

# PERFORMANCE INCREASE

白皮书

## 符合 ASTM E1655 的半导体混酸溶液的质量控制—使用近红外光谱法既节省时间又节省成本

半导体行业包括微电子、光伏、平板显示器、LED 制造和印刷电子，是经济消费品的重要中间体<sup>[1]</sup>。总体而言，由于数字化的发展，对微电子和印刷电路板（PCB）的需求稳步增长，以及在 COVID-19 新冠病毒流行期间，人们被迫寻找其他工作和互动方式，需求进一步增加。

尽管这种需求的增加可能对 PCB 制造商有利，但要在保持高质量标准的同时按时交付仍存在挑战。所以必须优化几个过程来提高生产效率。

本白皮书介绍了现代分析方法近红外光谱法（NIR）在评估微电子和印刷电子刻蚀的混酸溶液质量方面的功能。分析时间不仅大大缩短到不到一分钟，而且相关的运行成本也大大降低了—当然，效率的提高也是不容忽视的！

## 混酸质量控制的重要性：方法的比较

在混酸溶液中保持所有成分的适当含量可确保可重复的蚀刻过程，这对于印刷或微电子的制造而言，意味着在半导体晶片上可以正确地生产出指定的图案

测试混合酸含量的常用方法是温度滴定法。这种方法对于由三种酸组成的简单溶液是可靠的，但对于更复杂的酸混合溶液，它需要熟练的操作、时间和额外的注意。除了通常的滴定测定外，温度滴定的典型步骤还包括空白方法的计算。

例如，对于三种酸（硫酸  $H_2SO_4$ ，硝酸  $HNO_3$  和氢氟酸  $HF$ ）的混合溶液进行温度滴定，必须使用三种不同的滴定物（即  $AlNO_3$ ， $BaCl_2$  和  $NaOH$ ）来确定各个酸的含量<sup>[2]</sup>。尽管一次温度滴定速度很快，但就像万通应用报告 [AN-H-114](#) 中所说的，增加的复杂性会导致等待结果的时间至少为 12 分钟（当进行三倍测定时，需要进行九次温度滴定）。

如下所示，近红外光谱法（NIR）可以作为湿化学法的可靠替代方法，以提高实验室效率。

图 1 显示了使用近红外光谱仪和之前描述的温度滴定法在混合酸溶液中的测量酸含量的时间。当单独比较测定的时间时，近红外光谱法节省时间非常显著。近红外光谱法可以在一分钟内确定所有参数。

还显示了进行温度滴定（标准化和空白测定）所需的准备步骤的时间。如果同时考虑这些步骤，那么产生的时间差异是极大的（42 分钟与 30 秒相比）。幸运的是，在每次滴定测量之前不需要这些准备步骤（每周只需进行 1-2 次），但是强烈建议定期对滴定浓度（标准化）进行测试以及进行空白测定，以获得最准确的结果

除了考虑时间，还应考虑节省成本的可能性。表 1 中比较了每次分析时使用温度滴定法和使用 NIRS 的成本。其中温度测量的计算是基于应用说明 [AN-H-114](#) 中的工作流程，每天 20 次分析，每年 225 个工作日<sup>[2]</sup>。图 2 中突出显示了 10 年期间可能节省的费用。如图所示，在此期间可能节省的纯化学试剂的费用约为 66,000 美元（每年 \$6645 美元）。

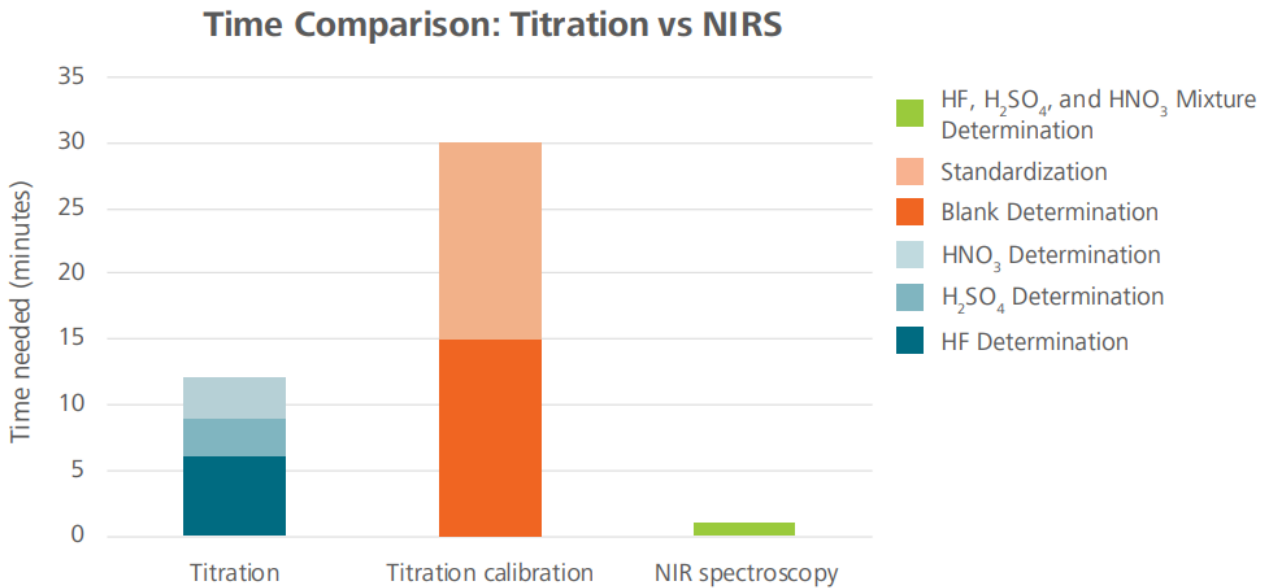


图 1. 温度滴定法与近红外光谱法，得到结果的时间对比。三种酸的含量可以使用近红外光谱法，不到一分钟内同时测得。

表 1. 概述使用温度滴定法和近红外光谱法测定 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HNO<sub>3</sub> 和 HF 的单次分析和每年的相关成本。化学试剂处理费用不包括在内。

Working days per year	225	
Analyses per day	20	
Total analyses per year	4500	
<b>Consumables (\$USD): chemicals / analysis</b>	<b>Titration</b>	<b>NIRS</b>
HF Concentration	\$1.04	\$0.50
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentration	\$0.42	
HNO <sub>3</sub> Concentration	\$0.34	
Blank and Standardization	\$3.63	
<b>Total consumables costs (\$USD) per year</b>	<b>\$8,895</b>	<b>\$2,250</b>

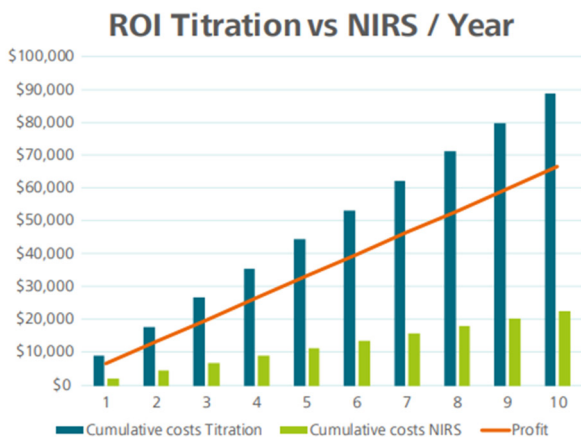


图 2. 显示近红外光谱 10 年可以节约潜在利润图表。

在介绍了近红外光谱法的潜在成本和时间节约之后，下面部分简要解释了近红外的基础知识以及如何根据 ASTM E1655 [3] 建立这样的系统。

## 近红外光谱分析基础知识

### ---近红外光谱仪是什么?

近红外光谱是分析光和物质之间的相互作用。这种光-物质的相互作用是一个众所周知的过程，大多数人已经遇到过——晒伤就是一个例子。然而，与引起晒伤的紫外线相反，近红外光的能量较低，没有破坏性。

瑞士万通 DS2500 近红外光谱液体分析仪可以准确测量光与物质的相互作用，并将产生谱图如图 3 所示。光谱数据允许提取感兴趣的参数。

近红外光谱对 -CH、-NH、-OH、-SH 等官能团的存在特别敏感(图 3a)，是测定酸含量、水分含量或酸值等化学参数的理想方法。

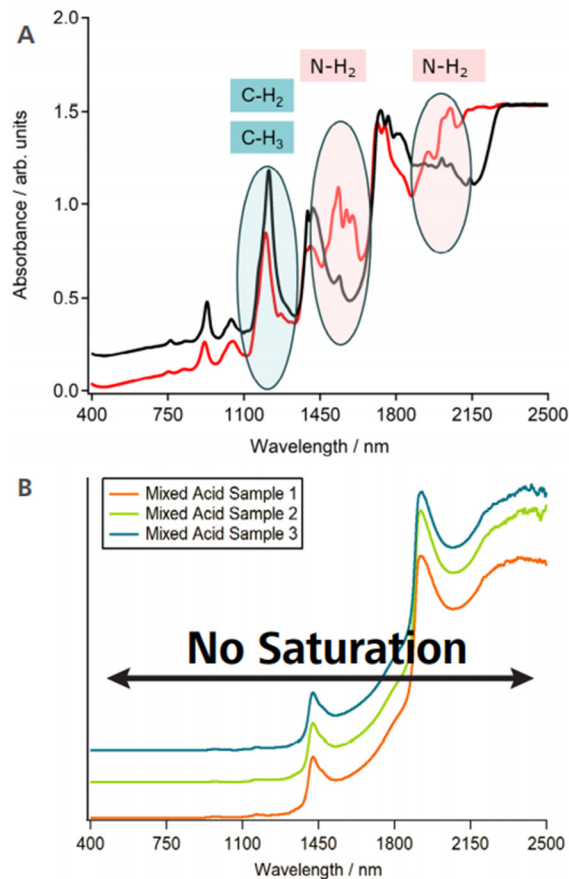


图 3. A)显示分子中官能团吸光度与波长的关系。B)三种混合酸的可见-近红外光谱叠加。所有的光谱在近红外波段都不是饱和的，可以用于分析。

与其他光谱分析技术(如中红外光谱)相比，近红外光谱的一个优点是，该方法也适用于分析水的混合物(高达 15%的水)。如图 3b 所示，近红外光谱没有饱和，这是吸收光过多的结果，这是中红外光谱一个常见问题。因此，近红外光谱可用于定量混合酸溶液中的酸含量。

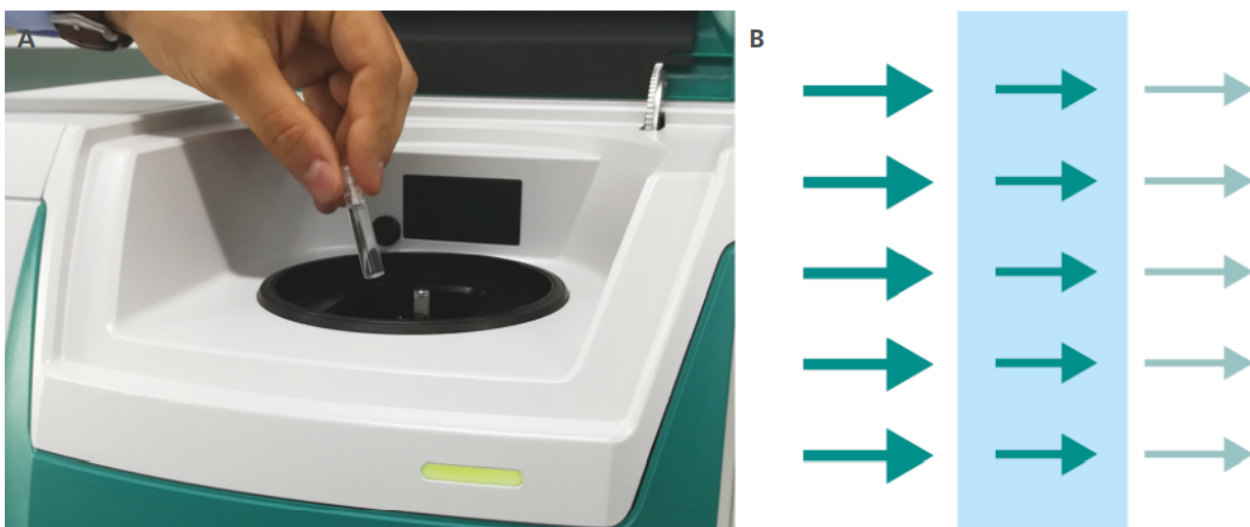


图 4. A) 瑞士万通 DS2500 近红外分析仪和一次性玻璃样品指管, B)透射测量原理:光通过样品(用蓝色区域表示), 检测剩余光。

### -NIRS 测量设置

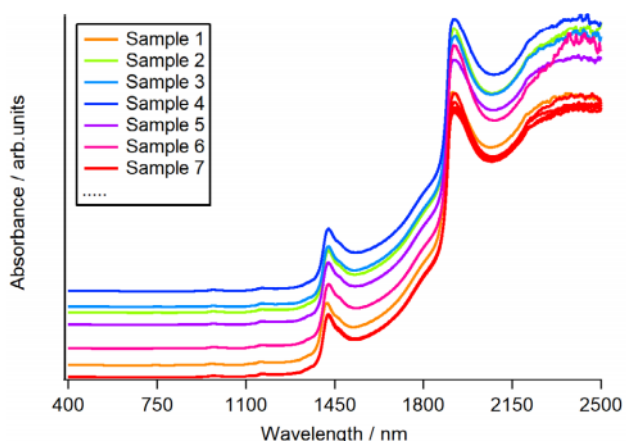
如图 4a 所示, 液体测量首选的样品容器是一次性指管或比色皿。使用一次性指管通常是为了方便, 省去样品瓶的清洗工作, 并允许在不到一分钟的时间内进行全面分析。

液体分析的测量模式被称为**透射模式**。在这种情况下, 近红外光在到达检测器之前穿过溶液(图 4b)。

### -近红外光谱分析酸含量模型校准

为了从光谱中评估感兴趣的参数, 需要进行校准。这种校准称为**预测模型**, 它是在日常质量控制测量中自动使用的数学函数。以下部分描述了创建预测模型的工作流程和 ASTM E1655 指南中提到的要求。

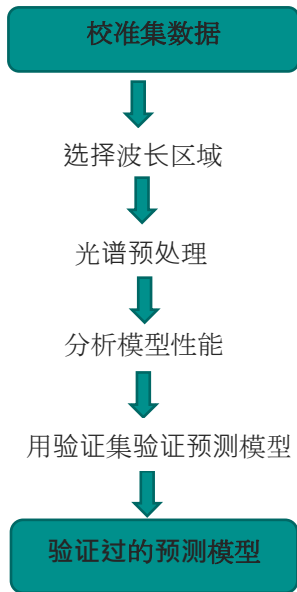
为了创建预测模型, 需要对系统进行“训练”, 以确定参数的不同值(如酸含量)如何影响光谱。该系统的训练是通过使用一个校准数据集来实现的, 该数据集由代表性样本的光谱和相关参考值(理想情况下要求至少 20 个样本)组成。参考值是用如图 5 所示的主要方法如温度滴定法测量的感兴趣的参数值(如酸含量)。



Sample	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> Concentration (%)	HF Concentration (%)
Sample 1	6.41	3.69
Sample 2	7.06	5.14
Sample 3	5.35	4.22
Sample 4	5.04	4.8
Sample 5	6.76	3.54
Sample 6	5.94	3.91
Sample 7	4.99	3.51
.....	.....	.....

图 5. 一个由光谱和参考值组成的校准集的实例, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 HF 酸含量参数用于创建预测模型。

## 四个步骤对训练集进行创建预测模型:



1. 用户选择吸光度值与目标参数的变化相关的波长区域。
2. 用户通过使用数学预处理（例如，导数）来增强信号。
3. 软件计算所选波长区域的吸光度值与目标参数的参考值之间的相关性。

用户评估结果（性能指标 FOM）。理想情况下，软件计算（预测）的近红外结果与参考值之间显示出高度相关性  $R > 0.9$ 。此外，以校准集为基础的预测模型的精度（用 SEC 表示）在参考方法的误差精度范围内。

4. 另一组光谱数据和参考值用于验证预测模型。软件还显示该验证预测的准确性（SEP）。SEC 和 SEP 的精度应该很接近

如果 SEC 和 SEP 预测值都具有很高的相关性 ( $R > 0.9$ )，那么就可以用预测模型替代参考方法。

**建议用户在第一个预测模型开发过程中，由近红外光谱仪的供应商协助进行。** 瑞士万通提供这项服务来支持用户的分析人员，确保系统是适合的，且通过近红外分析仪获得的结果是可靠的。

此外，瑞士万通还提供一些用于分析酸混合物的入门级预测模型，可用于简化预测模型的开发。

## 总结

近红外光谱法对于半导体酸混合溶液中不同酸含量的测定来说，是一种省时省钱的方法。作为第二种方法，NIRS 使用预测模型来解释光与物质之间的相互作用。预测模型的开发包括四个主要步骤，这一过程通常是由近红外光谱仪供应商（例如瑞士万通）来支持的。

特别是对于更复杂的混合物，参考方法（温度滴定法）和近红外光谱法之间的差异更加明显。NIRS 可以使用户可以在 30 秒内分析酸混合物，且在分析过程中无需消耗任何化学试剂。

近红外光谱法分析混合酸溶液的详细应用示例字可在相关应用说明 [AN-NIR-090](#) 和 [AN-NIR-091](#)<sup>[4,5]</sup>中找到。

## 参考文献

- [1] Wittmann, J. Introduction to quality management in the semiconductor industry. CreateSpace Independent Publishing/Amazon Media EU S. à.r.l.: Luxembourg, 2016; Vol. 1.
- [2] Metrohm AG. Determination of sulfuric acid, nitric acid, and hydrofluoric acid in etch solutions, Metrohm AG: Herisau, Switzerland, 2011. [AN-H-114](#)
- [3] ASTM E1655-17 Standard Practices for Infrared Multivariate Quantitative Analysis; ASTM International: West Conshohocken, PA. (<https://www.astm.org/Standards/E1655.htm>)
- [4] Metrohm AG. Quality Control of Mixed Acids – Fast and reliable detection of phosphoric, sulfuric, nitric and hydrofluoric acids, Metrohm AG: Herisau, Switzerland, 2021. [AN-NIR-090](#)
- [5] Metrohm AG. Quality Control of Mixed Acids – Fast and reliable detection of acetic, hydrofluoric, and nitric acids, Metrohm AG: Herisau, Switzerland, 2021. [AN-NIR-091](#)