

Application Note AN-PAN-1055

# Monitoraggio dei parametri di qualità nei bagni di pulizia standard

Misura simultaneamente l'idrossido di ammonio, il perossido di idrogeno e l'acido cloridrico con l'analisi NIRS inline

I dispositivi a semiconduttore in silicio sono fabbricati su wafer altamente lucidati. Graffi e altre imperfezioni sul wafer potrebbero compromettere le prestazioni del prodotto finale. Pertanto, la preparazione della superficie è un passaggio fondamentale per ottenere superfici siliconiche pulite, lucidate a specchio e integre.

La pulizia chimica è un metodo collaudato utilizzato qui per rimuovere i contaminanti dalla superficie del wafer. Il processo più comune, «RCA clean», pulisce i wafer tramite due soluzioni standard consecutive. Il

bagno di pulizia standard 1 «SC1» (o miscela di perossido di ammoniaca «APM») è composto da  $\text{NH}_4\text{OH}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Il bagno di pulizia standard 2 «SC2» è composto da  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . I fattori chiave per un'efficace pulizia dei wafer sono il tempo di permanenza del bagno e la concentrazione ottimale di sostanze chimiche nei bagni di pulizia. L'utilizzo della spettroscopia nel vicino infrarosso per monitorare in linea i principali costituenti del bagno SC1/SC2 garantisce una maggiore resa dei wafer riducendo al contempo la densità dei difetti.

## INTRODUZIONE

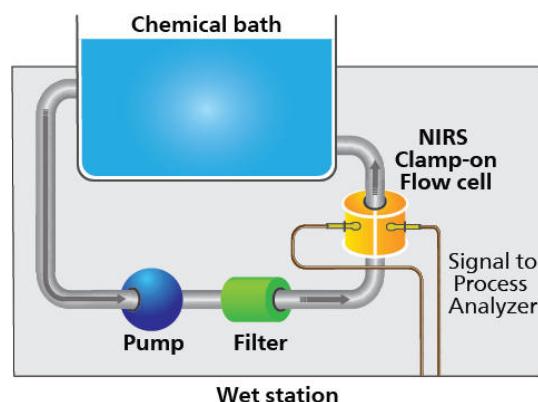
Una pulizia efficiente dei wafer di silicio richiede un controllo ottimale del processo per garantire un aumento della produttività del prodotto senza ulteriori difetti, aumentando allo stesso tempo i tassi di produzione e la redditività.

Il bagno SC1 rimuove particelle, pellicole e residui organici dal wafer e forma un sottile strato di ossido sulla superficie. Tuttavia, sulla superficie del wafer possono rimanere anche idrossidi di metalli di transizione. È allora che il bagno SC2 diventa essenziale nella sequenza di pulizia post-chimica di planarizzazione meccanica «CMP».

I bagni SC2 sono acidi e aiutano a rimuovere gli alcali superficiali e i metalli di transizione. Questo processo di pulizia lascia un sottile strato di passivazione sulla superficie del wafer per evitare future contaminazioni.

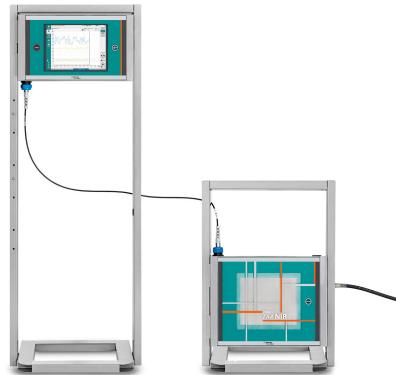
Più piccolo è il dispositivo a semiconduttore, più difficile sarà rimuovere le piccole particelle dalla superficie del wafer di silicio. Pertanto, i produttori di semiconduttori eseguono le fasi di pulizia standard in un banco umido all'interno di una camera bianca per controllare l'ambiente ed evitare ulteriore contaminazione. Questa configurazione lascia uno spazio molto limitato per installare un sistema di analisi. Inoltre, qualsiasi manipolazione chimica dovrebbe essere evitata all'interno dell'area della camera bianca per aumentare la sicurezza personale e della produzione ed evitare la contaminazione dei wafer.

Un modo più sicuro, più efficiente e più veloce per monitorare più parametri contemporaneamente nei bagni di pulizia standard è tramite l'analisi in linea con spettroscopia nel vicino infrarosso (NIRS) priva di reagenti, come mostrato nella Figura 1.



**Figure 1.** Inline near-infrared spectroscopy (NIRS) system configuration for cleaning bath analysis.

The 2060 *The NIR-R Analyzer* by Metrohm Process Analytics (**Figure 2**) enables comparison of «real-time» spectral data from the process to a reference method (e.g., titration, HPLC, IC) to create a simple, yet indispensable calibration model for the standard clean baths.



**Figure 2.** 2060 *The NIR-R Analyzer* with fiber optic cable and probe.

## APPLICAZIONE

Intervallo di lunghezza d'onda utilizzato: 800–1300 nm. Metodo di riferimento: cromatografia ionica. Quando lo spazio in camera bianca è limitato, la cabina di **2060 The NIR-R Analyzer** può essere montata all'esterno della camera bianca, nel sottofabbrica o semplicemente sotto il banco umido integrato nell'unità di elaborazione/strumento stesso. La distanza tra lo strumento e i punti di campionamento (fino a cinque possibili con una cabina NIR) può essere di centinaia di metri e

semplicemente interfacciata allo strumento con fibre ottiche a bassa dispersione.

Tutti i bagni di processo sono dotati di un circuito di circolazione realizzato con tubi in PFA. La cella di flusso, progettata e personalizzata da Metrohm Process Analytics, può essere fissata a questi tubi per una facile installazione, senza dover modificare la configurazione esistente (**Figura 1**). È sufficiente fissare la cella di flusso e iniziare la misurazione.

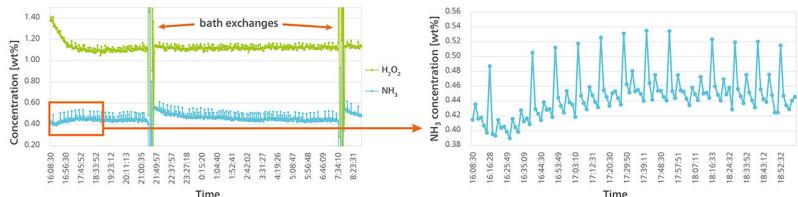
## RISULTATI

La **Figura 3** illustra un grafico di tendenza ottenuto tramite NIRS per un bagno di pulizia standard 1 (SC1) contenente ammoniaca ( $\text{NH}_3$ ) e perossido di idrogeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). I cambi di bagno vengono attivati in base a limiti di concentrazione o tempo predefiniti, evidenziando l'importanza del monitoraggio di entrambi i parametri. Il monitoraggio continuo dei livelli di ammoniaca e perossido di idrogeno è fondamentale per mantenere l'integrità del processo di pulizia entro i limiti specificati.

In questa applicazione, l'obiettivo era monitorare il dosaggio di  $\text{NH}_3$  all'interno del bagno SC1 per

migliorare il ricircolo e garantire una miscelazione rapida e uniforme. Ogni iniezione di  $\text{NH}_3$  mostra un picco netto seguito da una piccola diminuzione <0,10% in peso (**Figura 3**), a dimostrazione della capacità della NIRS di rilevare anche minime differenze di concentrazione.

Rispetto ai metodi analitici tradizionali, 2060 *The NIR-R Analyzer* offre notevoli vantaggi in termini di precisione e frequenza delle misurazioni, consentendo un monitoraggio continuo e un controllo preciso del bagno SC1.



**Figure 3.** Grafico di andamento delle concentrazioni di ammoniaca e perossido di idrogeno in un bagno SC1. Nota l'aggiunta controllata di acqua ai bagni per mantenere le concentrazioni tra un cambio di bagno e l'altro.

**Tabella 1.** Parametri di misurazione del liquame.

	Parameters	Temperature [°C]	Range [wt %]
SC1	NH <sub>4</sub> OH	65 ± 3°C	0–1
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	65 ± 3°C	0–2
SC2	HCl	35 ± 3°C	0–1.5
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	35 ± 3°C	0–5
SC2	HCl	RT–70°C	1–5
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	RT–70°C	1–10

## NOTE

Per costruire un modello di calibrazione è necessario un intervallo appropriato di campioni che copra la variazione del processo. Questi campioni saranno analizzati tramite NIRS e tramite un metodo di riferimento. La precisione dei dati NIRS è **direttamente correlata** alla precisione del metodo di riferimento.

Sono disponibili altre applicazioni di processo per l'industria dei semiconduttori, come: rame, acido solforico e cloruro in bagni di rame acidi, acidità in mordenti acidi misti e mordenzatura con acido fluoridrico, idrossido di ammonio e acido cloridrico in bagni puliti standard.

## CONCLUSIONE

L'analisi NIRS consente il confronto dei dati spettrali in tempo reale provenienti dal processo con un metodo primario (ad esempio, titolazione, titolazione Karl Fischer, HPLC, IC) per creare un modello semplice ma indispensabile per i requisiti di processo. Migliora il

controllo della produzione di semiconduttori con Metrohm Process Analytics 2060 *The NIR-R Analyzer*. Questo analizzatore di processo può monitorare fino a cinque punti di processo per cabina NIR utilizzando l'opzione multiplexer.

## APPLICATION NOTES CORRELATE

[AN-PAN-1012](#) Analisi online del contenuto di ioni nichel e ipofosfite nei bagni di nichelatura chimica  
[AN-PAN-1028](#) Monitoraggio dell'idrossido di

tetrametilammonio (TMAH) nello sviluppatore online  
[AN-PAN-1054](#) Monitoraggio online del perossido di idrogeno durante il processo CMP

## VANTAGGI DELLA SPETTROSCOPIA NIR IN PROCESSO

- Aumento della produttività, della riproducibilità, dei tassi di produzione e della redditività del prodotto (minore scarto di wafer).
- Pulizia efficiente dei wafer grazie al monitoraggio costante dei bagni di pulizia standard.
- Maggiori risparmi per punto di misurazione, rendendo i risultati più convenienti.
- Produzione più sicura grazie al monitoraggio «in tempo reale» e alla mancata esposizione degli operatori ai reagenti chimici.

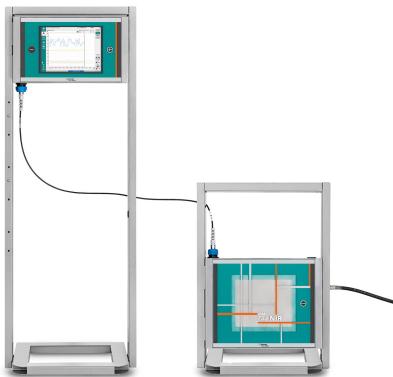


## CONTACT

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

[info@metrohm.it](mailto:info@metrohm.it)

## CONFIGURATION



### 2060 The NIR-R Analyzer

Lo strumento **2060 The NIR-R Analyzer** rappresenta la prossima generazione degli strumenti per spettroscopia di processo prodotti da Metrohm Process Analytics. Con il suo design unico e comprovato, curato in ogni minimo dettaglio, garantisce risultati precisi ogni *10 secondi*. Può essere utilizzato per l'analisi non distruttiva di liquidi e solidi direttamente nella linea di processo o in un recipiente di reazione utilizzando sonde a contatto e a fibre ottiche. È stato progettato per permettere di collegare fino a cinque (5) sonde e/o celle di flusso. Tutti e cinque i canali sono configurabili indipendentemente l'uno dall'altro con il versatile software brevettato, integrato.

In quanto parte di **2060 Platform**, **2060 The NIR-R Analyzer** ha la caratteristica unica di consentire la separazione dell'interfaccia umana (HI) e dell'armadio NIR mediante fibre ottiche. Questa configurazione remota permette di posizionare entrambi gli armadi in posti diversi all'interno dell'impianto, in base alle preferenze del cliente e alle classificazioni dell'area. Inoltre, è disponibile in altre tre versioni: **2060 The NIR Analyzer**, **2060 The NIR-Ex Analyzer** e **2060 The NIR-REx Analyzer**.