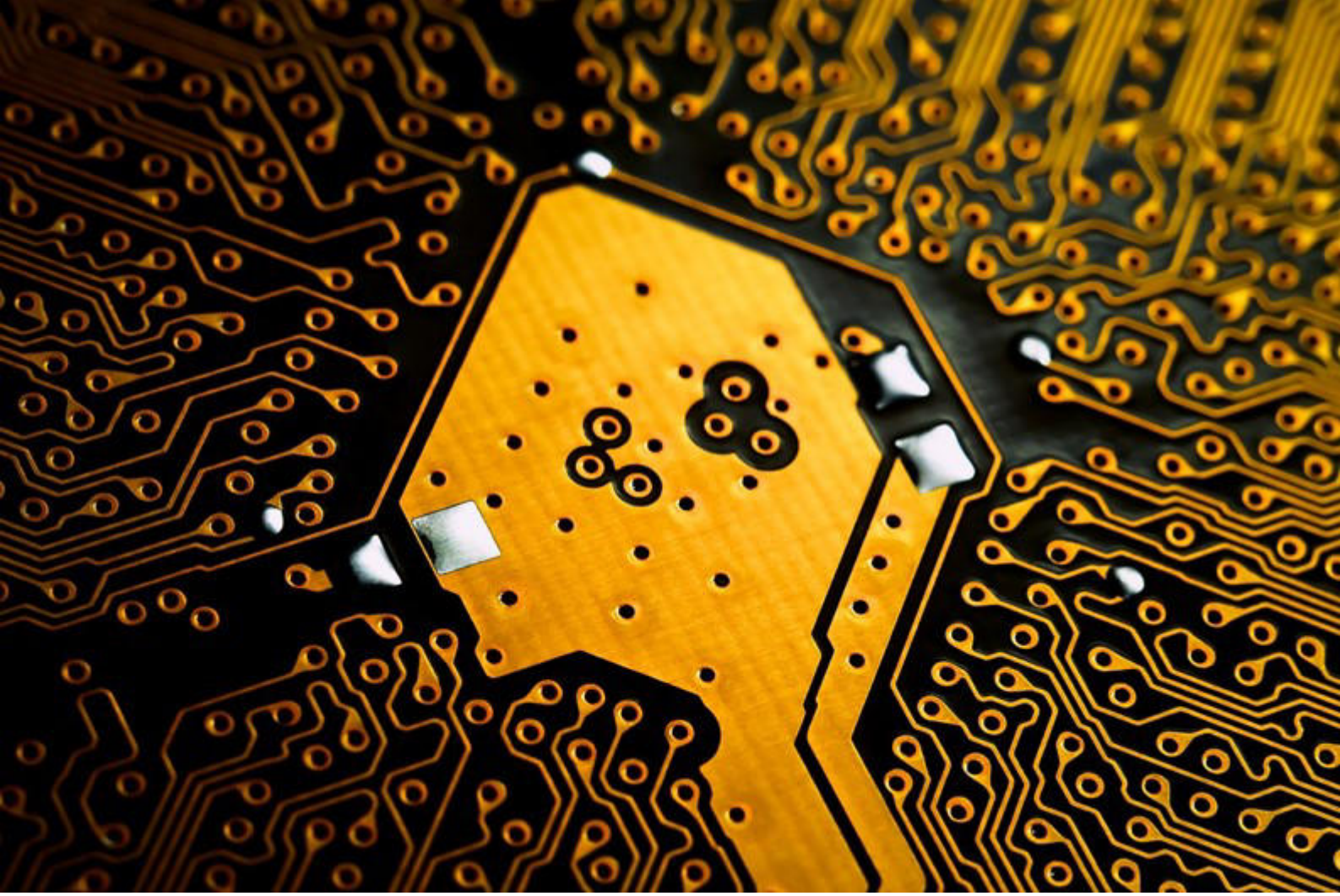


Application Note AN-PAN-1062

Online-Überwachung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid mittels Raman-Spektroskopie

Ätzverfahren werden bei der Herstellung von Halbleitern eingesetzt, um Schichten von der Oberfläche von Wafern chemisch zu entfernen. Das Ätzen ist ein äußerst wichtiger Prozess, und jeder Wafer durchläuft mehrere Ätzschritte, bevor final in den nächsten Prozessschritt übergeht. Um ein optimales Ätzen zu gewährleisten, müssen strenge Qualitätskontrollen durchgeführt werden, um die Konzentration der jeweiligen Säure o.a. Badkomponente in den verschiedenen Säuremischungen exakt einzuhalten. Je nach Wafersubstrat und Ätzschritt werden u.a. SPM (Schwefelsäure-Peroxid-Gemisch, auch Piranha-Lösung genannt), DSP (verdünntes Schwefelsäure-Peroxid-Gemisch) oder DSP+ (verdünntes Schwefelsäure-Peroxid-Fluorwasserstoffsäure-Gemisch) als Ätzlösungen verwendet. Die exakte Aufrechterhaltung aller Säurekonzentrationen in diesen Mischungen spielt eine entscheidende Rolle bei der Optimierung der Ätzrate und der Gleichmäßigkeit des Ätzprozesses.

In dieser Process Application Note wird eine Methode

zur simultanen Online-Messung von Schwefelsäure und Wasserstoffperoxid in SPM- und DSP-Lösungen mittels Raman-Spektroskopie mit dem PTRam Analyzer von Metrohm Process Analytics vorgestellt.

EINFÜHRUNG

In der Halbleiterindustrie gibt es zwei Arten von Ätzverfahren: das Nass- und Trockenätzen. Beim Trockenätzen werden reaktive Gase (z. B. Plasma) verwendet, um unerwünschte Teile des Halbleitermaterials zu entfernen. Beim Nassätzen wird das Material mit Hilfe von chemischen Lösungen selektiv von einem Substrat entfernt. Diese Verfahren sind in verschiedenen Industriezweigen weit verbreitet, u. a. in der Elektronik-, Halbleiter- und Metallindustrie.

Nass- und Trockenätzverfahren werden je nach den besonderen Anforderungen des herzustellenden Bauteils eingesetzt. Bei der Herstellung von Halbleitern wird das Nassätzen häufiger eingesetzt als das Trockenätzen, insbesondere wegen der Notwendigkeit große Mengen vom Wafermaterial zu entfernen und der einfachen Handhabung [1].

Je nach Material bzw. der zu ätzenden Schicht und dem beabsichtigten Ergebnis werden verschiedene Arten von chemischen Bädern für das Nassätzen eingesetzt. Für die Herstellung von Siliziumwafern werden in der Regel u.a. Schwefelsäure-Peroxid-Mischungen, auch Piranha-Lösung (SPM) genannt, und verdünnte Schwefelsäure-Peroxid-Mischungen (DSP) verwendet [2].

Ein erfolgreiches Ergebnis beim Nassätzen erfordert eine genaue und kontinuierliche Kontrolle der Säurekonzentration in den Prozessbädern, da sich mit dem Einbringen der Wafer in das Säurebad ständig die Zusammensetzung aufgrund des Verbrauchs an Säure ändert. Die Bestimmung der Säurekonzentration in den Ätzbädern ist daher ein wichtiger Schritt der Qualitätskontrolle, da ausgehend von den Ergebnissen die Chemikaliendosierung erfolgen und das Ergebnis des Ätzprozess optimiert werden kann.

Sowohl SPM als auch DSP sind potenziell giftige Lösungen, die mit äußerster Vorsicht gehandhabt werden müssen. Der persönliche Schutz der Mitarbeiter wird erhöht, wenn keine Proben für aufwendige und teure Laboranalytik manuell entnommen werden müssen. Gleichzeitig werden kosten reduziert, da durch Online-Analytik weniger Abfallstoffe im Labor anfallen, die sonst gemäß den örtlichen Vorschriften entsorgt werden müssten. Letztlich erhöht eine Online-Analytik die Betriebssicherheit du steigert die Produktivität.

Abgesehen von den Gefahren, die von einer manuelle Probenahme und Laboranalytik ausgehen, werden manuelle Analysen im Labor immer mehr aus Zeitgründen, unerwünschter Produktionseingriffe und möglicher Ungenauigkeiten vermieden. Um diese negativen Einflüsse zu reduzieren und den Prozess in Echtzeit zu steuern, ist eine bessere Lösung



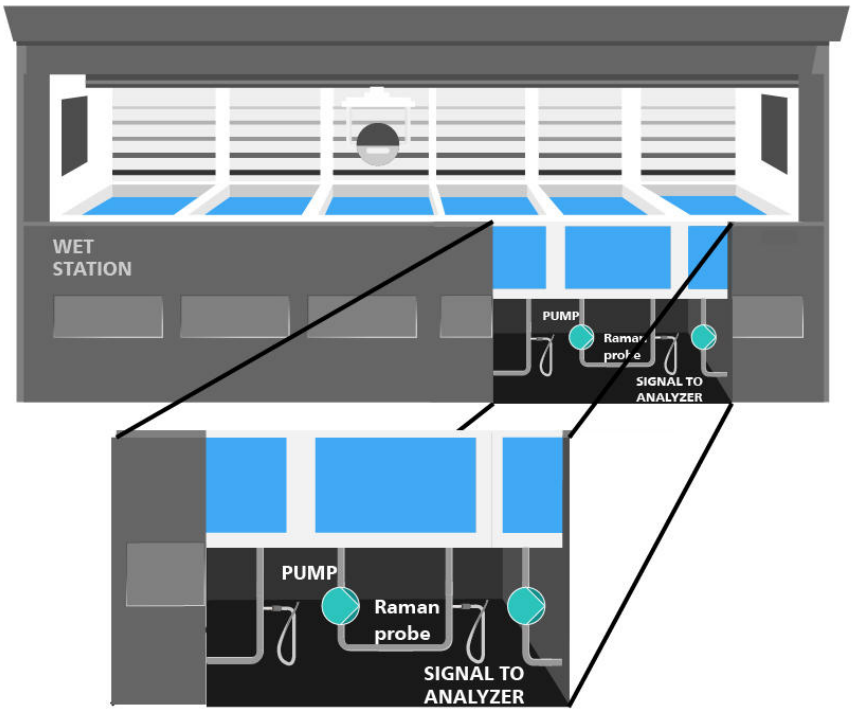
Abbildung 1. Der PTRam Analyzer von Metrohm Process Analytics.

Meist ist der Platz an den Nassbänken begrenzt, sodass es einer flexiblen Lösung bedarf ein Analysensystem aufzustellen, auch wenn sich eine Anlage bereits in Betrieb befindet (Abbildung 2a). Daher ist der PTRam Analyzer aufgrund seiner geringen Abmessungen die ideale Lösung für beengte Platzverhältnisse. Dank der embedded IMPACT-Software und der Vielzahl verfügbarer, industrieller Kommunikationsprotokolle (z. B. Modbus, IO-Controller, Bus-Systeme) können die Ergebnisse an jedes Prozessleitsystem (z.B. DCS oder SPS) übermittelt werden und Aktionen (z. B. die Nachdosierung von Chemikalien) zeitnah erfolgen.

ANWENDUNG

Perfluoralkoxy (PFA)-Schläuche sind aufgrund ihrer ausgezeichneten chemischen Beständigkeit eine beliebte Wahl für Anwendungen mit aggressiven Medien. Die Raman-Spektroskopie ermöglicht die Messung durch transparente und halbtransparente Materialien hindurch, sodass Medienkontakt der Sonde, die über Lichtleiter mit dem PTRam Analyzer verbunden ist, vermieden werden kann. Die Probe wird einfach durch PFA-Schläuche hindurch gemessen (Abbildung 2b).

a)


WET
STATION
PUMP
SIGNAL TO
ANALYZER
PUMP
Raman
probe
SIGNAL TO
ANALYZER

b)

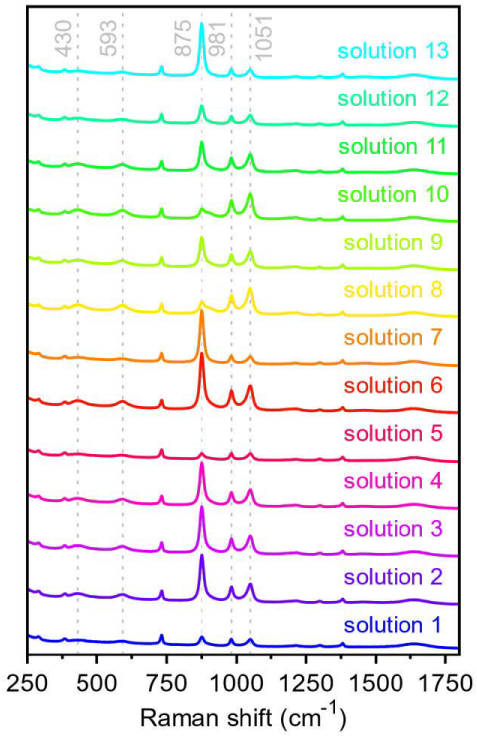


Abbildung 2. a) Stilisierung der vorgeschlagenen Platzierung einer Online-Raman-Sonde in der Umlaufleitung der Nassbank während des Wafer-Ätzprozesses und b) während der Messungen gesammelte Raman-Spektren.

Tabelle 1. Beispiele für Parameter und Ergebnisse der quantitativen Methodenentwicklung für Schwefelsäure und Peroxid mit der Online-Raman-Spektroskopie.

	H_2SO_4	H_2O_2
Konzentration [%]	6.2–12	4.6–10
Wellenlängenbereich [cm^{-1}]	350–1200	250–2500
R^2	0.9991	0.9993
SEC [%]	0.0657	0.0579
SECV [%]	0.1383	0.0882

FAZIT

Der Einsatz des PTRam Analyzers von Metrohm Process Analytics stellt eine zuverlässige und effiziente Methode zur spektroskopischen Online-Überwachung des Schwefelsäure- und Wasserstoffperoxidgehalts in Ätzmischungen wie SPM und DSP dar. Alle Parameter einer Ätzmischung werden in Echtzeit und gleichzeitig mit der Online-Raman-Spektroskopie erfasst. Dies bietet eine präzise und reproduzierbare Kontrolle der Konzentrationen mit minimalem Aufwand und höchster Sicherheit. Da in einer Wafervorbehandlung mehrere Schritte notwendig sind, werden auch verschiedene Ätz- und Reinigungsbäder eingesetzt. Die Möglichkeiten der Online-Raman-Spektroskopie sind weitaus vielfältiger und lassen sich auch auf weitere Parameter in dem Industriebereich übertragen.

Der Einsatz der Raman-Spektroskopie erhöht erheblich die Effizienz der Wafer-Reinigung, da zeitnah Chemikalien zudosiert werden können. Sichere und reproduzierbare Ergebnisse in Echtzeit garantieren somit hohe Produktionsraten, steigern die Gesamtrentabilität und vermeiden Stillstände.

ZUGEHÖRIGE DOKUMENTE

8.000.5421 PTRam Analyzer– Prozessüberwachung und -optimierung mit Metrohm Process Raman Analyzers

AN-PAN-1055 Überwachung von Qualitätsparametern in Standard-Reinigungsbädern

AN-NIR-090 Qualitätskontrolle von gemischten Phosphor-, Schwefel-, Salpeter- und Flusssäuren

WP-067 Qualitätskontrolle von Halbleitersäurebädern nach ASTM E1655 – Zeit- und kosteneffizient mit NIRS

VORTEILE DER RAMAN-SPEKTROSKOPIE IM PROZESS

- **Sicherere Produktion** durch vollautomatische Echtzeit-Überwachung ohne Exposition und Bedienereingriffe hinsichtlich der Chemikalien (z. B. H_2SO_4).
- **Effiziente Waferbehandlung** durch ständige Überwachung der Bäder.
- **Erhöhter Produktdurchsatz**, Reproduzierbarkeit, Produktionsraten und Rentabilität (weniger Wafer-Verluste).



REFERENZEN

1. *Dry Etching vs. Wet Etching - Differences and Applications.*. https://www.xometry.com/resources/blog/dry-etching-vs-wet-etching/ (abgerufen am 03.05.2023).
2. Clews, P. J.; Nelson, G. C.; Matlock, C. A.; et al. Sulfuric Acid/Hydrogen Peroxide Rinsing Study, Sandia National laboratories.

CONTACT

Metrohm Inula
Shuttleworthstraße 25
1210 Wien
office@metrohm.at

KONFIGURATION



PTRam Process Analyzer

Der **PTRam Process Analyzer** ist ein Raman-Analysengerät mit Laseranregung bei einer Wellenlänge von 785 nm für die Produkt- und Prozessentwicklung und kommt in Laboren und Versuchsanlagen zum Einsatz. Er verfügt über ein hochleistungsfähiges, präzises, robustes und zuverlässiges Raman-System mit Selbstkalibrierung und automatisierter Leistungsvalidierung, um die Gültigkeit jeder Messung sicherzustellen.

Dieses System mit einem Probenkanal hat eine Lichtleitersonde in Laborqualität mit einem durch den Benutzer ersetzbaren Schaft. Der PTRam Process Analyzer kann in ein 19-Zoll-Rack eingebaut werden. Der PTRam Process Analyzer arbeitet mit der Vision-Software und kann mit einer 2060 Human Interface verbunden werden.