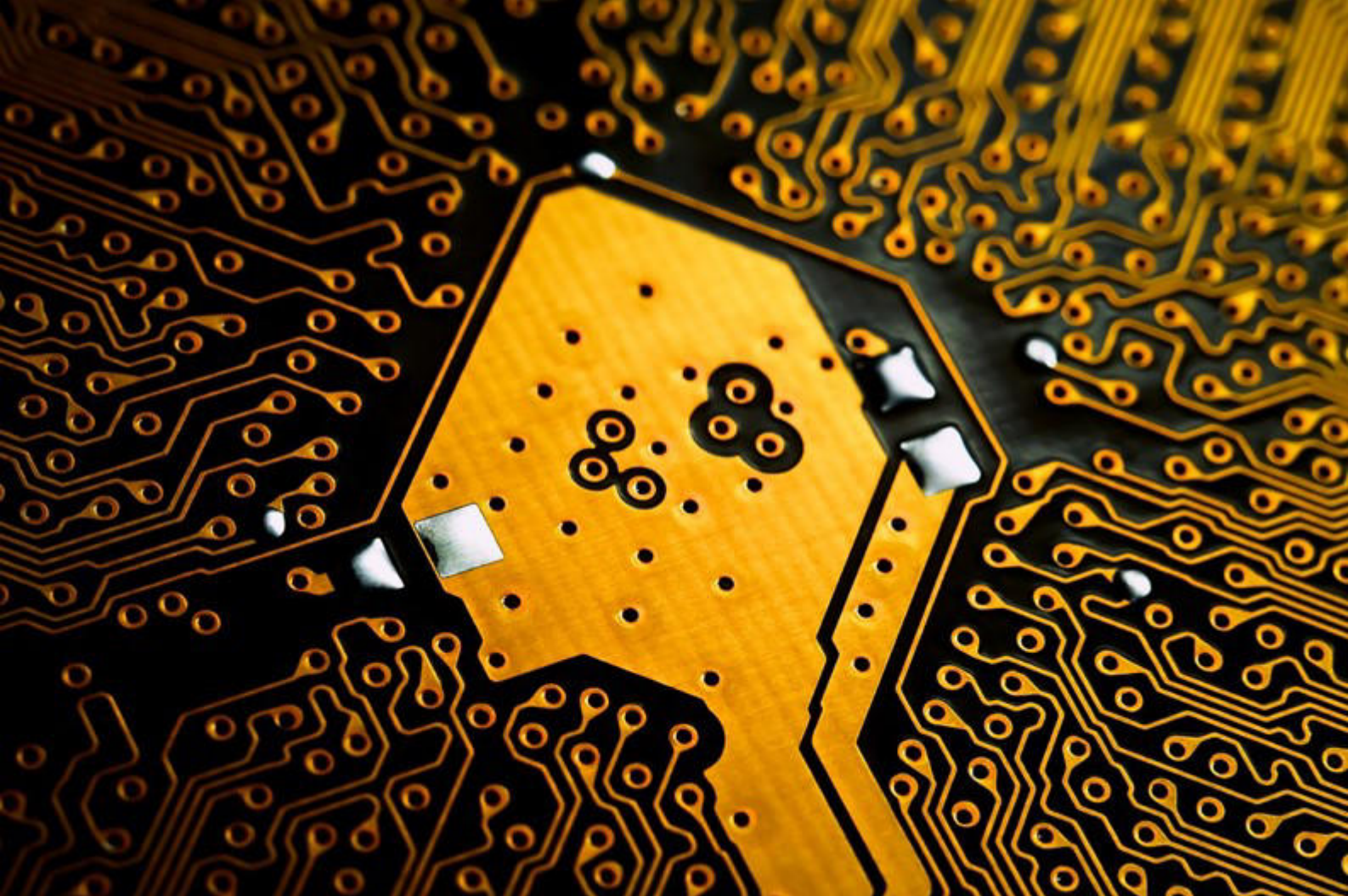




Application Note AN-PAN-1062

Giám sát trực tuyến sulfuric acid và hydrogen peroxide bằng kỹ thuật Raman

Quá trình ăn mòn trong sản xuất bán dẫn có tác dụng loại bỏ các lớp kim loại không mong muốn khỏi bề mặt tấm nền wafer bằng phương pháp hóa học. Ăn mòn là một quá trình cực kỳ quan trọng, và mỗi tấm nền wafer phải trải qua nhiều công ăn mòn trước khi hoàn tất. Để đảm bảo quá trình ăn mòn đạt hiệu quả tối ưu, các biện pháp kiểm soát chất lượng nghiêm ngặt phải được thực hiện nhằm xác định nồng độ dung dịch các acid ăn mòn trong hỗn hợp. Tùy thuộc vào tấm nền wafer và công đoạn ăn mòn, các dung dịch SPM (gồm sulfuric acid và hydrogen peroxide, còn gọi là dung dịch piranha), DSP (gồm sulfuric acid

và hydrogen peroxide loãng), hoặc DSP+ (gồm sulfuric acid, hydrogen peroxide và hydrofluoric acid loãng) thường được sử dụng làm dung dịch ăn mòn. Duy trì cân bằng chính xác nồng độ acid trong các hỗn hợp này đóng vai trò quan trọng trong việc tối ưu hóa tốc độ ăn mòn, độ chọn lọc và tính đồng đều của quá trình ăn mòn.

Ứng Dụng này trình bày phương pháp để đo trực tuyến sulfuric acid và hydrogen peroxide trong dung dịch SPM và DSP sử dụng kỹ thuật Raman trên thiết bị Phân Tích Online PTRam từ Metrohm Process Analytics.

GIỚI THIỆU

Trong công nghiệp bán dẫn, có hai loại quá trình ăn mòn được sử dụng: ăn mòn ướt và ăn mòn khô. Ăn mòn khô sử dụng các khí phản ứng (ví dụ: plasma) để loại bỏ các phần không mong muốn của vật liệu bán dẫn. Ăn mòn ướt là quá trình loại bỏ chọn lọc vật liệu từ tấm nền sử dụng dung dịch hóa chất. Các quá trình này được sử dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp như điện tử, bán dẫn và gia công kim loại.

Các quá trình ăn mòn ướt và khô được áp dụng dựa trên yêu cầu đặc thù của thiết bị đang được sản xuất. Tuy nhiên, trong sản xuất bán dẫn, quá trình ăn mòn ướt được sử dụng phổ biến hơn quá trình ăn mòn khô, đặc biệt khi loại bỏ lượng lớn vật liệu wafer và dễ thao tác [1].

Phụ thuộc vào loại vật liệu hoặc lớp vật liệu muốn loại bỏ và kết quả mong muốn, nhiều loại bể hóa chất khác nhau được sử dụng trong quá trình ăn mòn ướt của sản xuất bán dẫn. Hỗn hợp sulfuric acid và hydrogen peroxide, còn gọi là dung dịch piranha (SPM), và hỗn hợp sulfuric acid - hydrogen peroxide loãng (DSP) thường được sử dụng để sản xuất tấm nền silicon [2].

Quá trình ăn mòn ướt hiệu quả chỉ khi nồng độ các thành phần trong bể được kiểm soát nghiêm ngặt. Định lượng nồng độ các acid trong bể ăn mòn đóng vai trò quan trọng chi phối đến hiệu quả của quá trình ăn mòn.

Cả SPM và DSP đều là những dung dịch độc hại tiềm ẩn nguy hiểm và phải được thao tác cẩn thận. Khi làm việc với các hóa chất này, cần trang bị bảo hộ cá nhân phù hợp (PPE), và tất cả chất thải phải được xử lý theo quy định địa phương. Điều này đòi hỏi phân tích trực tuyến để giảm thiểu tiếp xúc trực tiếp càng nhiều càng tốt và hạn chế tai nạn.

Bên cạnh những nguy hiểm đã đề cập, việc lấy mẫu thủ công từ các bể ăn mòn thiếu chuyên nghiệp vì hạn chế về thời gian, khả năng sai số và gián đoạn sản xuất. Lấy mẫu thủ công không đúng độ sâu và vị trí, độ đồng nhất, có khả năng cung cấp dữ liệu không chính xác về trạng thái thực tế của bể. Để kiểm soát quá trình theo thời gian thực, giảm gián đoạn vận hành, tăng cường an toàn và thu nhận dữ liệu chính xác, đại diện hơn, cần một giải pháp hoàn chỉnh hơn.

Phương pháp an toàn, hiệu quả và nhanh hơn nhằm giám sát nhiều thông số đồng thời trong các bể acid là phân tích online không sử dụng thuốc thử với kỹ thuật quang phổ Raman. Thiết bị Phân Tích Online PTRam từ Metrohm Process Analytics (**Hình 1**) là giải pháp lý tưởng cho tình huống đầy thách thức này. Thiết bị phân tích Raman này cho phép so sánh dữ liệu quang phổ «theo thời gian thực» từ quá trình với phương pháp tham chiếu (ví dụ: chuẩn độ, sắc ký ion) để tạo ra đường hiệu chuẩn đơn giản cho tất cả các thành phần trong bồn ăn mòn.



Hình 1. Thiết bị PTRam Analyzer from Metrohm Process Analytics.

Không gian để lắp đặt hệ thống phân tích trong khu vực wet bench là rất hạn chế (**Hình 2a**). Do đó, thiết bị PTRam là giải pháp lý tưởng cho không gian hạn chế nhờ có kích thước nhỏ gọn. Nhờ phần mềm IMPACT được tích hợp sẵn và các giao thức truyền thông công

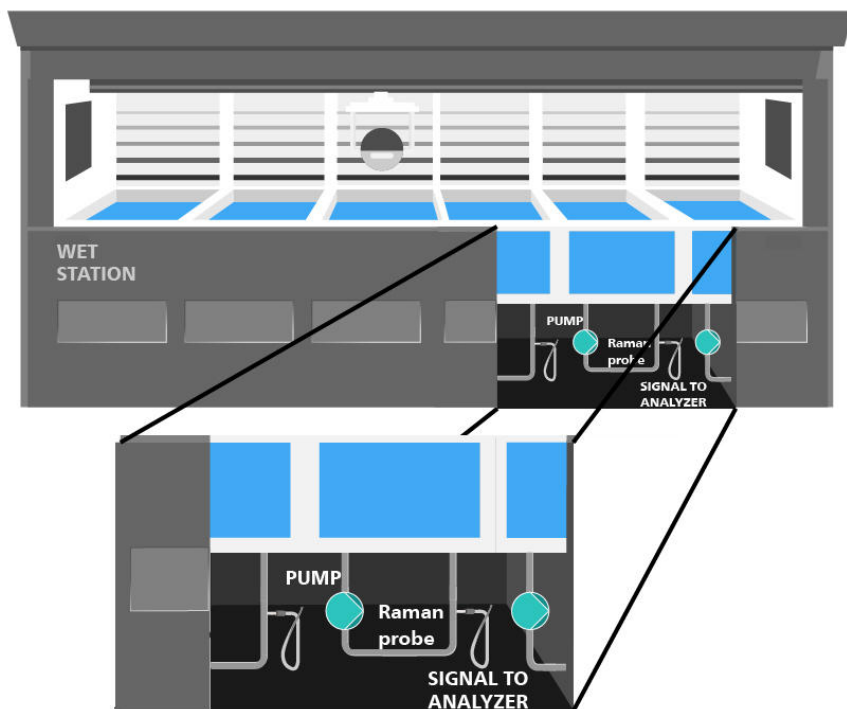
nh nghiệp đa dạng, kết quả được truyền cùng định dạng đến bất kỳ Hệ thống Điều khiển Phân tán (DCS), Bộ Điều khiển Logic Lập trình (PLC) hoặc Hệ thống Giám sát và Thu thập Dữ liệu (SCADA) để thực hiện các tác vụ tiếp theo (ví dụ: điều chỉnh liều lượng hóa chất).

ỨNG DỤNG

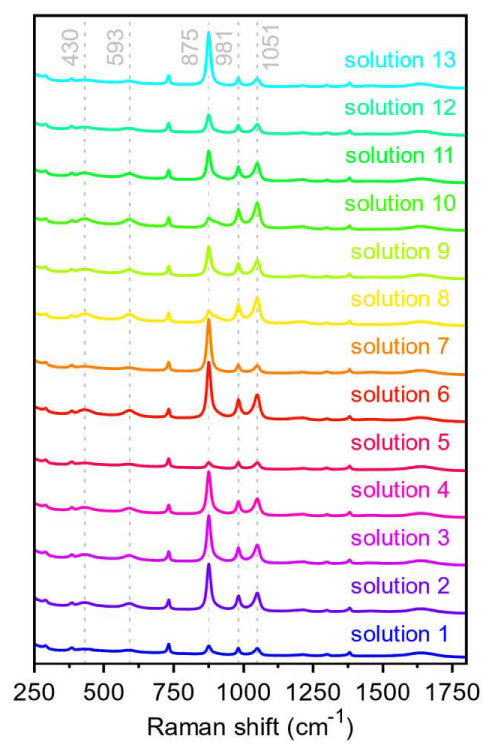
Ống Perfluoroalkoxy (PFA) là lựa chọn phổ biến sử dụng trong môi trường có tính ăn mòn cao nhờ tính năng kháng hóa chất, rất hữu dụng cho ứng dụng này. Hơn nữa, kỹ thuật quang phổ Raman cho phép đo

trong môi trường trong suốt và bán trong suốt. Ứng dụng này tận dụng tối đa đặc tính này bằng cách đo mẫu thông qua ống PFA (**Hình 2b**).

a)



b)



Hình 2. a) Hình minh họa vị trí để kết nối đầu dò Raman trên đường ống trong quá trình ăn mòn wafer và b) phổ Raman thu thập được trong quá trình đo.

Bảng 1. Các thông số và kết quả dùng để phát triển phương pháp định lượng cho sulfuric acid và hydrogen peroxide bằng kỹ thuật quang phổ Raman.

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

Việc sử dụng kỹ thuật quang phổ Raman, cụ thể là thiết bị Phân Tích Online PTRam từ Metrohm Process Analytics, mang đến một phương pháp hiệu quả và đáng tin cậy để giám sát online hàm lượng sulfuric acid và hydrogen peroxide trong dung dịch ăn mòn như SPM và DSP. Kỹ thuật phân tích online này cho phép đo nhiều thông số đồng thời theo thời gian thực, mang đến khả năng kiểm soát chính xác nồng độ thành phần trong các bể acid. Với khả năng so sánh dữ liệu phổ với kết quả từ các phương pháp

tham chiếu, kỹ thuật quang phổ Raman trở thành công cụ thiết yếu đảm bảo an toàn môi trường sản xuất với phép đo không tiếp xúc hóa chất. Bên cạnh đó, việc sử dụng kỹ thuật quang phổ Raman để giám sát thành phần bể ăn mòn giúp nâng cao hiệu quả làm sạch tấm nền wafer và tăng năng suất sản phẩm, độ đồng đều, tiến độ sản xuất và lợi nhuận chung thông qua việc giảm các hao phí và duy trì ổn định quá trình ăn mòn.

TÀI LIỆU LIÊN QUAN

[8.000.5421 PTRam Analyzer - Monitor and optimize your process with Metrohm Process Raman Analyzers](#)

[AN-PAN-1055 Monitoring quality parameters in standard cleaning baths](#) [AN-NIR-090 Quality Control of Mixed Phosphoric, Sulfuric, Nitric, and Hydrofluoric Acids](#)

[AN-NIR-090 Quality Control of Mixed Phosphoric, Sulfuric, Nitric, and Hydrofluoric Acids](#)

[WP-067 Quality control of semiconductor acid baths as per ASTM E1655 – Time- and cost-efficient with NIRS](#)

LỢI ÍCH CỦA QUANG PHỔ RAMAN TRONG QUY TRÌNH

- Sản xuất an toàn hơn nhờ giám sát theo thời gian thực và không làm nhân viên tiếp xúc với các hóa chất (ví dụ: H_2SO_4).

- Làm sạch wafer hiệu quả nhờ việc giám sát liên tục các bể xử lý.
- Tăng năng suất sản phẩm, tính tái lập, tốc độ sản xuất và lợi nhuận (giảm lượng wafer bị loại bỏ).



TÀI

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

CÔNG TY TNHH METROHM
VIỆT NAM

Tòa nhà Park IX, số 08
Đường Phan Đình Giót,
Phường Tân Sơn Hòa
null Thành phố Hồ Chí Minh

info@metrohm.vn

CẤU HÌNH



PTRam Analyzer

The **PTRam Analyzer** is a process development 785 nm Raman analyzer designed for product and process development use in labs and pilot plants. It is a high performance, precise, robust, and reliable Raman system featuring self-calibration and automated performance validation to ensure validity of every measurement.

This single-sample channel system includes a lab fiber optic probe with an user-replaceable shaft. The PTRam is 19" rack-mountable. The PTRam operates with Vision software and it can be connected with a 2060 Human Interface.