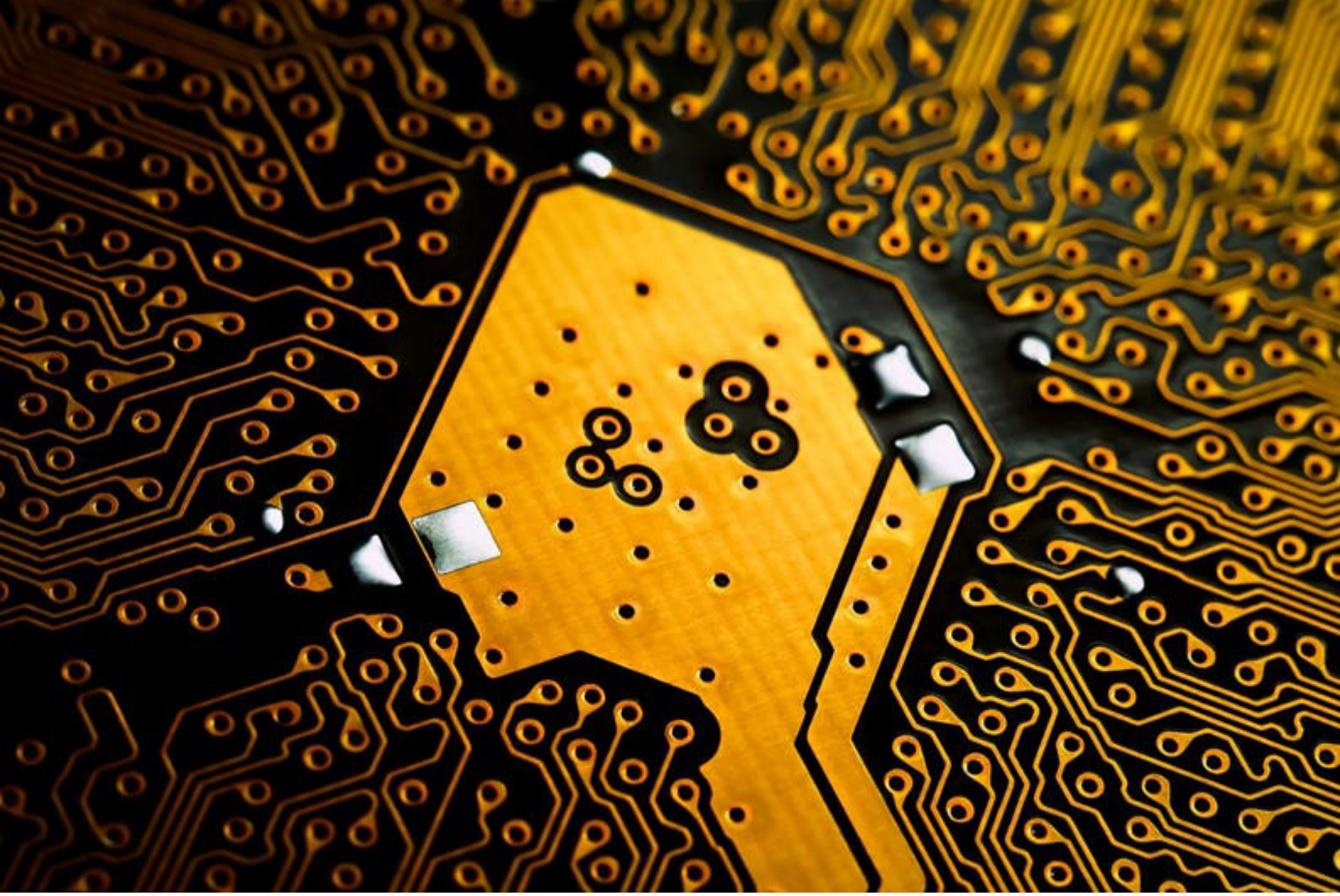


Application Note AN-PAN-1062

Monitoreo en línea de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno mediante espectroscopia Raman

El grabado se utiliza durante la fabricación de semiconductores para eliminar químicamente las capas de la superficie del sustrato de la oblea. El grabado es un proceso de importancia crítica, y cada oblea se somete a múltiples pasos de grabado antes de completarse. Para garantizar que se realice un grabado óptimo, se deben implementar estrictas medidas de control de calidad para determinar la concentración de grabador ácido en las diversas soluciones ácidas mixtas. Según el sustrato de la oblea y el paso de grabado, SPM (mezcla de ácido sulfúrico y peróxido, también conocida como solución de pirana), DSP (mezcla diluida de ácido sulfúrico y peróxido) o DSP+ (mezcla diluida de ácido sulfúrico, peróxido y ácido fluorhídrico) se utilizan normalmente como soluciones de grabado. Mantener el equilibrio correcto de concentraciones de ácido en estas mezclas juega un papel fundamental en la optimización de la tasa de grabado, la selectividad y la uniformidad del proceso de grabado.

Esta nota de aplicación de procesos presenta un método para medir el ácido sulfúrico y el peróxido de hidrógeno en línea en soluciones SPM y DSP simultáneamente utilizando espectroscopia Raman con el analizador PTRam de Metrohm Process Analytics.

INTRODUCCIÓN

En la industria de los semiconductores, se utilizan dos tipos de procesos de grabado: grabado húmedo y seco. El grabado en seco utiliza gases reactivos (p. ej., plasma) para eliminar las partes no deseadas del material semiconductor. El grabado húmedo es un proceso que implica la eliminación selectiva de material de un sustrato mediante el uso de soluciones químicas. Estos procesos se utilizan ampliamente en diversas industrias, incluidas la electrónica, los semiconductores y la metalurgia.

Los procesos de grabado húmedo y seco se utilizan según los requisitos únicos del dispositivo que se fabrica. Sin embargo, en los procesos de fabricación de semiconductores, el grabado en húmedo se ha utilizado más comúnmente que el grabado en seco, particularmente para la eliminación de grandes cantidades de material de obleas y la facilidad de manejo.[1].

Según el material o la capa que se vaya a grabar y el resultado deseado, se pueden utilizar varios tipos de banos químicos para el grabado húmedo de semiconductores. La mezcla de peróxido de ácido sulfúrico, también conocida como solución de pirana (SPM), y la mezcla de peróxido de ácido sulfúrico diluido (DSP) se utilizan normalmente para producir obleas de silicio [2].

El grabado húmedo exitoso requiere un control preciso de la concentración del reactivo en la solución del bano. La determinación de la concentración de ácido en banos de grabado con ácido mixto es un paso crítico de control de calidad que puede afectar el resultado del proceso de grabado.

Tanto SPM como DSP son soluciones potencialmente tóxicas que deben manejarse con extrema precaución. Cuando se trabaja con estos productos químicos, se debe usar equipo de protección personal (PPE) y todos los materiales de desecho se deben desechar de acuerdo con las regulaciones locales. Esto exige un análisis en línea para reducir exposición de los empleados tanto como sea posible y evitar accidentes.

Aparte de los peligros ya mencionados, el muestreo manual de banos de ácido mixto no es deseable debido a las limitaciones de tiempo, posibles imprecisiones e interrupciones en la producción. El muestreo manual puede dar como resultado profundidades y ubicaciones de muestreo inconsistentes, lo que podría proporcionar datos inexactos sobre la condición real del bano. Para controlar el proceso en tiempo real, reducir las interrupciones operativas, mejorar la seguridad y obtener datos más precisos y representativos, se necesita una mejor solución.

Una forma más segura, más eficiente y más rápida de



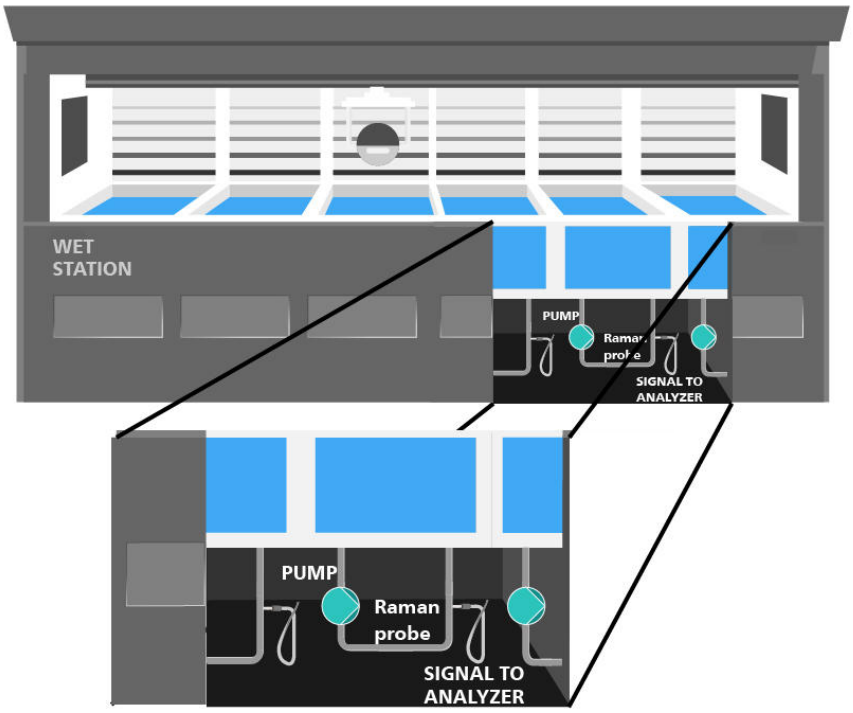
Figure 1. El analizador PTRam de Metrohm Process Analytics.

Hay un espacio mínimo disponible para instalar un sistema de análisis dentro del área del banco húmedo (Figura 2a). Por lo tanto, el PTRam Analyzer es la solución ideal para espacios reducidos debido a sus reducidas dimensiones. Gracias al software IMPACT incorporado y la variedad de protocolos de comunicación industrial, los resultados se pueden transmitir en el mismo formato a cualquier sistema de control distribuido (DCS), un controlador lógico programable (PLC) o un sistema de control de supervisión y adquisición de datos (SCADA) para otras acciones (por ejemplo, para ajustar la dosificación de productos químicos).

APLICACIÓN

La tubería de perfluoroalcoxi (PFA) es una opción popular para aplicaciones con medios agresivos debido a su excelente resistencia química, que es muy útil en esta aplicación. Además, la espectroscopia Raman permite la medición a través de materiales transparentes y semitransparentes. Esta aplicación aprovecha al máximo esta propiedad al medir la muestra a través de tubos de PFA (Figura 2b).

a)


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

b)

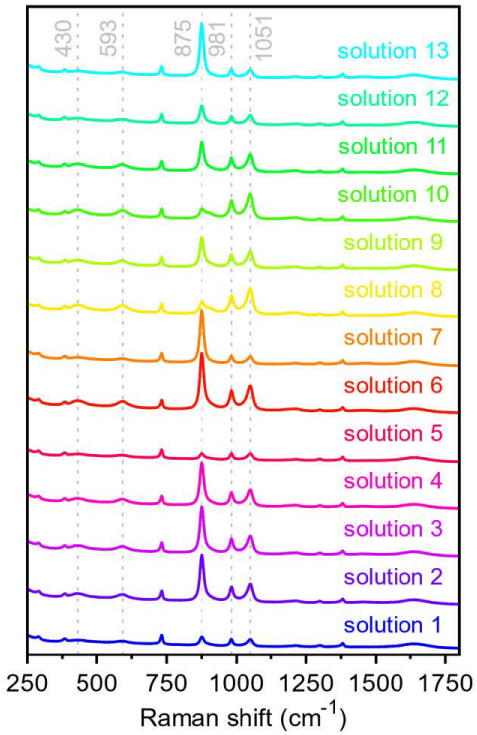


Figure 2. a) Estilización de la ubicación sugerida para una sonda Raman en línea en un banco húmedo en el proceso de grabado de obleas y b) Espectros Raman recopilados durante las mediciones.

Tabla 1. Parámetros y resultados del desarrollo del método cuantitativo para ácido sulfúrico y peróxido con espectroscopía Raman en línea.

	H_2SO_4	H_2O_2
Concentración [%]	6,2–12	4,6–10
Rango de longitud de onda [cm^{-1}]	350–1200	250–2500
R^2	0,9991	0,9993
SEC [%]	0,0657	0,0579
SECV [%]	0,1383	0,0882

CONCLUSIÓN

El uso de espectroscopía Raman, específicamente el analizador PTRam de Metrohm Process Analytics, presenta un método confiable y eficiente para monitorear en línea el contenido de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno en soluciones de grabado como SPM y DSP. Esta técnica de análisis en línea permite la medición en tiempo real de múltiples parámetros simultáneamente, proporcionando un control preciso sobre las concentraciones de reactivos en los banos de ácido mixto. Con la capacidad de comparar datos espectrales con métodos de referencia, la espectroscopia Raman puede ser parte de un entorno de producción más seguro al eliminar la exposición del operador a reactivos químicos peligrosos. Además, el uso de espectroscopía Raman para monitorear la composición del bano de grabado mejora la eficiencia de limpieza de obleas y aumenta el rendimiento del producto, la reproducibilidad, las tasas de producción y la rentabilidad general al minimizar el desperdicio y garantizar procesos de grabado óptimos.

DOCUMENTOS RELACIONADOS

8.000.5421 Analizador PTRam: controle y optimice su proceso con los analizadores Raman de proceso de Metrohm

AN-PAN-1055 Monitoreo de parámetros de calidad en banos de limpieza estándar AN-NIR-090 Control de calidad de ácidos mixtos fosfórico, sulfúrico, nítrico y fluorhídrico

AN-NIR-090 Control de calidad de los ácidos mixtos fosfórico, sulfúrico, nítrico y fluorhídrico

WP-067 Control de calidad de banos de ácido semiconductor según ASTM E1655 – Rentabilidad y tiempo con NIRS

BENEFICIOS DE RAMAN EN PROCESO

- Producción más segura gracias a la monitorización «en tiempo real» y a la ausencia de exposición de los operadores a reactivos químicos (p. ej., H_2SO_4).
- Limpieza eficiente de obleas monitoreando constantemente los banos.
- Mayor rendimiento del producto, reproducibilidad, tasas de producción y rentabilidad (menos descarte de obleas).



REFERENCIAS

1. *Grabado en Seco vs. Grabado en Húmedo - Diferencias y Aplicaciones.* https://www.xometry.com/resources/blog/grabado-en-seco-vs-grabado-en-mojado/ (consultado el 2023-05-03).
2. Clews, P. j.; nelson, g. C.; Matlock, C. A.; et al. Estudio de enjuague con ácido sulfúrico/peróxido de hidrógeno, laboratorios nacionales Sandia.

CONTACT

Metrohm Argentina S.A.
Avda. Regimiento de Patricios 1456
1266 Buenos Aires
info@metrohm.com.ar

CONFIGURACIÓN



PTRam Process Analyzer

El PTRam Process Analyzer es un instrumento de análisis Raman de 785 nm disenado para el uso en el desarrollo de productos y procesos en laboratorios y plantas piloto. Se trata de un sistema Raman de alto rendimiento, preciso, robusto y fiable que cuenta con autocalibración y validación automática del rendimiento para garantizar la validez de cada medida.

Este sistema de un solo canal de muestra incluye una sonda de fibra óptica de laboratorio con un eje sustituible por el usuario. El PTRam Process Analyzer puede montarse en una gradilla de 19". El PTRam Process Analyzer funciona con el software Vision y puede conectarse a un controlador 2060 Human Interface.