

# Quelles techniques analytiques choisir ?

Par C. Antoine, CEA, et D. Faye, Cnes | 1 janvier 2010 | Salles Propres n° 0066



Couplée à un microscope électronique à balayage, la fluorescence X est une des méthodes d'analyse élémentaire les plus utilisées. Entre la multiplicité des types de contaminants possibles et le vaste panel de techniques analytiques disponibles, il est parfois difficile de s'y retrouver. Fluorescence X, AES, ToF-SIMS, FTIR... correspondent chacune à un besoin bien précis, en termes de cible, de résolution et de besoin (résultat qualitatif ou quantitatif). Petit résumé des différentes méthodes utilisables pour l'analyse de la contamination chimique de surface.

Selon la norme ISO 14644-6 regroupant l'ensemble du vocabulaire spécifique aux salles propres, la contamination chimique de surface est définie comme « toute substance sur une surface susceptible, de par sa nature chimique, d'avoir un effet dommageable sur le produit, le process ou l'équipement ». Cette définition générale est fonctionnelle et ne présume pas de la nature du contaminant qui peut être sous forme de films moléculaires, d'ions, d'atomes voire de particules.

Résultant en grande partie de l'adsorption plus ou moins complexe, dans des conditions de température et de pression données, de composés aéroportés organiques ou non, la contamination chimique surfacique est aussi générée lors des procédés de fabrication (ex. : migration de composés instables... ) ou peut encore se traduire par des résidus laissés après des opérations de nettoyage quand les solvants ne sont pas de grande pureté. Les conséquences <sup>[1]</sup> de tels dépôts dépendront de la criticité des surfaces impactées. Selon le type d'interaction chimique à l'interface substrat/contaminant ou selon les phénomènes de diffusion dans la matière, les altérations induiront des modifications des propriétés de surface évolutives à plus ou moins long terme, allant du simple endommagement sans effet notable à une dégradation parfois irréversible.

Les risques liés à la contamination chimique concernent des secteurs industriels aujourd'hui de plus en plus variés (microélectronique et semi-conducteurs, pharmaceutique et médical, optique, automobile, énergie solaire, spatial, agro-alimentaire, voire nucléaire) où les contaminants majeurs seront variables en fonction du type d'activité.

Les contraintes de plus en plus fortes en termes de qualité et de fiabilité dans nombre de ces domaines exigent une maîtrise toujours plus accrue des niveaux de contamination au cours des différentes phases de l'élaboration ou lors de la manipulation d'un produit : la surveillance de la contamination de l'air aéroportée et a fortiori des surfaces devient alors incontournable.

## Vers une classification ISO de la propreté chimique des surfaces

D'un point de vue normatif, le document IEST-STD-CC1246D <sup>[4]</sup>, intitulé « Product cleanliness levels and contamination control program », issu d'une norme militaire américaine et adapté pour des applications industrielles plus larges, était la seule référence où apparaissait la notion de contamination chimique de surface avec des niveaux déterminés fondés sur la mesure du produit résiduel non volatil.

Cependant, le corpus des normes ISO 14644 étant maintenant le référentiel normatif universel relevant du besoin d'harmonisation réglementaire pour le domaine des salles propres, il a été décidé de créer une classification ISO de la propreté chimique de surface comme étant un complément cohérent aux normes ISO 14644-8 (pour la contamination moléculaire aéroportée) et -9 (pour la contamination particulaire de surface). Un groupe de travail a donc été mis en place avec la plupart des membres des groupes ayant participé à l'élaboration plus ou moins similaire des parties 8 et 9 précédemment citées.

Le nouveau projet de norme <sup>[5]</sup>, actuellement en revue pour une publication à venir en tant que dixième partie de l'ISO 14644, proposera une classification de la contamination due à des substances chimiques au sens général du terme incluant les molécules, les ions, les atomes et les particules, pour toute surface présente dans les salles propres et environnements contrôlés associés.

L'ISO 14644-10 intégrera plusieurs annexes : la première, normative, sera dédiée aux facteurs de conversion entre les différentes unités de concentration surfacique tandis que les quatre autres, fournies à titre informatif, serviront de guide notamment pour le choix des méthodes de mesurage et d'analyse de la contamination chimique de surface dont les plus courantes sont détaillées ci-après.

**Tableau A** : Comparaison de diverses techniques de chimie analytique

Technique	Sigle	Type d'information	Sensibilité	Exemples d'applications
Auger Electron Spectroscopy	AES	structure composition	0,1 à 1 %	caractérisation de : <ul style="list-style-type: none"> <li>contaminants de surface ;</li> <li>structure multicouches.</li> </ul>
X-Ray Photoelectron Spectroscopy	XPS (ESCA)	éléments état d'oxydation	0,1 à 1 %	<ul style="list-style-type: none"> <li>analyse de surface de matériaux ou résidus organiques et inorganiques ;</li> <li>profilométrie pour la composition de films minces ;</li> <li>mesure de l'épaisseur d'oxyde (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>...) ;</li> <li>détermination des groupements fonctionnels en chimie des polymères.</li> </ul>
Secondary Ion Mass Spectroscopy (Dynamic)	SIMS	éléments et molécules inorganiques simples	ppm-ppb	<ul style="list-style-type: none"> <li>profil, dopants et traces de contamination des surfaces, films minces, structures multicouches et interfaces ;</li> <li>mesure de la composition et des impuretés dans les films minces.</li> </ul>
Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (Static)	ToF-SIMS	éléments et molécules	ppm-ppb	<ul style="list-style-type: none"> <li>microanalyse de surface de matériaux organiques et inorganiques ;</li> <li>spectre de masse direct sur les surfaces ;</li> <li>imagerie de surface.</li> </ul>

Scanning Electron Microscopy	SEM	structure morphologie	N/A	caractérisation de la microstructure de surface, topographie, taille de grains, défauts de structure ou de liaison
Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy	EDX	éléments	0,1 %	microanalyse élémentaire.
Total Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy	TXRF	éléments	10 ppb	<ul style="list-style-type: none"> <li>• échantillonnage élémentaire ;</li> <li>• contaminations sur les surfaces métalliques et semi-conductrices ;</li> </ul> rapport de compositions pour les films binaires.
Fourier Transform Infrared Spectroscopy	FTIR	liaisons chimiques et structure moléculaire	100 ppm	<ul style="list-style-type: none"> <li>• identification de la structure moléculaire des composés organiques et de quelques composés inorganiques (poudres, particules, films, liquides) ;</li> <li>• quantification de O et H dans Si, et H dans SiN (wafers) ;</li> <li>• analyses de contamination (extraits, résidus, produits de dégazage...).</li> </ul>

Les sensibilités sont exprimées en fractions atomiques.

## Détecter et quantifier la contamination chimique de surface

### Introduction aux techniques d'analyse de surface

Il existe d'innombrables techniques pour étudier les surfaces, mais elles découlent généralement toutes de quelques techniques génériques. Les techniques génériques sont liées au mode d'analyse : effet détecté, sensibilité, analyse quantitative ou qualitative. Le principe de base est toujours le même : on excite la surface de l'échantillon avec un rayonnement ou un faisceau de particules (ions, électrons) et on détecte un signal de réponse à cette excitation (particules ou rayonnement). Les variantes sont généralement liées à des différences sur ces modes d'excitation et de détection (particules vs rayonnements, type de détecteur, profondeur incriminée ou profilométrie... ). Dans certains cas, on combine la détection avec une abrasion de surface afin d'accéder au profil de composition.

Pour déterminer la technique la plus adaptée à une problématique, il faut en connaître les possibilités mais surtout les limites. On n'abordera pas de la même manière un contrôle de routine et l'élucidation d'un problème accidentel, où il faudra plutôt faire appel à plusieurs techniques croisées et des expertises extérieures. En effet, il est très rare qu'une seule technique puisse révéler tous les détails de façon non ambiguë. Avant d'établir un contrôle de routine, il est parfois plus prudent de s'assurer que les résultats sont significatifs en croisant plusieurs techniques.

Paradoxalement, s'il existe de nombreuses techniques, très peu sont quantitatives car de nombreux phénomènes physiques interviennent (effets de matrice, rugosité de surface, positions des détecteurs). Dans de nombreux cas, on peut néanmoins obtenir une bonne approximation par comparaison avec des échantillons de référence bien connus (analyse semi-quantitative), ou bien s'accommoder d'une erreur systématique.

En outre, il faut distinguer les techniques d'usage courant de celles qui demandent des appareillages très sophistiqués (ex. : ToF-SIMS) ou exceptionnels (source de rayonnement synchrotron pour certains types de spectroscopies ou accélérateurs de particules pour les méthodes d'analyses nucléaires). Ces dernières techniques, bien que très puissantes, ne seront généralement pas adaptées aux analyses de routine, mais elles peuvent permettre de trouver une explication à un problème d'origine inconnue. Ce ne sont donc pas des techniques que l'on va installer en salle propre. De plus, elles demandent une expertise très pointue, et doivent donc être conduites en collaboration ou en sous-traitance avec des laboratoires spécialisés à même d'interpréter les résultats.

C'est d'ailleurs une recommandation que nous pourrions faire en préambule : dans de nombreux cas il n'est pas nécessaire d'acquérir un appareillage coûteux et complexe, dont les résultats sont difficiles à interpréter. Il est parfois plus avantageux de s'adresser à des laboratoires extérieurs - il en existe de nombreux en analyse de surface - qui généralement pourront donner accès à plusieurs techniques complémentaires.

Récemment sont également apparus sur le marché des appareils dits « de table ». Ces appareils présentent une gamme de réglages et de performances légèrement plus restreinte que celles des appareils de pointe, mais permettent en revanche des analyses de routine accessibles à des personnes non expertes : pas de risque de « dérégler la machine », les analyses restent fiables et comparables entre elles. Leur faible encombrement et leur coût raisonnable en font des appareils de choix pour l'assurance qualité et le suivi de fabrication. Nous décrirons ici les principales techniques et signalerons quelques variantes, sans pouvoir être complètement exhaustifs. Nous avons pris le parti de nous consacrer aux techniques d'analyse directe (ne nécessitant pas de prélèvements) et de ne conserver que les abréviations anglo-saxonnes pour ne pas accumuler trop de sigles.

## **Comparaison des spécificités de techniques spectroscopiques courantes**

Le tableau A regroupe les techniques les plus courantes. Dans les paragraphes suivants, nous détaillerons les possibilités et les limites de chaque technique.

### **Focus sur quelques techniques parmi les plus utilisées**

#### **Fluorescence X : EDX et WDX, TXRF**

Les techniques de fluorescence X sont parmi les plus utilisées pour l'analyse élémentaire. Le principe de base est le suivant : un rayonnement X monochromatique est envoyé sur l'échantillon et éjecte un électron des niveaux de cœur. Les électrons de l'atome ainsi ionisé se réorganisent en émettant un photon caractéristique de sa configuration électronique. Les pics de fluorescence X sont caractéristiques pour un atome donné et permettent une analyse semi-quantitative. Cette technique est a priori moins performante pour les éléments légers (premières lignes du tableau de classification périodique) que pour les éléments plus lourds.

L'appareil le plus courant est le microscope électronique à balayage SEM (Scanning Electron Microscope) couplé à un système EDX (Energy dispersive X-ray spectroscopy). Il présente l'avantage de permettre de visualiser la surface d'un échantillon à fort grossissement (typiquement  $\times 10$ ) et de faire des analyses localisées, voire de l'imagerie. Dans ce cas, l'excitation se fait directement par le faisceau d'électrons. La résolution latérale, comme celle en profondeur, est de l'ordre de 1 à 2  $\mu\text{m}$  à cause de la poire d'interaction du faisceau d'électron avec la matière. C'est là la principale limite de cette technique : on ne pourra pas, par exemple, détecter une pollution très superficielle de l'ordre de quelques nanomètres, car l'information sera diluée dans le volume étudié. La sensibilité est moyenne, de l'ordre de 0,1 % atomique.

Parmi les variantes de cette technique, on retrouve le WDX (Wavelength Dispersive X-ray analysis) où le rayonnement émis est mesuré selon la longueur d'onde plutôt que selon l'énergie. Le principe est le même, seul le type de détection change. Bien que moins répandue car plus coûteuse, cette technique de détection est 10 à 100 fois plus sensible, mais plus lente, et exige des faisceaux de plus haute intensité.

Ces deux techniques existent sous forme d'appareillages non couplés à un microscope pour des contrôles plus systématiques. Le TXRF (Total Reflection X-ray Fluorescence spectroscopy) par exemple, très utilisé en microélectronique <sup>[6]</sup>, s'effectue en incidence rasante sur des surfaces réfléchissantes. Du fait de l'incidence rasante, les rayons X pénètrent peu dans la matière, et on peut détecter avec une grande sensibilité des contaminations très superficielles (l'information n'est pas diluée dans la profondeur). La détection se fait généralement par WDX.

## **AES et XPS**

Ces deux techniques sont également basées sur l'éjection d'un électron de cœur soit par un faisceau d'électrons AES (Auger Electron Spectroscopy) soit par un rayonnement X XPS (X-ray Photoemission Spectroscopy), parfois également appelée ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis). Dans les deux cas, l'espèce détectée est un électron. Du fait du libre parcours moyen d'un électron aux énergies considérées, seuls 50 à 100 nm de la surface sont explorés. On peut gagner en résolution en profondeur, en faisant varier l'angle de détection, et on peut également reconstruire un profil en abrasant progressivement la surface à l'aide d'un faisceau d'ions. Dans ce cas, des effets de matrice importants peuvent intervenir, par exemple l'abrasion préférentielle de l'oxygène dans certains oxydes, et la résolution en profondeur en est fortement affectée. Dans les deux cas, la sensibilité de la technique est moyenne : au mieux 0,1 % atomique.

Dans le cas de l'AES, lors du réarrangement des électrons après l'éjection du premier électron de cœur, il arrive qu'un électron secondaire soit éjecté. C'est lui qui va être détecté. L'AES présente une excellente résolution latérale (< 1 µm) qui permet de faire de l'imagerie de surface, mais comme toutes les techniques impliquant le bombardement par des particules chargées, on peut avoir des problèmes de charge sur les échantillons isolants.

Dans le cas de l'XPS, la résolution en énergie est bien meilleure. On détecte l'énergie cinétique de l'électron de cœur éjecté, mais celle-ci est influencée par l'environnement chimique de l'atome considéré. L'XPS, bien que peu sensible, est irremplaçable pour lever certaines ambiguïtés grâce à l'information chimique apportée. Par exemple on peut savoir si un oxyde est sous une forme hydratée ou non, distinguer le degré d'oxydation d'un métal, distinguer un carbone dans un carbure d'une simple contamination par des hydrocarbures, etc. On peut relever la proportion de chaque espèce par déconvolution des spectres obtenus, dont sont équipés maintenant tous les appareillages standard. Cette méthode informatique présente cependant des inconvénients : il est toujours possible de « chercher » et de « trouver » une espèce de façon « mathématique », mais il est clair que le signal n'a pas une grande signification physique si son poids statistique est inférieur à 10 %. Seuls des traitements statistiques poussés (analyse en composante principale) ou bien l'utilisation de la technique sur une source rayonnement synchrotron avec une meilleure résolution en énergie permet d'accéder de façon non ambiguë aux composantes minoritaires du signal.

## **SIMS/ToF-SIMS**

Le SIMS (Secondary Ion Mass Spectrometry) est une des techniques les plus sensibles (au ppm, et même au ppb atomique pour certaines espèces) avec la meilleure résolution en profondeur (typiquement le nanomètre avec un appareil correctement réglé). La surface est abrasée via un faisceau d'ions (dits « primaires »). A la suite d'une cascade de collisions, des ions secondaires sont éjectés. Ce sont eux que l'on cherche à détecter. Ici aussi des effets de matrice importants limitent l'analyse au semi-quantitatif. Cependant les conditions d'abrasion sont beaucoup plus lentes et contrôlées que dans un XPS par exemple, ce qui permet d'obtenir

une bonne résolution en profondeur. Il est également possible d'obtenir une image avec une résolution latérale de l'ordre du micromètre. L'interprétation demeure cependant difficile, en particulier dans le cas de mélanges, mais aussi parce que l'espèce détectée est en fait identifiée par son rapport masse/charge, et des ambiguïtés peuvent demeurer : par exemple le groupement CO (12,011 + 15,999) a presque la même masse que l'atome de Si (28,086) isolé de même charge.

En mode ToF-SIMS, on a de plus accès à la distribution d'ions complexes, dont les proportions relatives permettent de remonter à des molécules organiques complexes. La résolution en énergie est bien meilleure, ce qui permet de lever certaines ambiguïtés. Tout le signal est traité en même temps, ce qui réduit les temps d'analyse. La tâche est également facilitée par l'établissement de bibliothèques qui aident à l'identification de différentes espèces.

Un autre grand avantage du SIMS est qu'il permet de détecter les éléments très légers, y compris l'hydrogène, mais dans le cas de ce dernier, il y a lieu de prendre certaines précautions en matière de vide.

Le SIMS est donc une technique très puissante et très complète : elle est sensible, permet l'analyse en profondeur avec une très bonne résolution. Le profil combiné à l'imagerie permet de reconstituer les surfaces en 3D, et avec un peu d'entraînement on peut même avoir accès à une information d'ordre chimique. Mais cette technique reste encore très coûteuse. Avec l'apparition d'appareils de table, elle est appelée à devenir beaucoup plus utilisée. Dans le cas d'identification de molécules très complexes, il faudra cependant probablement faire appel à des experts avant de pouvoir établir un contrôle de routine, afin de s'assurer que l'analyse est pertinente.

## **FTIR**

Le FTIR (Fourier Transform InfraRed spectroscopy) est fondé sur l'absorption (en transmission ou en réflexion) du rayonnement infrarouge par des molécules plus ou moins ramifiées. Chaque pic d'absorption est caractéristique d'un type de groupement chimique et on peut ainsi remonter à la structure complète de la molécule. Ici aussi les spectres peuvent devenir très vite complexes, surtout dans le cas de mélanges, mais souvent seuls quelques pics bien caractéristiques peuvent suffire pour détecter et doser certains composés. Il est très utilisé pour détecter des contaminants organiques <sup>[8]</sup>. Le dosage s'effectue par comparaison avec des standards.

## **Autres types d'analyse**

Nous souhaitons mentionner ici d'autres méthodes, parfois peu faciles à mettre en œuvre, mais qui peuvent s'avérer intéressantes dans certains cas difficiles. Parmi celles-ci, les méthodes nucléaires : NRA (Nuclear Reaction Analysis), RBS (Rutherford BackScattering), HFS (Hydrogen Forward Scattering), PIXE (Proton Induced X-ray Emission) : elles nécessitent un accélérateur, mais ces techniques sont quantitatives (la plupart du temps il n'y a pas besoin d'échantillon de référence) et offrent une bonne précision sur les éléments légers. Ce sont des méthodes superficielles, mais on peut avoir dans certains cas des informations sur la distribution en profondeur à l'aide de modèles mathématiques. Enfin, il existe quelques installations avec microfaisceaux qui permettent une imagerie, ou tout au moins une analyse ciblée.

Il existe également plusieurs méthodes de profilométrie où l'abrasion se fait à l'aide d'un plasma. En GDL (Glow Discharge Spectroscopy), on crée une décharge luminescente dans un plasma d'argon. L'emploi d'un signal RF permet même d'obtenir une décharge sur des surfaces isolantes. Le signal suivi provient des raies de désexcitation des espèces neutres du plasma. Chaque raie étant caractéristique d'un élément (longueur d'onde), on peut obtenir l'analyse globale de tous les éléments à la fois. La résolution en profondeur dépend du système d'acquisition, mais peut descendre au niveau du nanomètre.

Dans le cas du LAMMA (Laser Microprobe Mass Analyser) et du LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), le plasma est induit par un laser pulsé. Dans le premier cas, on observe un spectre de masse, et dans le second cas le spectre optique. Le LIBS peut être sous air et existe sous une forme portable, ce qui peut être intéressant pour analyser des objets macroscopiques ou des parois. Évidemment dans le cas d'analyses sous air, la sensibilité à certains éléments (O, H, C) se trouve diminuée.

Parmi les techniques de haute précision, le TEM (Transmission Electronic Microscope) présente une très grande résolution latérale et peut permettre d'analyser de minuscules inclusions (par EDX) mais il faut noter que la préparation d'échantillons sous forme de coupe de quelques nanomètres d'épaisseur reste délicate et demande l'intervention de laboratoires spécialisés. Enfin, la diffraction des rayons X peut apporter des informations structurales sur les poudres ou les matériaux massifs. La connaissance de la phase cristalline peut permettre de remonter à la composition chimique.

## Conclusion

Bien qu'il existe çà et là des normes d'analyses de surface développées pour une application particulière, il n'existait pas de norme générale permettant de quantifier et de classer le degré de dangerosité de contaminants chimiques des surfaces. Avec l'entrée en vigueur de la norme ISO 14644-10, on pourra spécifier un état initial de contamination ou un niveau particulier lors des différents contrôles réalisés au cours des étapes de fabrication ou de manipulation d'un produit ou encore après un nettoyage de précision sur une gamme de concentrations surfaciques plus large que celle mentionnée dans la norme IEST-STD-CC1246D.

En principe, pour satisfaire les spécifications de classe, il est nécessaire de choisir une technique d'analyse de surface quantitative qui puisse être facile à mettre en œuvre et idéalement utilisable en salle propre. Dans la pratique, peu de techniques sont réellement quantitatives, mais on peut obtenir une bonne approximation à l'aide d'échantillons de référence bien caractérisés. L'apparition d'appareils de table de petites dimensions et faciles d'utilisation peut permettre de faire des comparaisons systématiques très rapidement.

Pour des besoins poussés, ou bien pour établir la validité d'un protocole de mesures systématiques, il est cependant recommandé de faire appel à des experts et de croiser plusieurs techniques. Cette démarche nécessite des moyens plus lourds que seuls quelques laboratoires spécialisés peuvent mettre en œuvre.

## Compléments d'information sur les techniques analytiques

[www.lasurface.com](http://www.lasurface.com) : un site intéressant en français ou en anglais au choix, qui décrit principalement l'AES, l'XPS et sa variante UPS, avec plusieurs tutoriels à différents niveaux d'avancement et des animations très claires

[www.uksaf.org](http://www.uksaf.org) : un site qui regroupe plus d'une centaine de types d'analyses avec leur sigle (en anglais) et une brève explication qui peut permettre de mieux comprendre les différences entre techniques proches (par exemple : AEAPS - Auger Electron Appearance Potential Spectroscopy - et AES - Auger Electron Spectroscopy). Le site renvoie ensuite à d'autres sites plus détaillés.

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1: **R. W. Welker, R. Nagarajan et C. E. Newberg**, *Contamination and ESD control in high technology manufacturing*. éd. Dummies, 2006.

2: **I. Tovenca-Pecault**, *Salles propres et zones à environnement contrôlé*. Afnor, 2006.

3: D. Faye, *Contamination des satellites : risques et recommandations*. Salles propres n° 56, juin-juillet 2008.

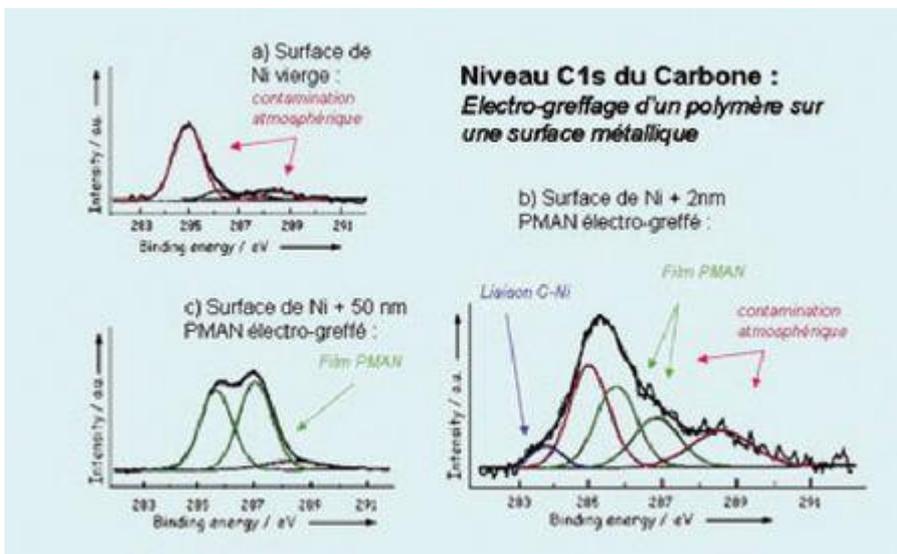
4: IEST-STD-CC1246D, *Product cleanliness levels and contamination control program*. IEST, 2002.

5: ISO 14644-10, *Cleanrooms and associated controlled environments - Classification of surface chemical cleanliness* (à paraître prochainement)

6: ISO 14706:2000, *Analyse chimique des surfaces - détermination de la contamination en éléments à la surface des tranches de silicium par spectroscopie de fluorescence X à réflexion totale*.

7: S. Palacin *et al.*, *Molecule-to-Metal bonds: electrografting polymers on conducting surfaces*. ChemPhysChem, 5 (10), 1468-1481, 2004.

8: ECSS-ST-Q-70-05, *Detection of organic contamination of surfaces by infrared spectroscopy*.



1 Exemple de spectre XPS Suivi du pic de carbone au cours de l'électrograftage d'un polymère (polyméthacrylonitrile /PMAN) [7]. L'existence d'un signal correspondant à la liaison carbone-métal prouve qu'il s'agit bien d'un greffage et non d'un simple dépôt