

EPFL - STI - CMI

Manuel d'utilisation de la chapelle chimique pour le nettoyage RCA.

Responsables : philippe.langlet@epfl.ch
guy.clerc@epfl.ch

Table des matières

Introduction.....	1
Produits chimiques nécessaires.....	2
Dangers.....	3
Règles d'utilisation:.....	3
Arrêt d'urgence.....	3
Mode opératoire.....	4
1. Nettoyage préliminaire.....	4
2. Préparation générale.....	4
3. Préparation du bain NH ₄ OH (durée d'utilisation: 4h.).....	4
4. Préparation du bain de HF.....	4
5. Préparation du bain de HCl (durée d'utilisation: 4h.).....	4
6. Procédure du nettoyage RCA.....	5
7. Fin d'utilisation.....	5
8. Vidange des bains (Température inférieure à 40°C).....	5
9. Parcours d'un panier.....	5
10. Parcours de deux paniers.....	6

Introduction

La chapelle chimique RCA permet d'effectuer le nettoyage des plaques de silicium avant leur introduction dans un four d'oxydation, de diffusion ou de dépôt par LPCVD (Low Pressure Chemical Vapor Deposition).

La procédure de nettoyage a été élaborée par W. Kern et D.A. Puotinen, "Cleaning Solution Based on Hydrogen Peroxide for use in semiconductor technology", RCA review, June 1970, p. 187. Elle permet le nettoyage de deux classes principales de contaminants: les résidus organiques et les résidus métalliques.

Le nettoyage RCA **ne sert ni à graver chimiquement** une couche d'oxyde, de polymère ou de métal **ni à décaper** la couche de résine après une étape de photolithographie.

Un nettoyage préliminaire des plaques est **obligatoire** si une couche de résine photosensible est présente sur les plaques.

Le nettoyage RCA se fait en quatre étapes principales :

- nettoyage préliminaire des plaques (remove, plasma O₂, piranha).
- nettoyage des résidus organiques (1^{er} bain RCA: ammoniac + eau oxygénée + eau DI).
- dissolution de l'oxyde natif formé au cours de l'étape précédente (2^{ème} bain RCA: acide fluorhydrique + eau DI).
- nettoyage des résidus métalliques (3^{ème} bain RCA: acide chlorhydrique + eau oxygénée + eau DI).

Chaque étape est suivie d'un rinçage à l'eau DI (déionisée). Les plaques sont finalement centrifugées et séchées sous un flux d'azote chaud.

Le premier bain est un mélange d'eau DI (déionisée), d'ammoniaque à 28% et d'eau oxygénée à 30% dont les proportions sont notées: $H_2O:NH_4OH:H_2O_2$ 5:1:1.

Il est constitué de :

- 5.5 litres d'eau DI.
- 1.1 litre d'ammoniaque (NH_4OH) à 28%.
- 1.1 litre d'eau oxygénée (H_2O_2) à 30%.

Ce bain n'est actif que 4 à 6 heures. Il doit être préparé avant chaque utilisation.

La température d'utilisation est de 75°C. La durée du nettoyage est de 15 minutes pour garantir le retrait des résidus organiques. La durée du rinçage est de 1 minute.

Le second bain est un mélange d'eau DI (déionisée) et d'acide fluorhydrique à 49% dont les proportions sont notées: $H_2O:HF$ 10:1. Il est constitué de 21.3 litres d'eau DI, de 2.1 litres d'acide fluorhydrique 49%.

Ce bain est régulièrement remplacé par un membre du CMI.

La température d'utilisation est de 20°C. La durée du nettoyage est de 15 secondes pour garantir le retrait de l'oxyde natif (vitesse d'attaque = 280 Å/mn soit 70 Å en 15s). Cette étape n'est pas nécessaire si les plaques sont entièrement recouvertes d'un oxyde thermique. La durée du rinçage est de 30 secondes pour limiter la croissance de l'oxyde natif au contact de l'eau.

Le troisième bain est un mélange d'eau DI (déionisée), d'acide chlorhydrique à 37% et d'eau oxygénée à 30% dont les proportions sont notées: $H_2O:HCl:H_2O_2$ 6:1:1.

Il est constitué de :

- 6 litres d'eau DI.
- 1 litre d'acide chlorhydrique (HCl) à 37%.
- 1 litre d'eau oxygénée (H_2O_2) à 30%.

Ce bain n'est actif que 4 à 6 heures. Il doit être préparé avant chaque utilisation.

La température d'utilisation est de 75°C. La durée du nettoyage est de 15 minutes pour garantir le retrait des résidus métalliques (ions et atomes inorganiques, métaux lourds, ...). La durée du rinçage est de 10 à 15 minutes. Le rinçage est terminé lorsque la résistivité de l'eau est supérieure à 12 MΩ.cm.

Le bain de rinçage FFR (Fast Fill Rinse) permet d'obtenir un rinçage efficace et rapide grâce aux trois modes de fonctionnement disponibles. Le bain de rinçage est constitué d'un bac avec une alimentation en eau DI venant par le fond du bac. Un flux d'azote est injecté à la base par des petits trous permettant de générer des bulles et d'agiter le bain. Le bac est percé d'orifices sur sa partie supérieure permettant la vidange par débordement dans le plenum de la chapelle chimique puis dans les bacs de neutralisation. De plus, il est équipé d'une vanne latérale à mi-hauteur pouvant être ouverte ou fermée. Lorsque la vanne est en position ouverte, une partie de l'eau de rinçage est récupérée via une boucle dite de "recirculation" dans laquelle la mesure de résistivité est effectuée. Le débit d'eau peut être rapide "Fast Fill", correspondant à 16 litres/mn ou lent "Slow Fill", correspondant à 2 litres/mn. Un flux d'azote en surface permet de limiter la dissolution du dioxyde de carbone (CO_2) dans l'eau qui augmente artificiellement la résistivité.

Le premier cycle de rinçage fonctionne en flux rapide "Fast Fill" et vanne fermée "Dump". L'état du bain est "ON". La totalité de l'eau de rinçage est vidangée, ce qui permet d'évacuer rapidement la plus grande partie du produit chimique sur le panier et les plaques. La boucle de "recirculation" et le résistivimètre sont isolés lors de cette phase. Le premier cycle dure 300 secondes.

Le second cycle de rinçage fonctionne en flux rapide "Fast Fill" et vanne ouverte "Recirculation". L'état du bain est "ON". Le flux rapide garantit un bon rinçage. Une partie de l'eau est récupérée ce qui limite la consommation. La résistivité de l'eau augmente progressivement. Le second cycle est programmé pour 300 secondes. La résistivité atteint alors 16 MΩ.cm si le bain est utilisé correctement, c'est à dire si le cycle de rinçage est initialisé dès que le panier est immergé et si le couvercle du bain est fermé pour éviter la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau.

Le troisième cycle de rinçage fonctionne en flux lent "Slow Fill" et vanne ouverte "Recirculation". L'état du bain est "OFF". La consommation d'eau est minimale.

Le bain de rinçage TT (Trickle Tank) est un bain "ultra pur". Il est réservé aux paniers nettoyés et rincés jusqu'à résistivité correcte qui sont en attente d'être séchés (au cas où la centrifugeuse ne serait pas libre).

Produits chimiques nécessaires.

- 2.1 litres d' H_2O_2 (Eau oxygénée 30%)
- 1.1 litre de NH_4OH (Ammoniaque 28%)
- 1 litre de HCl (Acide Chlorhydrique 37%)

Dangers

L'utilisation de produits chimiques corrosifs et toxiques exige un équipement et un comportement adaptés.

Ammoniaque (NH₄OH 28%):

C: Corrosif.

N: Dangereux pour l'environnement.

R34: Provoque des brûlures.

R50: Très toxique pour les organismes aquatiques.

Acide Fluorhydrique (HF 49%):

T+: Très toxique.

C: Corrosif.

R26/27/28: Très toxique par inhalation, par contact avec la peau et par ingestion.

R35: Provoque de graves brûlures.

Acide Chlorhydrique (HCl 37%):

C: Corrosif.

R34: Provoque des brûlures.

R37: Irritant pour les voies respiratoires.

Produits de décomposition dangereux : Chlore (Cl₂).

Eau Oxygénée (H₂O₂ 30%):

C: Corrosif.

R34: Provoque des brûlures.

Produits de décomposition dangereux : Oxygène (O₂).

Risque de projections suite à la réaction exothermique du mélange de l'ammoniaque et de l'acide chlorhydrique.

Règles d'utilisation:

Horaires.

- Le nettoyage RCA doit être terminé pour **13h00**, la vidange des baignoires doit être effectuée pour **16h00**.
- La durée d'un nettoyage RCA est de
 - 1h de préparation des baignoires
 - 1h pour le premier panier + 15mn par panier supplémentaire
 - 2h30 environ pour le refroidissement des baignoires
 - 20mn maximum pour la vidange
- L'heure limite pour commencer le nettoyage RCA est 10h00 pour 4 paniers, 11h00 pour 1 panier.

Les paniers et les boîtes de transport.

- Charger les plaquettes à nettoyer dans les paniers "RCA". Ces paniers sont normalement rangés dans les boîtes "BOÎTE DE TRANSPORT – PLAQUES PROPRES - RCA".
- **Une fois posé sur le plan de travail de la chapelle chimique, le panier ne peut retourner dans sa boîte qu'après rinçage et séchage dans le bain FFR (Fast Fill Rinse FFR) et dans la centrifugeuse SEMITool SRD (Spin Rinse Dry)**
- Le panier propre doit rester dans la boîte "BOÎTE DE TRANSPORT – PLAQUES PROPRES - RCA".

En cas de doute, renseignez-vous !

Avvertissement : Toute intervention dans la chapelle chimique se fait uniquement par un membre du CMI.

Arrêt d'urgence

L'installation peut être arrêtée d'urgence à l'aide d'un bouton poussoir « coup de poing ».

En cas d'arrêt d'urgence, appeler un responsable membre du CMI.

Mode opératoire

1. Nettoyage préliminaire.

Dans le cas de plaques recouvertes de résine photosensible (après gravure sèche ou humide), il est obligatoire de faire un nettoyage préliminaire. Il y a trois possibilités :

- 1.1. une immersion dans un bain de solvant organique (Remover 1165) suivi d'un rinçage standard dans de l'eau DI.
- 1.2. un plasma O₂ (Oxford ou Tepla).
- 1.3. une immersion dans un bain de H₂SO₄+H₂O₂ (Piranha) suivi d'un rinçage standard dans de l'eau DI.

Dans le cas du décapage de résine après gravure sèche, il est fortement conseillé de faire les trois étapes dans l'ordre indiqué (1.1 à 1.3) afin de garantir le retrait des polymères formés sur les flancs de gravure.

2. Préparation générale.

- 2.1. Se connecter sur l'équipement via le PC de zone. Les vannes d'eau DI et d'azote s'ouvrent automatiquement.
- 2.2. Prendre les bidons dans les armoires acides / bases dans le local entre la zone 6 et le vestiaire. Utiliser le chariot pour le transport
- 2.3. Poser les bidons sur la petite étagère près du rince-gant.
- 2.4. Préparer des papiers SB près de la chapelle chimique et du rince-gant, prêts à prendre.
- 2.5. Charger les plaquettes dans un panier "RCA". Ces paniers sont normalement rangés dans les boîtes "BOÎTE DE TRANSPORT – PLAQUES PROPRES - RCA".
- 2.6. Poser le panier contenant les plaquettes à nettoyer sur la table inox, prêt à prendre.
- 2.7. **Avant toute opération, vérifier le remplissage en eau DI des bacs FFR et TT.**
- 2.8. **Se protéger avec le tablier, l'écran facial et les gants pour produits chimiques.**
- 2.9. Rincer et essuyer chaque bidon dans le rince-gant avant de le poser sur le plan de travail.

3. Préparation du bain NH₄OH (durée d'utilisation: 4h.).

Ce bain permet le nettoyage de résidus organiques.

- 3.1. Vidanger le bain en sélectionnant "DRAIN ON" à l'aide de la souris.
- 3.2. Rincer le bac à l'aide de la douchette.
- 3.3. Sélectionner "DRAIN OFF".
- 3.4. Verser **5.5 litres d'eau DI** dans le bac.
- 3.5. Verser **1.1 litre de NH₄OH**.
- 3.6. Rincer le bol mesureur à l'aide de la douchette puis vider l'eau de rinçage dans le rince-gant.
- 3.7. Chauffer le bain à 75°C à l'aide de la commande en face avant de la chapelle chimique "SQ1 POWER".
- 3.8. Lorsque le bain a atteint 75°C, verser **1.1 litre de H₂O₂** (Réaction exothermique).
- 3.9. Rincer le bol mesureur à l'aide de la douchette puis vider l'eau de rinçage dans le rince-gant .

4. Préparation du bain de HF.

Ce bain permet d'enlever la couche d'oxyde créée durant l'étape précédente.

- 4.1. Actionner la pompe de circulation du bain à l'aide de la commande en face avant de la chapelle chimique "F/ETCH PUMP ON/OFF".

5. Préparation du bain de HCl (durée d'utilisation: 4h.).

Ce bain permet la désorption de contaminants atomiques et ioniques.

- 5.1. Vidanger le bain en sélectionnant "DRAIN ON" à l'aide de la souris. Rincer le bac à l'aide de la douchette.
- 5.2. Sélectionner "DRAIN OFF".
- 5.3. Verser **6 litres d'eau DI** dans le bac.
- 5.4. Verser **1 litre de HCl**.
- 5.5. Rincer le bol mesureur à l'aide de la douchette puis vider l'eau de rinçage dans le rince-gant.
- 5.6. Chauffer le bain à 75°C à l'aide de la commande en face avant de la chapelle chimique "SQ2 POWER".
- 5.7. Lorsque le bain a atteint 75°C, verser **1 litre de H₂O₂** (Réaction exothermique.).
- 5.8. Rincer le bol mesureur à l'aide de la douchette puis vider l'eau de rinçage dans le rince-gant.

6. Procédure du nettoyage RCA.

- 6.1. Mettre le panier dans le bain NH_4OH et démarrer le timer "SQ1 TIMER" pour **15 min.**
- 6.2. Enclencher "FFR START".
- 6.3. Rincer les plaquettes **1 min.** dans le bain FFR ; La poignée du panier doit être immergée dans le bain FFR ou rincée à l'aide de la douchette (panier 6'').
- 6.4. Mettre le panier dans le bain de HF et démarrer le timer "F/ETCH TIMER" pour **15 sec.**
- 6.5. Rincer **30 sec.** dans le bain FFR. Ce temps relativement court minimise la recroissance d'oxyde ; La poignée du panier doit être immergée dans le bain FFR ou rincée.
- 6.6. Mettre le panier dans le bain de HCl et démarrer le timer "SQ2 TIMER" pour **15 min.**
- 6.7. Enclencher "FFR START".
- 6.8. Rincer dans le bain FFR tant que la résistivité est inférieure à 12 M Ω .cm. La poignée du panier doit être immergée dans le bain FFR ou rincée (panier 6'').
- 6.9. Enclencher "TRICKLE TANK START".
- 6.10. Mettre le panier dans le bain TT pour libérer le bain FFR si nécessaire.
- 6.11. **Séchage:** Charger le panier dans la centrifugeuse. Presser Stop puis Start. Une fois séché, placer le panier directement dans la boîte de transport.

7. Fin d'utilisation.

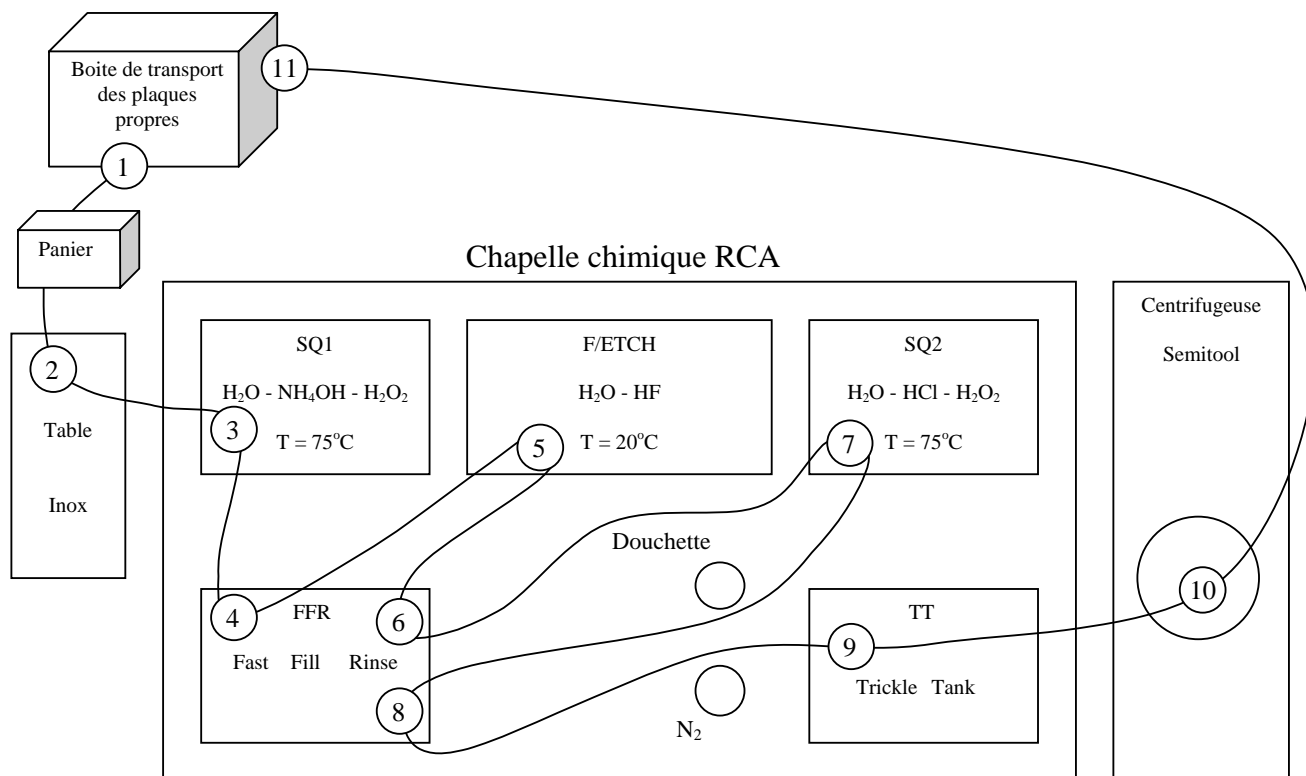
- 7.1. Rincer le plan de travail puis l'essuyer ;
- 7.2. Couper les chauffages "SQ1 POWER", "SQ2 POWER".
- 7.3. **Il est préférable de ne pas remettre les couvercles sur les bacs** avant vidange ; ceci pour éviter une condensation excessive sur l'intérieur des couvercles.
- 7.4. Couper la pompe de circulation "F/ETCH PUMP ON/OFF".
- 7.5. Bien rincer les gants, les retirer. Retirer l'écran facial et le tablier.
- 7.6. Déposer les bidons vides (**rincés 3 fois**) dans le sas matériel.
- 7.7. Déposer les bidons non-vides dans les armoires acide / base dans le local entre la zone 6 et le vestiaire.
- 7.8. Se déconnecter de l'équipement sur le PC de zone. Les vannes d'eau DI et d'azote se ferment automatiquement.
- 7.9. Attendre quelques heures que les bains aient une température strictement inférieure à 40°C.

8. Vidange des bains (Température inférieure à 40°C).

- 8.1. Se connecter sur l'équipement via le PC de zone. Les vannes d'eau DI et d'azote s'ouvrent automatiquement.
- 8.2. **Remettre le tablier, l'écran facial et les gants de protection chimique.**
- 8.3. Vidanger les bains NH_4OH et HCl ($T_{\text{vidange}} < 40^\circ\text{C}$) "DRAIN ON", rincer, arrêter la vidange "DRAIN OFF".
- 8.4. Remplir les bacs d'eau (à raz bords) ; Remettre les couvercles sur les bacs.
- 8.5. Bien rincer les gants, les retirer. Retirer l'écran facial et le tablier.
- 8.6. Se déconnecter de l'équipement sur le PC de zone. Les vannes d'eau DI et d'azote se ferment automatiquement.

9. Parcours d'un panier

Temps	Panier
	1. Boîte de transport
	2. Table inox
00 :00 :00	3. $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ min}$
00 :15 :00	4. FFR –1 min.
00 :16 :00	5. HF : $\text{H}_2\text{O} - 15 \text{ sec.}$
00 :16 :15	6. FFR –30 sec.
00 :16 :45	7. HCl : $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ minutes}$
00 :32 :00	8. FFR – jusqu'à 12 Mohm.cm
00 :42 :00	9. TT - 1 minute (optionnel)
00 :43 :00	10. Centrifugeuse Semitool
00 :58 :00	11. Boîte de transport



10. Parcours de deux paniers

Temps	Panier 1	Panier 2
	1. Boîte de transport	1. Boîte de transport
	2. Table inox	2. Table inox
00 :00 :00	3. $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ min}$	
00 :15 :00	4. FFR – 1 min.	3. $\text{NH}_4\text{OH} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ min}$
00 :16 :00	5. HF : $\text{H}_2\text{O} - 15 \text{ sec.}$	
00 :16 :15	6. FFR – 30 sec.	
00 :16 :45	7. HCl : $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ minutes}$	
00 :30 :00		4. FFR – 1 min.
00 :31 :00		5. HF : $\text{H}_2\text{O} - 15 \text{ sec.}$
00 :31 :15		6. FFR – 30 sec.
00 :31 :45		6.b Plan de travail – Chapelle chimique
00 :32 :00	8. FFR – jusqu'à 12 Mohm.cm	7. HCl : $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} - 15 \text{ minutes}$
00 :42 :00	9. TT - 1 minute (optionnel)	
00 :43 :00	10. Centrifugeuse Semitool	
00 :47 :00		8. FFR – jusqu'à 12 Mohm.cm
00 :57 :00		9. TT - 1 minute (optionnel)
00 :58 :00	11. Boîte de transport	10. Centrifugeuse Semitool
01 :13 :00		11. Boîte de transport