

Application Note AN-PAN-1062

Monitoraggio online di acido solforico e perossido di idrogeno mediante spettroscopia Raman

L'incisione viene utilizzata durante la fabbricazione dei semiconduttori per rimuovere chimicamente gli strati dalla superficie del substrato del wafer. L'incisione è un processo di fondamentale importanza e ogni wafer viene sottoposto a più passaggi di incisione prima che sia completato. Per garantire una mordanatura ottimale, devono essere messe in atto rigorose misure di controllo della qualità per determinare la concentrazione del mordanante acido nelle varie soluzioni acide miste. A seconda del substrato del wafer e della fase di incisione, SPM (miscela di acido solforico-perossido, nota anche come soluzione piranha), DSP (miscela di acido solforico diluito-perossido) o DSP+ (miscela di acido

solforico diluito-perossido-acido fluoridrico) sono tipicamente utilizzate come soluzioni di incisione. Il mantenimento del corretto equilibrio delle concentrazioni di acido in queste miscele svolge un ruolo fondamentale nell'ottimizzazione della velocità di incisione, della selettività e dell'uniformità del processo di incisione.

Questa Application Note di processo presenta un metodo per misurare l'acido solforico e il perossido di idrogeno online in soluzioni SPM e DSP simultaneamente utilizzando la spettroscopia Raman con l'analizzatore PTRam di Metrohm Process Analytics.

INTRODUZIONE

Nell'industria dei semiconduttori vengono utilizzati due tipi di processi di incisione: incisione a umido e a secco. L'incisione a secco utilizza gas reattivi (ad esempio plasma) per rimuovere le parti indesiderate del materiale semiconduttore. L'incisione a umido è un processo che prevede la rimozione selettiva di materiale da un substrato utilizzando soluzioni chimiche. Questi processi sono ampiamente utilizzati in vari settori tra cui l'elettronica, i semiconduttori e la lavorazione dei metalli.

I processi di incisione a umido e a secco vengono utilizzati in base ai requisiti unici del dispositivo in fase di fabbricazione. Tuttavia, nei processi di produzione dei semiconduttori, l'incisione a umido è stata più comunemente utilizzata rispetto all'incisione a secco, in particolare per la rimozione di grandi quantità di materiale wafer e la facilità di manipolazione [1].

A seconda del materiale o dello strato da incidere e del risultato desiderato, è possibile utilizzare diversi tipi di bagni chimici per l'incisione a umido dei semiconduttori. La miscela di acido solforico e perossido, nota anche come soluzione piranha (SPM), e la miscela di acido solforico diluito e perossido (DSP) sono tipicamente utilizzate per produrre wafer di silicio [2].

Il successo dell'incisione a umido richiede un controllo preciso della concentrazione del reagente nella

soluzione del bagno. La determinazione della concentrazione di acido nei bagni di mordenzatura con acido misto è una fase critica del controllo di qualità che può influenzare l'esito del processo di mordenzatura.

Sia SPM che DSP sono soluzioni potenzialmente tossiche che devono essere maneggiate con estrema cautela. Quando si lavora con queste sostanze chimiche, è necessario indossare dispositivi di protezione individuale (DPI) e tutti i materiali di scarto devono essere smaltiti in conformità alle normative locali. Ciò richiede un'analisi online per ridurre il più possibile l'esposizione dei dipendenti ed evitare incidenti.

A parte i rischi già menzionati, il campionamento manuale dei bagni acidi misti è indesiderabile a causa dei limiti di tempo, delle potenziali imprecisioni e delle interruzioni della produzione. Il campionamento manuale può comportare profondità e posizioni di campionamento incoerenti, fornendo potenzialmente dati imprecisi sulle condizioni effettive del bagno. Per controllare il processo in tempo reale, ridurre le interruzioni operative, migliorare la sicurezza e ottenere dati più precisi e rappresentativi, è necessaria una soluzione migliore.

Un modo più sicuro, più efficiente e più veloce per monitorare più parametri contemporaneamente in



Figure 1. PTRam Analyzer di Metrohm Process Analytics.

C'è uno spazio minimo disponibile per installare un sistema di analisi all'interno dell'area del banco umido (Figura 2a). Pertanto, PTRam Analyzer è la soluzione ideale per spazi ristretti grazie alle sue dimensioni ridotte. Grazie al software IMPACT integrato e alla varietà di protocolli di comunicazione industriale, i

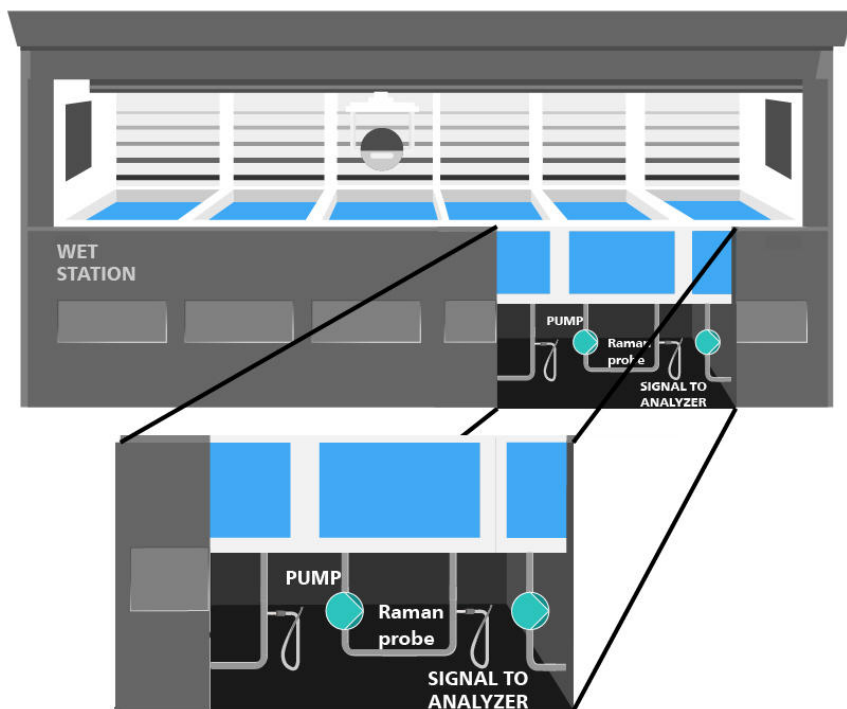
risultati possono essere trasmessi nello stesso formato a qualsiasi sistema di controllo distribuito (DCS), un controllore logico programmabile (PLC) o un sistema di acquisizione dati e controllo di supervisione (SCADA) per ulteriori azioni (ad esempio, per regolare il dosaggio chimico).

APPLICAZIONE

I tubi perfluoroalcoossilici (PFA) sono una scelta popolare per applicazioni con fluidi aggressivi grazie alla loro eccellente resistenza chimica, che è molto utile in questa applicazione. Inoltre, la spettroscopia

Raman consente la misura attraverso materiali trasparenti e semitrasparenti. Questa applicazione sfrutta appieno questa proprietà misurando il campione attraverso tubi PFA (Figura 2b).

a)



b)

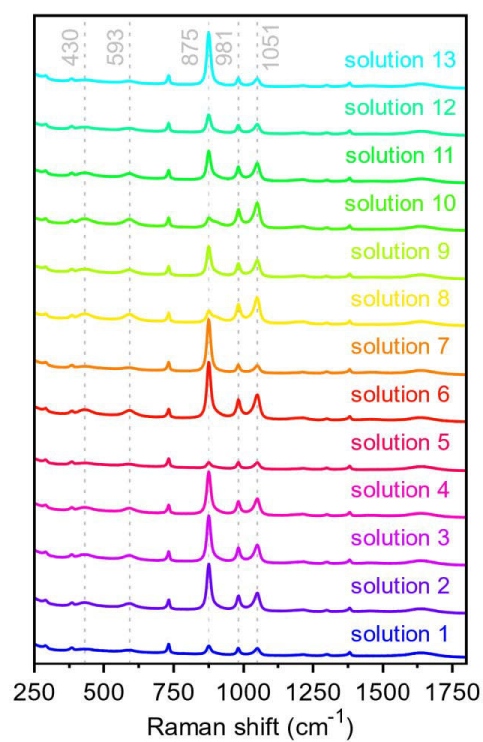


Figure 2. a) Stilizzazione del posizionamento suggerito per una sonda Raman in linea su un banco umido nel processo di incisione del wafer e b) spettri Raman raccolti durante le misurazioni.

Tabella 1. Parametri e risultati dello sviluppo del metodo quantitativo per acido solforico e perossido con spettroscopia Raman online.

	H ₂ SO ₄	H ₂ O ₂
Concentration [%]	6.2–12	4.6–10
Wavelength range [cm-1]	350–1200	250–2500
R2	0.9991	0.9993
SEC [%]	0.0657	0.0579
SECV [%]	0.1383	0.0882

L'uso della spettroscopia Raman, in particolare PTRam Analyzer di Metrohm Process Analytics, presenta un metodo affidabile ed efficiente per il monitoraggio online del contenuto di acido solforico e perossido di idrogeno in soluzioni di attacco come SPM e DSP. Questa tecnica di analisi online consente la misurazione simultanea in tempo reale di più parametri, fornendo un controllo preciso sulle concentrazioni dei reagenti nei bagni acidi misti. Con la capacità di confrontare i dati spettrali con i metodi

di riferimento, la spettroscopia Raman può far parte di un ambiente di produzione più sicuro eliminando l'esposizione dell'operatore a reagenti chimici pericolosi. Inoltre, l'utilizzo della spettroscopia Raman per monitorare la composizione del bagno di incisione migliora l'efficienza di pulizia dei wafer e aumenta la produttività, la riproducibilità, i tassi di produzione e la redditività complessiva del prodotto riducendo al minimo gli sprechi e garantendo processi di incisione ottimali.

DOCUMENTI CORRELATI

[8.000.5421 PTRam Analyzer - Monitora e ottimizza il tuo processo con gli analizzatori di Metrohm Process Raman](#)

[AN-PAN-1055 Monitoraggio dei parametri di qualità nei bagni di pulizia standard](#) [AN-NIR-090 Controllo di qualità degli acidi misti fosforico, solforico, nitrico e](#)

[fluoridrico](#)

[AN-NIR-090 Controllo di qualità degli acidi misti fosforico, solforico, nitrico e fluoridrico](#)

[WP-067 Controllo qualità dei bagni acidi semiconduttori secondo ASTM E1655 – Risparmio di tempo e costi con NIRS](#)

VANTAGGI PER LA SPETTROSCOPIA RAMAN NEL PROCESSO

- Produzione più sicura grazie al monitoraggio «in tempo reale» e all'assenza di esposizione degli operatori ai reagenti chimici (ad es. H_2SO_4).
- Efficiente pulizia dei wafer grazie al monitoraggio costante dei bagni.
- Aumento della produttività, della riproducibilità, dei tassi di produzione e della redditività del prodotto (meno scarti di wafer).



REFERENCES

1. *Dry Etching vs. Wet Etching - Differences and Applications.*
<https://www.xometry.com/resources/blog/dry-etching-vs-wet-etching/> (accessed 2023-05-03).
2. Clews, P. J.; Nelson, G. C.; Matlock, C. A.; et al. Sulfuric Acid/Hydrogen Peroxide Rinsing Study, Sandia National laboratories.

CONTACT

Metrohm Italiana Srl
Via G. Di Vittorio, 5
21040 Origgio (VA)

info@metrohm.it

CONFIGURAZIONE



PTRam Analyzer

PTRam Analyzer è uno strumento di analisi Raman da 785 nm per lo sviluppo di processi progettato per lo sviluppo di prodotti e processi in laboratori e impianti pilota. Si tratta di un sistema Raman ad alte prestazioni, preciso, robusto e affidabile con autocalibrazione e convalida automatica delle prestazioni, per garantire la validità di ogni misura. Questo sistema a canale a campione singolo include una sonda con conduttore ottico da laboratorio con uno stelo sostituibile dall'utente. PTRam è montabile su un rack da 19". PTRam funziona con il software Vision ed è collegabile a 2060 Human Interface.