



**HAL**  
open science

## Procédés laser-particules : décontamination et nanofabrication

David Grojo, Philippe Delaporte

► **To cite this version:**

David Grojo, Philippe Delaporte. Procédés laser-particules : décontamination et nanofabrication. Photoniques, 2008, 33, pp.50-54. hal-00261655

**HAL Id: hal-00261655**

**<https://hal.science/hal-00261655>**

Submitted on 7 Mar 2008

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

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

# Procédés laser-particules : décontamination et nanofabrication

Les propriétés particulières des interactions entre une impulsion laser et des particules submicrométriques apportent de nouvelles solutions dans la course à la miniaturisation. Les travaux réalisés au laboratoire LP3 intéressent plus particulièrement les applications de nettoyage extrême pour l'industrie des semi-conducteurs et participent au développement de nouvelles techniques de nanofabrication.

**David Grojo**

David.Grojo@nrc-cnrc.gc.ca

**Philippe Delaporte**

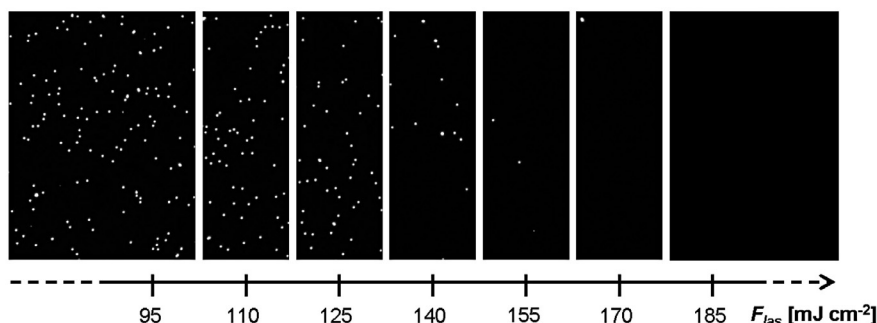
Delaporte@lp3.univ-mrs.fr

## Nettoyer les poussières de taille nanométrique

Le développement des nanotechnologies implique l'utilisation et la création d'objets de taille toujours plus petite, jusqu'à atteindre l'échelle du nanomètre. Ceci a une conséquence importante : les polluants dont les dimensions sont de cet ordre de grandeur ne peuvent plus être négligés. Leur nettoyage devient nécessaire, et l'enlèvement de ces nanoparticules représente désormais un enjeu stratégique dans des domaines tels que la microélectronique, l'optique ou l'optoélectronique.

Dans l'industrie de la microélectronique, l'augmentation continue de la densité d'intégration rend les architectures des composants de plus en plus fragiles, et les techniques actuelles d'enlèvement atteignent leur limite. Par exemple, le nettoyage par voie chimique induit une érosion de la surface incompatible avec les épaisseurs de plus en plus fines des matériaux utilisés dans les nouvelles générations de composants. Les procédés utilisant les ultrasons s'accompagnent de risques d'endommagement mécanique trop importants.

C'est pourquoi la décontamination des plaques (*wafers*) de silicium nécessite le développement de nouveaux procédés. La technique sans contact, consistant à irradier directement les maté-

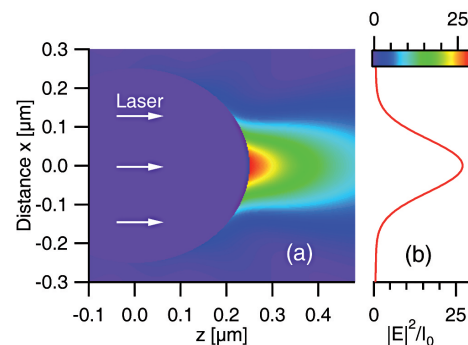


**Figure 1.** Observations (microscopie optique FS) d'une surface de silicium irradiée par une impulsion laser de longueur d'onde 193 nm et d'une durée de 15 ns. Pour montrer l'efficacité du nettoyage, des particules de  $\text{SiO}_2$  de 250 nm de rayon ont été préalablement déposées sur la surface.

riaux avec des impulsions laser nanosecondes se révèle une approche prometteuse (figure 1). Même si son développement industriel nécessite une meilleure compréhension des processus d'interaction laser-particules-surface pour optimiser la technique, définir ses domaines d'applications et en déterminer les limites, d'autres secteurs technologiques tirent bénéfices des progrès récents issus de ces travaux. Nous illustrerons comment ceux-ci permettent de développer de nouveaux procédés photoniques de nanofabrication basés sur l'irradiation de particules.

## Interactions laser-particules-surface

L'étude de ces interactions nécessite d'aborder de nombreux aspects physiques et physico-chimiques qui interviennent spécifiquement aux échelles nanométriques. À l'échelle de la particule, l'adhésion particule-surface est d'autant plus forte que la particule est petite. En dessous du micromètre, elle devient effectivement dominée par les forces de van der Waals résultant des interactions dipôle-dipôle entre les



**Figure 2.** a. Calcul de l'intensité lumineuse autour d'une sphère de silice ( $n = 1,6$ ) de rayon 250 nm irradiée à la longueur d'onde  $\lambda = 193$  nm (théorie de Mie). b. Profil d'intensité au niveau de la surface ( $z = 250$  nm). L'image montre un contraste d'exaltation du champ optique  $\times 28$  sous la particule et au voisinage de la surface.

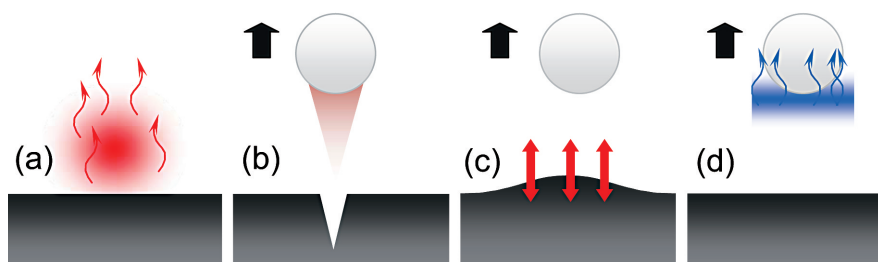
éléments constitutifs des matériaux mis en contact.

La présence de particules dans le champ optique est susceptible de fortement perturber ce dernier. En particulier, comme le montre la figure 2, l'intensité laser incidente est généralement exaltée sous la particule et donc sur la surface (on note ici une exaltation  $\times 28$ ). Un tel renforcement local du champ proche optique a des conséquences très importantes sur les processus d'interaction. En particulier, c'est ce pou-

voir de focalisation à des échelles sub-longueur d'onde qui est exploité pour la nanostructuration contrôlée de surfaces. À partir de la répartition d'intensité autour des particules, le calcul de la réponse thermique et thermoélastique des matériaux faisant suite à l'irradiation nanoseconde permet d'anticiper les différents scénarios possibles pour l'enlèvement de particules.

### Une irradiation, quatre mécanismes d'éjection possibles

Tout d'abord, le polluant peut être dégradé ou ablaté sous l'effet de l'irradiation laser (*figure 3a*). Pour une application de nettoyage non destructive, ce type d'approche nécessite donc de trouver des conditions d'irradiation particulières permettant une destruction sélective de la pollution. Une approche moins dépendante des matériaux, et donc plus universelle, consiste



**Figure 3.** Illustration des différents mécanismes d'enlèvement de particules pouvant être provoqués par irradiation laser. L'enlèvement peut résulter de l'ablation de la particule (a) ou du substrat (b). Les deux autres mécanismes présentés sont non destructifs. L'un consiste à éjecter la particule par effet mécanique suite à l'expansion thermique rapide des matériaux (c). L'autre résulte de l'évaporation d'une humidité piégée au voisinage de la particule (d).

à tirer bénéfice de l'expansion thermique rapide des matériaux durant l'irradiation pour entraîner l'éjection des particules par effet mécanique (*figure 3c*). C'est la vision donnée du procédé depuis de nombreuses années pour expliquer l'efficacité du procédé laser sur les polluants submicroniques [1]. Cependant, dans la pratique, d'autres effets concurrents peuvent intervenir dans les situations expérimentales.

En particulier, l'exaltation du champ optique peut engendrer l'ablation locale du substrat (*figure 3b*). L'irradiation peut également produire l'évaporation explosive d'une humidité inévitablement piégée au voisinage des particules et qui les entraîne par transfert de quantité de mouvement (*figure 3d*). Sur ce dernier aspect, il faut noter que la présence d'eau condensée à partir de l'humidité ambiante sur des

PUB

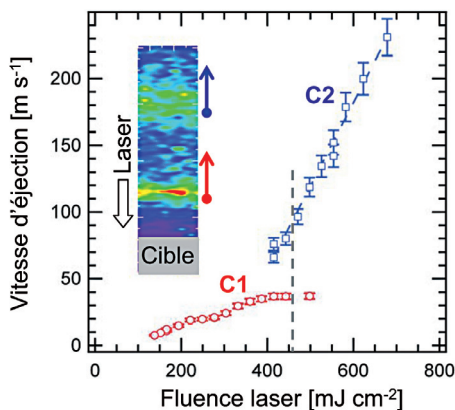
systèmes nanométriques complexifie inévitablement les situations.

### Identification des mécanismes d'éjection

L'étude fondamentale des interactions laser-particules nécessite de travailler sur des systèmes calibrés. Des sphères parfaites (diamètres de 100 à 500 nm) de différents matériaux sont déposées à la surface de substrats, puis irradiées par des impulsions lumineuses. Sur la base des descriptions introduites, tout l'enjeu consiste alors à identifier les domaines de validité des différents mécanismes conduisant à l'éjection des particules. C'est ce qui permettra d'optimiser les conditions d'irradiation en fonction des spécificités des applications potentielles du procédé. La vitesse d'éjection des particules est une signature physique des processus d'éjection. Ainsi, des travaux récents se sont appuyés sur les propriétés de diffusion des nanoparticules lors de leur traversée d'un faisceau sonde pour réaliser des mesures de temps de vols des particules par imagerie rapide (de l'ordre de la microseconde). Elles permettent ainsi d'en savoir plus sur la compétition entre les mécanismes physiques dans les situations expérimentales. On constate sur la *figure 4* qu'il existe en réalité deux régimes d'énergie laser correspondant à deux régimes d'éjection très différents. Comme l'illustre l'image de diffusion insérée, on observe la coexistence de deux nuages de particules avec des vitesses très différentes lors de la transition entre ces régimes.

Pour les énergies élevées, l'observation de cratères de 100 nm à la place des particules initialement présentes (*figure 5*) révèle que l'ablation locale du substrat est à l'origine de l'éjection avec des vitesses élevées, de 70 à 240 m/s (*figure 4*) [2]. Le calcul du champ (*figure 5c*) est en accord avec la taille des cratères obtenus et confirme que cette ablation est induite par l'exaltation du champ proche sur la surface.

Pour le régime à faible fluence, ces endommagements ne sont pas obser-



**Figure 4.** Vitesse des particules (rayon 250 nm) éjectées par irradiation laser. Les mesures sont réalisées par un dispositif d'imagerie rapide de diffusion. L'image insérée révèle la répartition des particules en deux composantes distinctes pour un retard de 15  $\mu$ s après l'impact laser avec une fluence laser  $F_{las}$  de 410  $mJ.cm^{-2}$ .

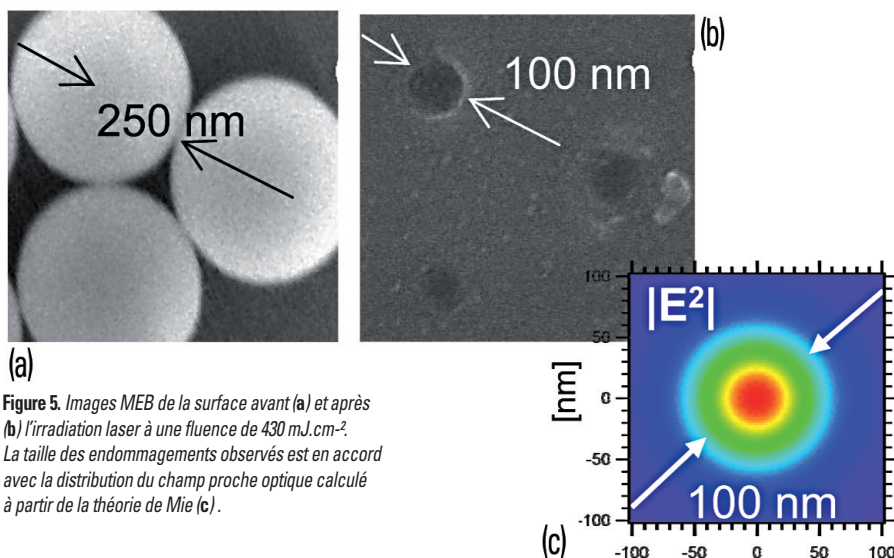
vés. Il existe donc une fenêtre de travail permettant un enlèvement non destructif des particules. Cependant, nous avons montré que lorsque l'on fait dégazer significativement les échantillons sous vide, ce premier régime d'éjection avec des vitesses modérées, de quelques dizaines de m/s (*figure 4*) disparaît. L'enlèvement des particules dans ce régime repose donc sur l'évaporation explosive des traces d'humidité (*figure 3d*) inévitablement présentes au voisinage des systèmes. En réalité, l'analyse du problème à l'échelle moléculaire montre que le piégeage de molécules d'eau aux interstices particules/surface et à la surface des matériaux gouverne l'ensemble des méca-

nismes d'adhésion (force de capillarité) et d'enlèvement pour le cas de particules nanométriques. Ce résultat a un impact important puisqu'il contredit la vision « historique » du procédé attribuant l'éjection des particules submicroniques à un effet mécanique. Pour les applications, il montre également qu'un procédé laser efficace nécessite de travailler à humidité relative contrôlée.

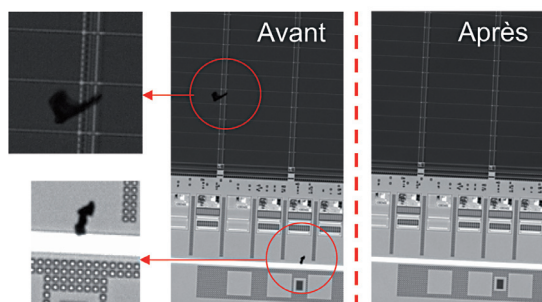
### Procédé de micro/nano-nettoyage par laser impulsif

Une des finalités appliquées de ces travaux est d'évaluer la potentialité d'un procédé de nettoyage par laser dans le domaine de la microélectronique.

La technique a été testée sur des plaques de silicium (*wafers*) présentant des polluants très spécifiques aux cycles de production. Il s'agit de résidus polymériques résultants des résines utilisées dans les étapes photolithographiques. Ces polluants posent des problèmes récurrents en production car ils s'avèrent particulièrement résistants. Les contaminants présentés sur la *figure 6* sont des résidus restés fixés à la surface malgré différentes tentatives de nettoyage par l'utilisation des techniques actuelles (plasma, scrubber, chimie). L'irradiation par quelques impulsions laser nanosecondes à 193 nm (laser ArF) permet de détruire/ablater rapidement la pollution pour des fluen-



**Figure 5.** Images MEB de la surface avant (a) et après (b) l'irradiation laser à une fluence de 430  $mJ.cm^{-2}$ . La taille des endommagements observés est en accord avec la distribution du champ proche optique calculé à partir de la théorie de Mie (c).



**Figure 6.** Exemple d'enlèvement de polluants sur tranches (wafers) issus de la microélectronique. Dans cette situation la contamination polymérique est éliminée avec une efficacité supérieure à 90 %.

ces laser relativement faibles et garantissant l'innocuité du procédé. En effet, cet aspect est critique du fait des valeurs très faibles du seuil d'endommagement des surfaces (de l'ordre de  $70 \text{ mJ.cm}^{-2}$ ). Dans ces situations, on observe systématiquement que les particules les plus grosses sont d'abord dissociées en éléments plus petits lors du premier tir, et disparaissent ensuite lors des tirs suivants. Cet exemple démontre donc clairement que le procédé laser permet d'atteindre des performances inégalées

sur ces situations très spécifiques à la microélectronique.

Les résultats prometteurs pour cette problématique permettent de dégager d'autres perspectives intéressantes. Les études du LP3 se poursuivent maintenant pour généraliser cette approche à un stade plus en amont dans les cycles de production : l'enlèvement pleine-plaque des *resists* post-gravures des étapes lithographiques. En effet, puisque le procédé laser s'avère efficace pour éliminer les résines résiduelles après

le délaquage des substrats, il a donc des potentialités pour réaliser directement l'étape de délaquage elle-même. Les développements actuels devraient ainsi permettre de supprimer un grand nombre d'étapes chimiques dans les cycles de production. En dehors de la microélectronique, cet aspect intéresse aussi fortement d'autres domaines utilisant les mêmes procédés de fabrication par techniques lithographiques. On trouve notamment le domaine de la fabrication de réseaux diélectriques où ces aspects d'enlèvement des résines post-gravures sont cruciaux pour obtenir une grande efficacité de diffraction et une bonne tenue au flux des composants optiques fabriqués.

### Application à la nanofabrication

Ces travaux dépassent largement les problématiques de nettoyage par laser.

PUB

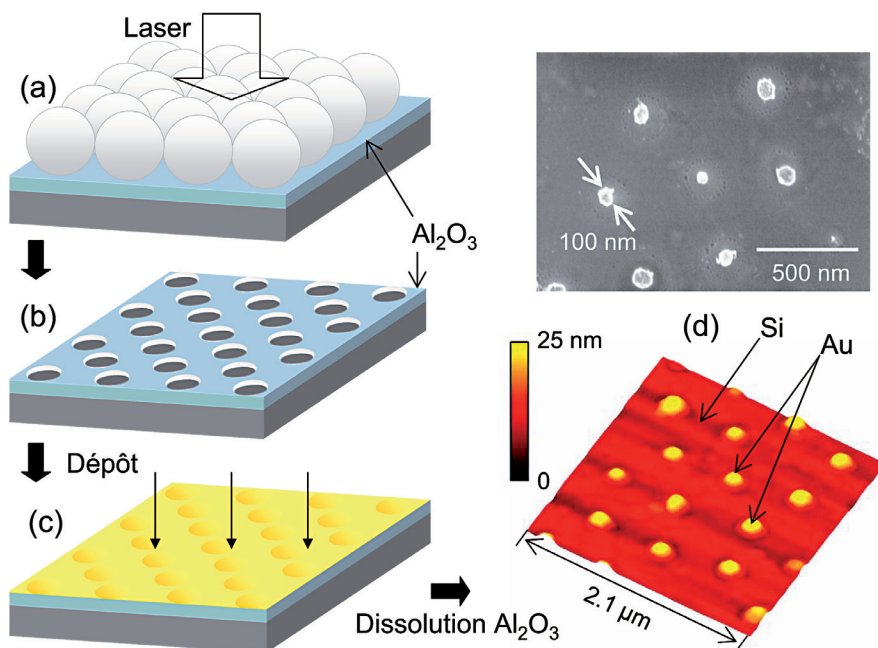


Figure 7. Procédé photonique de nanofabrication LF-PAM (Laser-Fabricated Porous Alumina Membrane) développé en s'appuyant sur la structuration (perforation parallèle) d'un film mince par l'utilisation d'une monocouche de sphères assemblées (a) et (b). Les réalisations en utilisant ce film comme masque de dépôt (c) sont montrées par imagerie MEB et AFM (d).

En effet, la maîtrise de la perturbation de l'énergie lumineuse par la présence de particules (figure 2) permet de développer de nouvelles méthodes de structuration de matériaux avec une résolution de champ proche optique. Ainsi, la limite de diffraction peut être dépassée, contrairement aux méthodes optiques et photoniques classiques.

Dans la pratique, un masque formé d'une monocouche de sphères assemblées sur la surface permet une structuration périodique de la surface. À ce titre, on peut ainsi parler de « photolithographie colloïdale ». Le développement d'une nouvelle méthode de fabrication de nanomatériaux ou cristaux photoniques 2D a permis de démontrer les potentialités de cette technique [3]. La méthode est présentée sur la figure 7. En utilisant les mêmes lasers et les mêmes particules sphériques (rayon 250 nm) que ceux utilisés pour les études de décontamination, un film mince d'alumine est perforé de manière périodique (figure 7b). La membrane poreuse d'alumine ainsi réalisée est ensuite utilisée comme masque de dépôt (figure 7c) pour laisser, après dissolution de la membrane, des nanoplots répartis

de manière ordonnée sur la surface. La figure 7d montre des images MEB et AFM d'une telle surface obtenue avec un dépôt d'or réalisé par pulvérisation laser (PLD) dans les pores d'alumine. Au final, on retrouve ainsi sur la surface de silicium des structures de diamètre 100 nm, correspondant au pouvoir de focalisation des sphères utilisées (figures 2 et 5c), et de hauteur 20 nm, correspondant à l'épaisseur du film d'alumine de départ.

Cette méthode rend la fabrication des structures plus flexibles que les techniques électrochimiques connues. En effet, les techniques actuelles permettant la réalisation de membranes poreuses d'alumine s'appuient sur les approches d'anodisation chimique qui peuvent s'avérer longues et difficiles à maîtriser. Ici, nous démontrons donc que la fabrication de nanostructures métalliques est réalisable en utilisant exclusivement des techniques photoniques (à l'exception de la dissolution de la membrane). Cette approche reste générale et peut être appliquée à une grande variété de métaux, de semi-conducteurs ou d'oxydes complexes du fait de l'utilisation de la technique

PLD pour l'étape de dépôt. Les réalisations obtenues permettent de viser de nombreuses applications allant des nanocapteurs (chimiques et biologiques) aux cellules photovoltaïques.

Ainsi, les progrès réalisés sur la compréhension et la maîtrise des interactions laser-particules-surface dans les régimes impulsions de puissance offrent des perspectives dans de nombreux domaines de la physique et des technologies. Comme le montre l'exemple présenté, les potentialités associées à la nanostructuration optique permettent d'imaginer des extensions élégantes aux techniques de lithographie colloïdale qui émergent actuellement pour la réalisation de nombreux matériaux nanostructurés.

Les travaux décrits dans cet article ont été menés au sein du laboratoire Lasers, plasmas et procédés photoniques (LP3) - UMR 6182 CNRS - Université de la Méditerranée/Aix-Marseille II. Ils ont reçu le soutien financier du Conseil général des Bouches-du-Rhône, à travers le programme de recherche Rousset 2003-2008 et ont été menés en collaboration avec Hervé Dubus et Roberto Mionetto de ST Microelectronics à Rousset, Antonio Pereira et Daniel Guay de l'EMT-INRS à Montréal et Olivier Parriaux du laboratoire Hubert Curien de Saint-Etienne. David Grojo, travaille actuellement pour le Conseil National de Recherches du Canada (CNRC)\*.

\*Steacie Institute for Molecular Sciences, 100 Sussex Dr, Ottawa, ON, Canada K1A0R6.

## References

1. *Laser Cleaning*, World Scientific Publishing, 2002
2. D. Grojo, A. Cros, Ph. Delaporte, M. Sentis. « Experimental investigation of ablation mechanisms involved in dry laser cleaning ». *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8309–8315.
3. A. Pereira, D. Grojo, M. Chaker, Ph. Delaporte, D. Guay, M. Sentis. « Laser-fabricated porous alumina membranes (LF-PAM) for the preparation of metal nanodot arrays ». *Small* (2008).