption of organic contamination onto the silicon surfaces due to the electrostatic force of attraction between the polar groups of organic compounds and the residual fluorine on the silicon surface.

Many studies have been devoted to the measurement of concentrations of organic compounds adsorbed on wafer surfaces.^{8–10,19–21} The obtained data have been discussed using the heat of vaporization,²⁰ the boiling point of the organic contaminant,²¹ the polarity of the silicon surface,²¹ the sticking probability, and the sticking coefficients.^{19,22,23} To more accurately predict the adsorption phenomena on wafer surface, and consequently to control the organic contamination, knowledge of time-dependent variation of the surface concentrations of organic species and determination of the kinetic parameters are extremely important.

In previous studies,^{11,12,15} we performed kinetic studies with respect to compounds with relatively high vapor pressures (isopropanol, acetone, xylene, propylene glycol, monomethyl ether acetate, and ethyl acetate).

In this work, our attention was addressed to high molecular weight compounds such as diethylphthalate (DEP), tri-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP), and tri-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP). Their adsorption and desorption rate constants were determined. In addition, the adsorption properties of these three compounds were compared with those of previously studied organics.^{12,15} Finally, using the obtained kinetic parameters, the maximum allowable wafer exposure-times and the ambient threshold concentrations were assessed.

EXPERIMENTAL SECTION

1. Experimental Setup. The adsorption of organic molecules on wafer surface was monitored using a flow tube reactor coupled to a proton transfer reaction mass spectrometry (PTR-MS).

Received: June 7, 2012

Revised: October 6, 2012

Accepted: October 18, 2012

Published: October 18, 2012

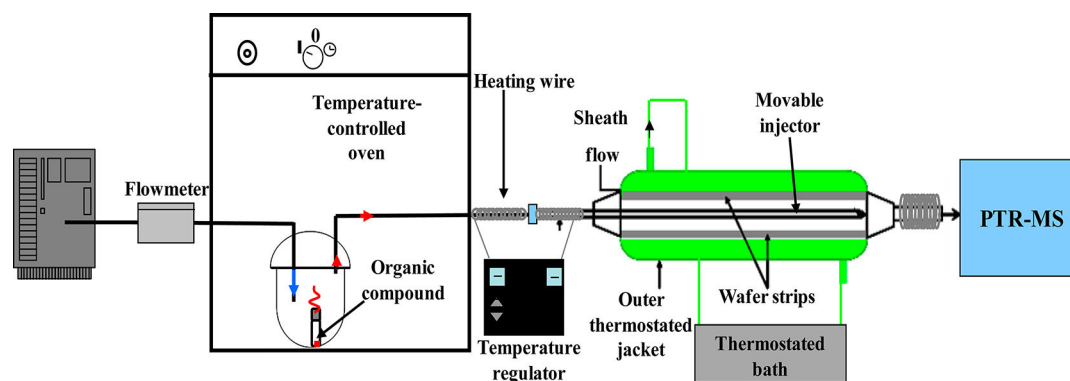


Figure 1. Experimental setup to study the adsorption and desorption processes of organic contaminants on silicon wafers.

This setup has been described in detail in our previous works.^{11,12,15} For experimental reasons, some modifications in the system aimed to generate the gas-phase organic compounds were performed. A schematic representation of the experimental set up is shown in Figure 1.

The gaseous organic molecules were generated by a permeation chamber. The permeation chamber consisted of a glass vessel equipped with an inlet and outlet, allowing a flow of pure nitrogen to pass through. It was placed in an oven thermostatted at 60 °C. It contained a permeation cell in a glass tube sealed with a PTFE semiporous membrane (Durieux PTFE membrane, pore 10–15 μm , thickness 0.0005 in.) and filled with the organic compound under study. The PTFE membrane allowed the vapors produced to flow out of the permeation cell in a steady manner. The flow of the carrier gas was controlled at the inlet of the permeation chamber by a mass flow controller ($\pm 1\%$ full scale, range of the mass flow 0–500 mL min^{-1}). In this manner, a flow of the gaseous organic compound was obtained at the outlet of the permeation chamber. To avoid their condensation on the tube of the experimental device, heating wire was coiled on the Teflon tubing. The temperature was set at 65 °C and controlled by an electric temperature regulator.

The gas-phase generation system was connected to a tubular flow reactor consisting of a jacketed flow tube (30 cm length and 1.7 cm diameter) which was thermostatted by an ethylene glycol bath. Wafer strips (six strips, 30 cm length and 7 mm width) were mounted inside the tube to obtain a polygonal tube (pseudospherical diameter = 1.0 cm). The wafers were used as received from ST Microelectronic (Rousset, France). They were p-type with a crystalline orientation of [100], resistivity in the order of 8–9 ohm cm, and doping concentration 10^{15} cm^{-3} of boron. According to the manufacturer specifications, wafers were cleaned by standard two steps RCA method (first step: $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, second step: $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$). A small and dried sheath flow (15–20 mL min^{-1}) was introduced into the free space. This sheath or “wall” flow reduced the diffusion of the gaseous organic compounds to the reactor wall and prevented the formation of turbulence between the wafer strips. The injection of organic molecules was performed through a sliding stainless steel injector with a pierced end. By varying the position of the injector it was possible to change the wafer area exposed to the gas-phase organic compounds.

To meet laminar flow conditions, gas velocity in the reactor was set from 23 to 70 cm min^{-1} .

The wafer surface was characterized by XPS technique. The XPS spectra were obtained using a NOVA–KRATOS photoelectron spectrometer with Al K α excitation; the takeoff angle was 0° and the analyzed surface was $300 \times 700 \mu\text{m}^2$. Data have been presented in a previous work.²¹ The XPS wafer characterization showed that Si, O, and C are the major species detected on the wafer surface. Note that hydrogen was not monitored in this study as it is not detectable by XPS. The composition of the surface was 34.9% Si, 36.9% O, and 28.2% C.¹⁵ From the quantification results the composition of the film grown on the surface was found to correspond to $\text{SiO}_{1.6}\text{C}_{1.1}$.

The gas-phase organic compounds were monitored by PTR-MS. The analytical procedure of PTR-MS technique consisted of chemical ionization occurring through H_3O^+ transfer reactions,¹⁶ combined with subsequent mass spectrometric ion detection. For details refer to the paper by Lindinger et al.²⁴

A commercial quadrupole PTR-MS analyzer (Ionicon Analytik, Austria) was used throughout this study.

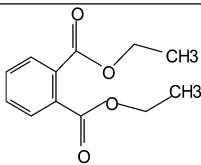
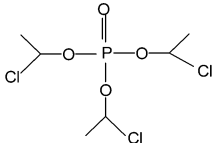
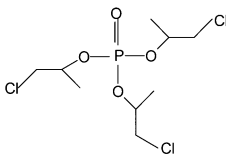
2. Organic Compounds under Study. DEP (222.23 g mol^{-1}) is widely used as a plasticizer in the production of polymeric materials such as polyvinyl chloride and usually considered as a representative compound for high-boiling-point contaminants in cleanroom environments. It is also known as a major outgassing compound from wafer storage boxes.²⁵ DEP and its structural homologues (DOP, DBP), exhibit high molecular weights and high boiling points and are very stable once deposited onto wafer surfaces.¹⁰

The phosphate esters TCEP (285 g mol^{-1}) and TCPP (327 g mol^{-1}) studied here are mainly generated from cleanroom construction materials. They are often used as fire retardants that are added to HEPA gel such as HEPA sealant, foam, and other construction materials. TCEP and TCPP are often detected in cleanroom air.²⁶

Phosphates may form acid points which in turn induce formation of defects and precipitates on the wafer surface.²⁶ It has also been reported that phosphorus atoms exhibit undesirable behavior as a dopant.²⁷ Mori et al.²⁶ reported on organophosphorus contamination of wafer surfaces caused by outgassing of HEPA filter components and speculated that unintentional doping may arise from such contamination. The “C–O–P” ester bond of ester phosphate undergoes thermal decomposition when heated to temperatures of 200 °C or higher. Under these conditions, phosphoric acid will remain on the surface of the substrate although the ester structure is no longer preserved.

Moreover, Lebens et al.²⁸ have reported the observation of electrical effects from unintentional doping of wafers because of

Table 1. Physico-Chemical Properties of the Compounds under Study

Organic compound	Chemical structure	Molecular weight (g mol ⁻¹)	Boiling point (K)
Diethylphthalate (DEP)		222	568.15
Tris-(2-chloroethyl)-phosphate (TCEP)		285	603.15
Tri-(2-chloropropyl)-phosphate (TCPP)		327	561.15

an organophosphate flame retardant present at low levels in the clean room air. This organophosphate adsorbed onto furnace tube dummy wafers as they sat out in the ambient air. These wafers then acted as dopant sources during the oxidation process.

Given the characteristics mentioned above, the kinetic study of DEPs, TCEPs, and TCPPs adsorption on silicon wafer surface seems to be of paramount importance regarding the organic contamination control in cleanrooms.

Reagent-grade DEP (Acros), TCEP, and TCPP (Dr. Ehrenstorfer reference materials) were selected in this study. Their physicochemical properties are summarized in Table 1.

3. Kinetic Model. Once the gas-phase molecules reach the surface an equilibrium process between adsorption and desorption occurs simultaneously.¹⁰

To describe the change of surface density, Zhu^{29,30} proposed a generic surface kinetic model consisting of pseudo-first-order adsorption and desorption kinetics:

$$c_s(t) = c_g \left(\frac{k_{\text{ads}}}{k_{\text{des}}} \right) [1 - \exp(-k_{\text{des}} t)] \quad (1)$$

where c_s represents the surface density ($\mu\text{g m}^{-2}$), c_g is the gas phase concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$), t is the exposure time (min), k_{ads} is the adsorption constant (m min^{-1}), and k_{des} is the desorption constant (min^{-1}). Here, the chemical reactions do not play any role and can be neglected, therefore only physisorption was considered.

The gas-phase concentrations of each compound are monitored online by PTR-MS. The experimental data are fitted using eq1. The adsorption constants k_{ads} and desorption constants k_{des} are determined based on the best-fit curves. The calculation method has been explained in more detail in our previous works.^{11,12,15}

RESULTS AND DISCUSSION

1. Adsorption Kinetics. Figure 2 shows the profiles of the surface concentrations normalized to the gas-phase concen-

trations as a function of exposure time for DEP, TCEP, and TCPP.

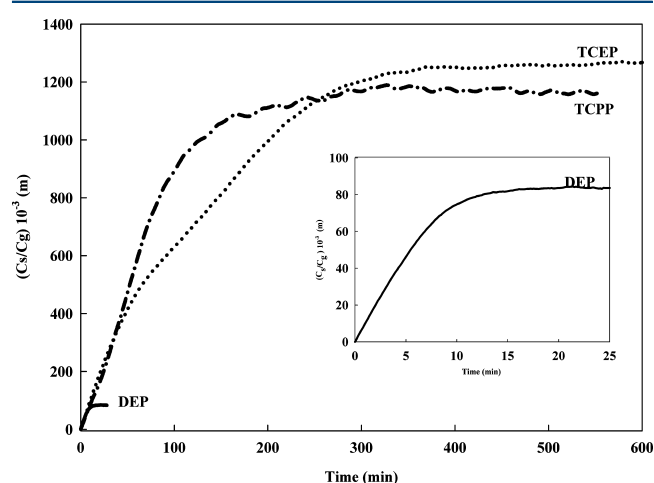


Figure 2. Surface densities, normalized to the gas-phase concentrations, as a function of the exposure time for DEP ($r^2 = 1$), TCEP ($r^2 = 0.99$), and TCPP ($r^2 = 0.98$) at $T = 333$ K.

It can be seen that the surface concentrations of DEP progressively increased with the exposure time and reach the equilibrium within ~ 20 min. In contrast, very long exposure times (250 and 300 min) were necessary for organophosphorus molecules TCPP and TCEP, respectively, to reach the equilibrium.

The comparison of the surface concentrations at the equilibrium normalized to the gas phase concentrations of the studied molecules exhibits that the amount of the adsorbed DEP molecules, known as the most harmful contaminant, is about 14 and 15 times lower than that of TCPP and TCEP, respectively. This result can be ascribed to the higher surface adherence potential of the high molecular weight molecules.^{10,15}

Table 2. Kinetic Data Set Obtained at 333 K

	K_L (m)	k_{des} (min^{-1})	k_{ads} (m min^{-1})
acetone	$(12 \pm 1.6) \cdot 10^{-3}$	1.12 ± 0.1	$(13 \pm 0.55) \cdot 10^{-3}$
xylene	$(6.06 \pm 0.49) \cdot 10^{-3}$	1.92 ± 0.2	$(12 \pm 0.25) \cdot 10^{-3}$
ethylacetate (EA)	$(9.2 \pm 1.1) \cdot 10^{-3}$	1.81 ± 0.4	$(19 \pm 1.9) \cdot 10^{-3}$
propyleneglycol methyletheracetate (PGMEA)	$(5.9 \pm 0.95) \cdot 10^{-3}$	0.95 ± 0.13	$(546 \pm 5) \cdot 10^{-3}$
diethylphthalate (DEP)	$(6 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	0.31 ± 0.11	$(17 \pm 0.9) \cdot 10^{-3}$
trichloroethylphosphate (TCEP)	$(119 \pm 1) \cdot 10^{-2}$	0.01 ± 0.0051	$(10 \pm 1.35) \cdot 10^{-3}$
trichloropropylphosphate (TCPP)	$(78 \pm 2) \cdot 10^{-2}$	0.016 ± 0.0055	$(10 \pm 1.9) \cdot 10^{-3}$

It is evident that, for a given organic compound, the surface density is dependent on the ambient concentrations, however, according to their kinetic behavior, organic compounds found at very low gas phase concentrations in the cleanroom atmosphere (e.g., TCEP and TCPP) can reach very high surface concentration levels.

The asymptotic curves described by eq 1, which correspond to three kinetic experiments, were employed to evaluate k_{ads} and k_{des} for each compound.

Langmuir constants (K_L) that are defined as a ratio between the adsorption and desorption constants are presented in Table 2.

Bigger values of K_L imply higher surface concentrations of the organics on the wafer. As mentioned earlier, the adsorption process is strictly dependent on the physicochemical properties of the organic molecules. In this sense the organics with higher molecular weight (DEP, TCPP, and TCEP) exhibit larger K_L values compared to the molecules with low molecular mass (acetone, EA, xylene, and PGMEA).

The stronger adsorption potential of phthalic and organophosphorus molecules in comparison to the other more volatile organic compounds is of particular concern with respect to the control strategy of organic contaminants. Their presence in cleanroom atmosphere associated with their adsorption potential make them particularly problematic.

Inoue et al.³¹ reported the time-dependent variation of trace organic contamination detected in a newly constructed cleanroom. Among a range of organic species identified, they found that the presence of alkyl phthalic esters was persistent in the cleanroom over the first fifteen months before their ambient concentrations gradually decreased.

Following an ambient air exposure of 24 h, Sugimoto and Okamura²¹ reported that tris (2-chloroethyl) phosphate (TCEP) has the second highest concentration among all the identified compounds.

Certainly, the knowledge of the organic surface concentrations and K_L values gives an idea about the affinities of the organic molecules toward the silicon wafer surface. To better understand the adsorption and desorption processes separately, we compared the adsorption and desorption constants obtained experimentally for all the molecules under study.

By comparing k_{ads} and k_{des} values of the organic compounds (see Table 2) one can notice that the adsorption constants are of same order of magnitude while there is a huge difference between the desorption rate constants. Hence, k_{des} is a predominant factor governing the adherence of the organic molecules so the trend of the time-dependent variation in the surface concentration of the organic species can be predicted based on the values of k_{des} .

Figure 3 depicts the correlation between the molecular weight of the organic compounds and their desorption constants.

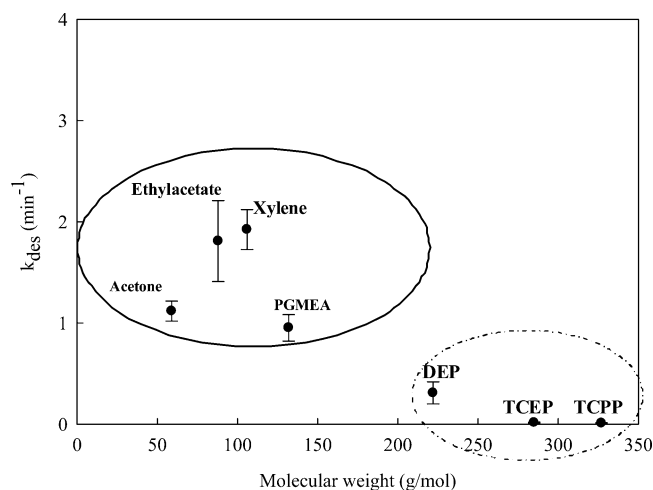


Figure 3. Desorption constant (k_{des}) of organic contaminants as a function of the molecular weight (M_w).

It is evident that two classes of organic molecules have to be distinguished: substances with molecular weight ranging between 58 and 132 (g mol^{-1}) having relatively high desorption constants, and high molecular weight organics which lie in the range 223–327 (g mol^{-1}) with very low k_{des} values.

There is a striking difference of 112 times between the desorption constant of acetone ($1.12 \pm 0.1 \text{ min}^{-1}$) and the one of TCEP ($0.01 \pm 0.005 \text{ min}^{-1}$). This could be explained by the propensity of organic molecules having lower M_w (or higher saturation vapor pressure) to regain energy as they strike a wafer surface, and thus, they tend to desorb from the surface at much faster rates. A similar finding was reported by Kang et al.³² by comparing k_{des} of DEP and DBP molecules.

Bigger desorption constants of low molecular weight (high vapor pressure) molecules is reflecting that their surface density would reach a quasi-steady-state value faster than the molecules with higher molecular weight (low vapor pressure).

Although the molecular weight is a very influencing parameter regarding the k_{des} , it is important to note that other properties such as polarity and functional groups can also have an impact on the adherence potential of the organic compounds.^{10,21,32}

Sugimoto and Okamura²¹ demonstrated that contaminants with C=O or S=O functional groups were rapidly adsorbed on the wafer surface, while those having –O– groups were adsorbed after several days. This result manifested that the degree of polarity of the contaminants in relation to the surface also plays a critical role on the adsorption of organic molecules. In the same context, Saga and Hattori¹⁶ reported that butyl hydroxyl toluene (BHT) easily adsorbs on the silicon wafers surface although its vapor pressure is not low compared to

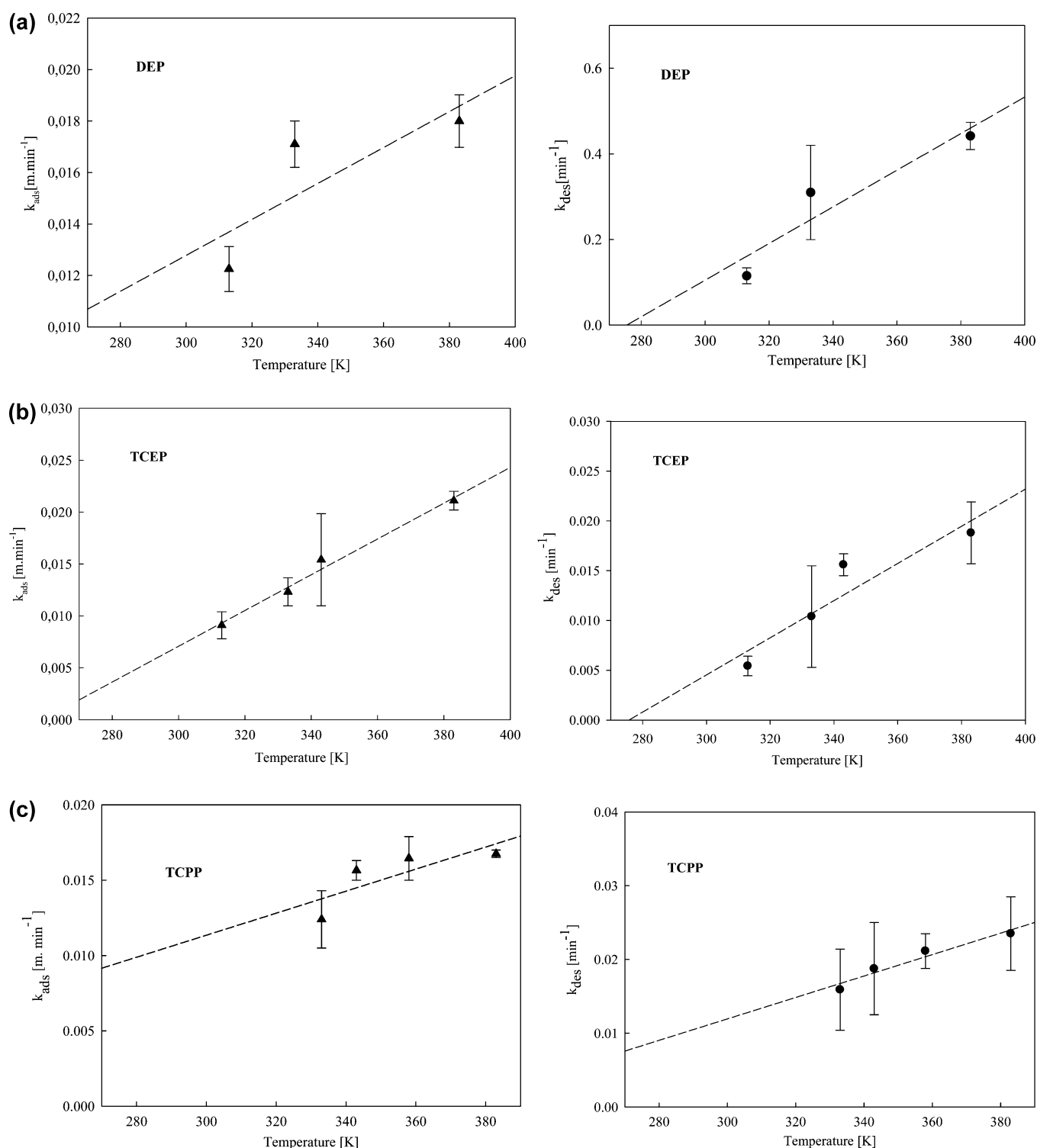


Figure 4. Temperature dependence of the adsorption ($\blacktriangle$) and desorption ($\bullet$) rate constants k_{ads} and k_{des} for (a) DEP, (b) TCEP, and (c) TCP.

other additives for plastics, such as DBP, and they concluded that this phenomenon may be ascribed to the strong polarity of the BHT.

2. Temperature Effect on the Adsorption Behavior.

We also investigated the temperature dependence of the kinetic parameters for DEP, TCEP, and TCP molecules which represents—to the best of our knowledge—the first measurements of this kind.

To avoid the condensation of organic compounds with low vapor pressures, the kinetic measurements were performed at temperatures higher than that of their generation (313 K for DEP and 333 K for TCEP and TCP). Figure 4 shows the temperature dependence of k_{ads} and k_{des} for DEP, TCEP, and TCP.

From the regression lines of the obtained plots the following equations are extrapolated, eqs 2–7, concerning the TCEP, DEP and TCP, respectively.

$$k_{\text{ads}}/\text{mmin}^{-1} = -0.046 + 1.72 \cdot 10^{-4} \cdot T/K \quad (2)$$

$$k_{\text{ads}}/\text{min}^{-1} = (-0.052) + (1.87 \cdot 10^{-4}) \cdot T/K \quad (3)$$

$$k_{\text{ads}}/\text{mmin}^{-1} = (-0.008) + (6.98 \cdot 10^{-5}) \cdot T/K \quad (4)$$

$$k_{\text{des}}/\text{min}^{-1} = (-1.17) + (4.28 \cdot 10^{-3}) \cdot T/K \quad (5)$$

$$k_{\text{ads}}/\text{mmin}^{-1} = (-0.001) + (7.31 \cdot 10^{-5}) \cdot T/K \quad (6)$$

$$k_{\text{des}}/\text{min}^{-1} = (-0.032) + (1.45 \cdot 10^{-4}) \cdot T/K \quad (7)$$

Figure 4 shows that the increase of temperature leads to an increase of k_{ads} . This can be explained by the higher probability of collision, and thus, the higher probability of adsorption on the silicon surface. Higher temperature also induces an increase of k_{des} as it influences the partitioning process between the gas-phase and the solid surface.

Temperature is one of the crucial parameters that can change at different steps of wafer processing and thus alter the adsorption of the organics.

The obtained correlations (eqs 2–7) may be used to estimate the surface coverage on the wafer surface induced by temperature changes in order to meet the requirements for organic contamination control.

3. Prediction of the Contamination Levels. The previously obtained equations (2–7) from the temperature-dependent kinetic data permit derivation of the adsorption and desorption constants at ambient temperature. Incorporating the kinetic data into eq 1, the time-dependent variation of surface concentrations under different gas-phase concentrations can be simulated at ambient temperature.

Figure 5 shows the simulated surface concentrations for four gas-phase concentrations, i.e. 5, 20, 50, and 75 $\mu\text{g m}^{-3}$ for DEP, TCEP, and TCPP, at 298 K. For all curves the common characteristic is that they increase in the first few hours leading to a plateau after several hours of exposure time.

Additionally, as shown in Figure 6 the profiles of the sticking coefficients for DEP, TCEP, and TCPP on silicon wafer surfaces were evaluated.

The behavior of the time-dependent sticking coefficients was estimated based on the following equation:

$$S_c = \frac{4c_s}{ut c_g} \quad (8)$$

where S_c is the sticking coefficient, t is the time (s), c_s the surface concentration ($\mu\text{g m}^{-2}$), c_g is the gas-phase concentration ($\mu\text{g m}^{-3}$), and u is the gas-phase mean molecular speed (m s^{-1}) given by the following expression:

$$u = \sqrt{\frac{8RcT}{\pi M}} \quad (9)$$

where Rc is the gas constant ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T is the temperature (K), and M is the molecular mass (g mol^{-1}).

While the adsorption at the surface approaches equilibrium, S_c decreases achieving a nearly constant value for all compounds under study (Figure 6).

Concerning DEP, the S_c values range between $1.84 \cdot 10^{-7}$ and $9.50 \cdot 10^{-7}$ for exposure time durations between 1 and 4 h; however, for the same time frame, Kang et al.³³ reported S_c values ranging between $1.1 \cdot 10^{-6}$ and $9.0 \cdot 10^{-6}$, which are approximately 1 order of magnitude higher than those found in this work. This can be assigned to the difference of the silicon

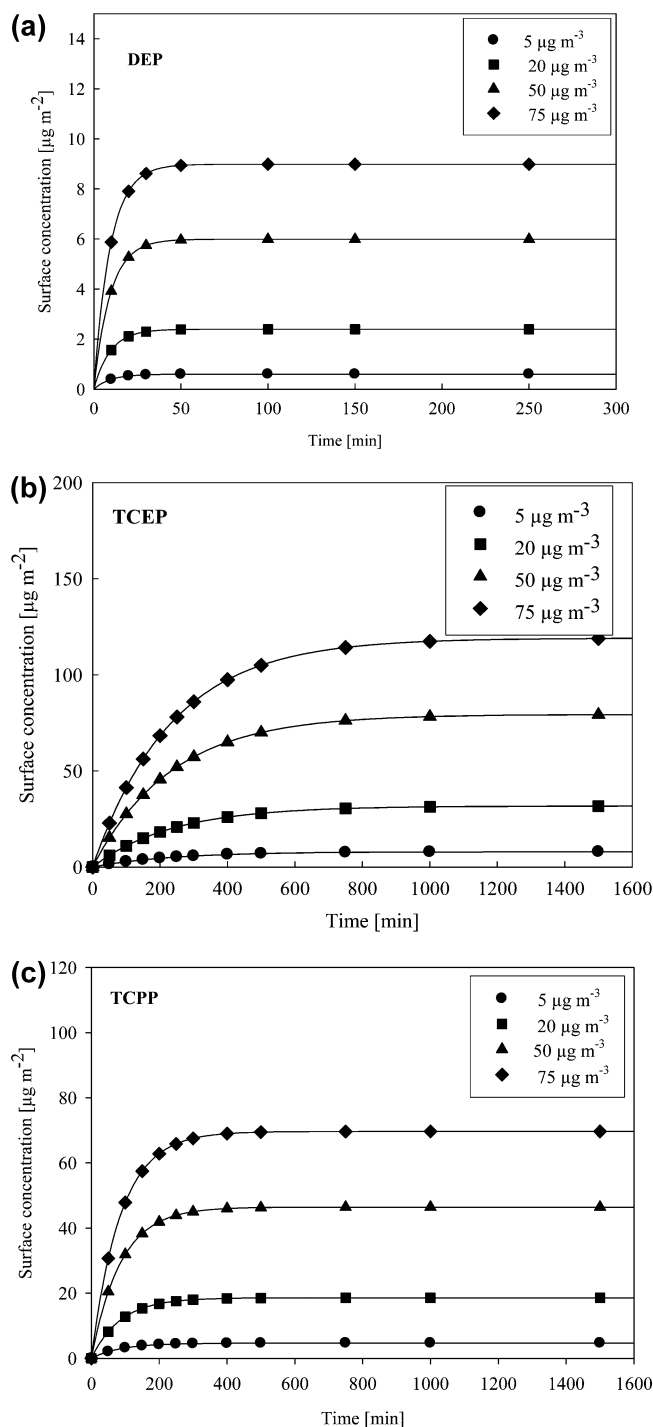


Figure 5. Predicted surface concentrations as a function of exposure time at different ambient concentrations for (a) DEP, (b) TCEP, and (c) TCPP at $T = 298 \text{ K}$.

wafer surface characteristics. In their experimental work, a stainless steel-based chamber was used to perform the wafer exposure experiments and the wafers were coated with SiO_2 thin film by a thermal oxidation furnace.

Concerning the adsorption of DEP, Habuka et al.⁹ reported a sticking coefficient of $3 \cdot 10^{-6}$. On the other hand, under an external vertical laminar flow, Veillerot et al.¹⁹ reported S_c value of $6.7 \cdot 10^{-6}$. However under such conditions (vertical laminar flow), molecules would expectedly have a greater driving force toward the target surface obviously leading to bigger S_c values.

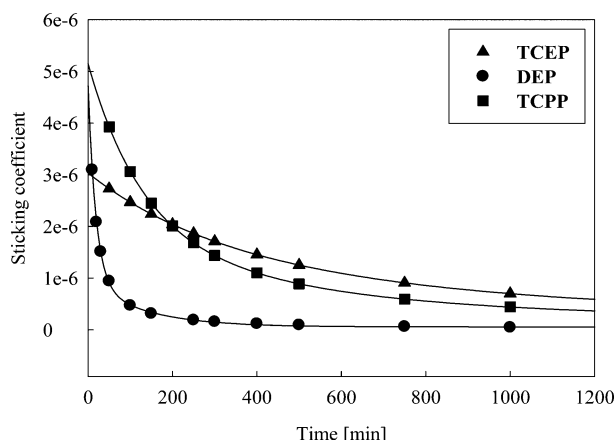


Figure 6. Sticking coefficients of DEP (●), TCEP (▲), and TCPP (■) as a function of time at $T = 298$ K.

In this work, the experimental S_c values for TCEP lay in the range between $2.7 \cdot 10^{-6}$ and $1.9 \cdot 10^{-6}$ for exposure times between 1 and 4 h. These values were comparable to the one obtained by Habuka et al.,⁹ which is $9.5 \cdot 10^{-6}$. However, these values are smaller than that reported by Sakamoto et al. ($7 \cdot 10^{-3}$).³⁴ This discrepancy could be attributed to the different flow conditions used in each study.

Humidity can also be responsible for the different values of S_c obtained in different works. Depending on the humidity level, the interactions between organic compounds and water molecules that are adsorbed on the silicon wafer surface may occur which in turn influences the S_c values.

For TCPP molecules, the S_c values were found to range between $3.9 \cdot 10^{-6}$ and $1.7 \cdot 10^{-6}$ for exposure time durations between 1 and 4 h. These values are comparable to those obtained for TCEP. As was mentioned above, this similarity can be explained with the physicochemical properties of both molecules.

One can notice that the sticking coefficient of DEP appeared to be larger than that of TCEP and TCPP for the initial 10 min of time exposure, followed by a rapid decrease and become smaller than that of TCEP and TCPP. Similar behavior of DEP molecules was observed by Kang et al.³²

Despite its importance in film deposition theory,^{19,32} S_c is only considered as an indicative parameter and cannot replace the kinetic parameters. The S_c values are informative with respect to the relative surface adsorptivity of the organic contaminants under the same exposure conditions. Therefore, the different values of the sticking coefficients obtained from various studies, even for the same compound, can be explained by the differences between the experimental set-ups and experimental conditions (temperature, humidity).

4. Prediction of the Critical Contamination Level. The concentrations of organic contaminants have to meet the requirements for organic contamination control as suggested by the International Technology Roadmap for Semiconductors (ITRS). ITRS recommends maximum allowable carbon impurity on silicon wafers of less than $1.4 \cdot 10^{13}$ atom cm^{-2} to be achieved by 2014.³⁵ Thus, the maximum exposure time for a given gas-phase concentration in the cleanroom environment or storage boxes has to be defined.

Using the obtained kinetic parameters for DEP, TCEP, and TCPP, the correlations between the gas-phase concentrations of these organics and maximum exposure time can be obtained

by using eq 1 and replacing c_s by the maximum allowed surface concentration value recommended by the ITRS.

Figure 7 shows a prediction of the maximum allowed exposure time corresponding to different gas-phase concentrations of DEP, TCEP, and TCPP.

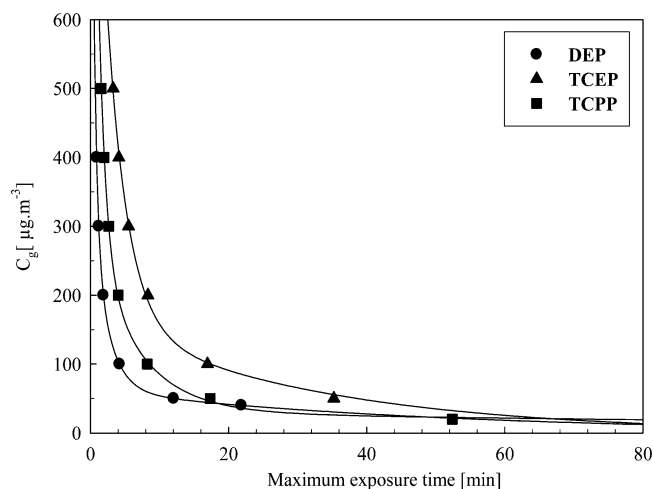


Figure 7. Correlation between the maximum exposure time and the ambient concentrations of (●) DEP, (▲) TCEP, and (■) TCPP concentrations at $T = 298$ K.

These results show that the critical surface organic contamination can be reached in a very short exposure time for high concentration levels of the three compounds under study. This finding can be attributed to the faster kinetics of DEP at its initial stage of the adsorption process. The critical concentration level recommended by ITRS that is very low ($0.28 \text{ ng C cm}^{-2}$) is thus rapidly regained by DEP molecules.

Concerning the contamination control purpose it can be concluded that for long exposure times the organic molecules with high molecular weight can reach a concentration level higher than that of low molecular weight molecules. However, for short exposure times the condensation of the low molecular weight compounds on silicon wafers might be a more important source of contamination compared to those with high molecular weight.

CONCLUSIONS

This study investigated the surface adsorption behavior of three high molecular weight molecules (DEP, TCEP, and TCPP). The obtained kinetic data for DEP, TCEP, and TCPP were compared with the one of organic molecules with different physicochemical properties.

The results show that the time-dependent changes in the surface concentration of the organic species are governed by the k_{des} values. Moreover, k_{des} was found to be dependent on the molecular weight of the studied compounds. These findings may serve for the control of the organic contamination in the cleanroom environments.

Kinetic studies were performed at different temperatures so the correlations between adsorption and desorption constants with the temperature were established.

The time dependence of the sticking coefficient was studied as well. The phthalate compound (DEP) exhibits a relatively high time-dependent sticking coefficient during the early adsorption stage, but it decreases with time faster than the sticking coefficients of the organophosphorus compounds.

An estimation of the maximum wafer exposure times and maximum ambient concentration according to the ITRS was performed. These results may serve to better control the contamination in the cleanrooms and to meet requirements of the microelectronic devices qualities.

The correlations (eqs 2–7) derived from the temperature-dependent adsorption and desorption constants may be used to determine the organic coverage on the wafer surface. The latter information is required to control the organic contamination knowing that temperature changes during the wafer processing in the cleanrooms.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: sabrine.tlili@etu.univ-provence.fr (S.T.) or saso.gligorovski@univ-amu.fr (S.G.).

Notes

The authors declare no competing financial interest.

REFERENCES

- (1) Ogata, T.; Ban, C.; Ueyama, A.; Muranaka, S.; Hayashi, T.; Kobayashi, K.; Kobayashi, J.; Kurokawa, H.; Ohno, Y.; Hirayama, M. Impact of Organic Contaminations from the Environment on Electrical Characteristics of Thin Gate Oxides. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 2468.
- (2) De Gendt, S.; Knotter, D. M.; Kenis, K.; Depas, M.; Meuris, M.; Mertens, P. W.; Heyns, M. M. Impact of Organic Contamination on Thin Gate Oxide Quality. *Jpn. J. Appl. Phys.* **1998**, *37*, 4649.
- (3) Sugimoto, F.; Okamura, S.; Inokuma, T.; Kurata, Y.; Hasegawa, S. Influence of Organic Contamination on Silicon Dioxide Integrity. *Jpn. J. Appl. Phys.* **2000**, *9*, 2497.
- (4) Kasi, S. R.; Liehr, M.; Thiry, P. A.; Dallaporta, H.; Offenburg, M. Hydrocarbon Reaction with HF Cleaned Si(100) and Effects on Metal Oxide Semiconductor Device Quality. *Appl. Phys. Lett.* **1991**, *59*, 108.
- (5) Kasi, S. R.; Lieh, M. R. Preoxidation Si Cleaning and Its Impacts on Metal Oxide Semiconductor Characteristic. *J. Vac. Sci. Technol.* **1992**, *10*, 795.
- (6) Kinhead, D. A. *Forecast of Airborne Molecular Contamination Limits for the 0.25 Micron High Performance Logic Process*; Technology Transfer Report 95052812A-TR; SEMATECH, May 31, 1995.
- (7) Budde, K. J.; Holzapfel, W. J.; Beyer, M. M. Application of Ion Mobility Spectrometry to Semiconductor Technology: Outgasings of Advanced Polymers under Thermal Stress. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 888.
- (8) Habuka, H.; Shimada, M.; Okuyama, K. Rate Theory of Multicomponent Adsorption of Organic Species on Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.* **2000**, *147*, 2319.
- (9) Habuka, H.; Shimada, M.; Okuyama, K. Adsorption and Desorption Rate of Multicomponent Organic Species on Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.* **2001**, *148*, G365.
- (10) Den, W.; Bai, H.; Kang, Y. Organic Airborne Molecular Contamination in Semiconductor Fabrication Clean Rooms. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, G149.
- (11) Nieto-Gligorovski, L.; Gligorovski, S.; Tlili, S.; Fu, X.; Temime-Roussel, B.; Wortham, H. An Approach to Determine Isopropanol Sorption Kinetics on Wafers by Reactor Coupled to Proton Transfer Reaction Mass Spectrometry. *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, H290.
- (12) Tlili, S.; Nieto-Gligorovski, L.; Temime-Roussel, B.; Gligorovski, S.; Wortham, H. Humidity and Temperature Dependences of the Adsorption and Desorption Rates for Acetone and Xylene on Silicon Wafer. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, *157*, 43.
- (13) Budde K. J.; Holzapfel, W. J. In *Semiconductor Wafer Bonding: Science, Technology, and Applications/1992*; Gosele, U., Abe, T., Haisma, J., Schmidt, M. A., , Eds.; The Electrochemical Society Proceedings Series: Pennington, NJ, 1992; PV 92-7, p 271.
- (14) Suenaga, N.; Nose, M.; Ojima, S.; Kubo, K.; OhmiT. Consideration for the Sustainance of Surface Cleanliness in Wafer Transportation. In *Proceedings of 41st Annual Technical Meeting*; Institute of Environmental Sciences, 1995; p 185.
- (15) Tlili, S.; Gomez Alvarez, E.; Gligorovski, S.; Wortham, H. Adsorption Behavior of Two Model Airborne Organic Contaminants on Wafer Surfaces. *Chem. Eng. J.* **2012**, *187*, 239.
- (16) Saga, K.; Hattori, T. Identification and Removal of Trace Organic Contamination on Silicon Wafers Stored in Plastic Boxes. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 3297.
- (17) Takahagi, T.; Nagai, I.; Ishitani, A.; Kuroda, H.; Nagasawa, Y. The formation of Hydrogen Passivated Silicon Single Crystal Surfaces Using Ultraviolet Cleaning and HF Etching. *J. Appl. Phys.* **1988**, *64*, 3516.
- (18) Saga, K.; Hattori, T. Influence of Surface Organic Contamination on the Incubation Time in Low-Pressure Chemical Vapor Deposition. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, L250.
- (19) Veillerot, M.; Danel, A.; Cetre, S.; Tardif, F. Deposition Kinetic of Airborne Organic Contamination on Wafers Measured by TD-GC/MS. *Mater. Sci. Eng.* **2003**, *B102*, 385.
- (20) Wakabayashi, T.; Saito, M.; Hayashi, T.; Wakayama, Y.; Kobayashi, S. *Extended Abstracts of IEE Japan*; Sendai, Japan, 1996.
- (21) Sugimoto, F.; Okamura, S. Adsorption Behavior of Organic Contaminants on a Silicon Wafer Surface. *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 2725.
- (22) Takeda, K.; Nonaka, T.; Sakamoto, Y.; Taira, T.; Hirono, K.; Sado, M.; Suwa, N.; Otsuka, K.; Fujimoto, T. *Proceedings of 15th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*; Tokyo, Japan, 1997.
- (23) Saito, M.; Takahashi, N.; Hayashi, T. *Extended Abstracts of the 46th Spring Meeting*; The Japan Society of Applied Physics and Related Societies, Noda, Japan, 1999; 30-ZT-5.
- (24) Lindinger, W.; Hansel, A.; Jordan, A. On-line Monitoring of Volatile Organic Compounds at pptv Levels by Means of Proton-Transfer-Reaction Mass-Spectrometry (PTR-MS): Medical Applications, Food Control and Environmental Research. *Int. J. Mass Spectrom.* **1998**, *173*, 191.
- (25) Kang, Y.; Den, W.; Bai, H.; Ko, F.-X. Direct Quantitative Analysis of Phthalate esters as Micro-contaminants in Cleanroom Air and Wafer Surfaces by Auto-thermal Desorption–Gas chromatography–Mass Spectrometry. *J. Chromatogr. A* **2005**, *1070*, 137.
- (26) Mori, E. J.; Dowdy, J. D.; Shive, L. W. Correlating Organophosphorus Contamination On Wafer Surfaces with HEPA Filter Installation. *Microcontamination* **1992**, 35.
- (27) Kohli, R.; Mittal, K. L. *Developments in Surface Contamination and Cleaning Fundamentals and Applied Aspects*; William Andrew: Norwich, USA, 2008.
- (28) Lebens, J. A.; McColgin, W. C.; Russell, J. B.; Mori, E. J.; Shive, L. W. Unintentional Doping of Wafers Due to Organophosphorus in the Cleanroom Ambient. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143*, 2906.
- (29) Zhu, S.-B. Theoretical Study of Molecular Contamination on Silicon Wafers: Kinetics. *J. IEST* **1998**, *41*, 36.
- (30) Zhu, S.-B. Theoretical Study of Molecular Contamination on Silicon Wafers: Interactions Between Molecular Contaminants and the Silicon Surface. *J. IEST* **1998**, *41*, 30.
- (31) Inoue, C.; Mizuno, N.; Ogura, S.; Hanayama, Y.; Hattori, S.; Endo, K.; Yasutake, K.; Morita, M.; Mori, Y. Time Variations of Organic Compound Concentrations in a Newly Constructed Cleanroom. *J. Inst. Environ. Sci. Technol.* **2001**, *44*, 23.
- (32) Kang, Y.; Den, W.; Bai, H. Short Time Deposition kinetics of Diethyl phtalate and Dibutyl phtalate on a Silicon Wafer Surface. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2006**, *45*, 1331.
- (33) Kang, Y.; Den, W.; Bai, H.; Ko, F. H. Surface Deposition of Diethyl Phtalate on SiO₂ and Si₃N₄ Wafers in Simulated Cleanroom Environment. *J. IEST* **2005**, *48*, 21.
- (34) Sakamoto, Y.; Takeda, K.; Taira, T.; Nonaka, T.; Hirono, K.; Fujimoto, T.; Suwa, N.; Otsuka, K. In *Proceedings of the 16th Annual Technical Meeting on Air Cleaning and Contamination Control*, Tokyo, Japan, 1998.
- (35) *International Technology Roadmap for Semiconductors, Defect Reduction, Front End Processes*, 1999.