

# Información General sobre Materiales, Seguridad y Equipos para la Nanotecnología

**ESC 211**

*Traducción: Prof. Amilcar A. Rincón Charris - Inter American University of Puerto Rico - Bayamon Campus y  
Prof. Rogerio Furlan – University of Puerto Rico at Humacao*

© 2013 The Pennsylvania State University

# **Unidad 4**

## **Cuidados de Procesamiento General, Contaminación y Daños**

### **Conferencia 1**

## **Cuidados de Procesamiento General, Contaminación y Daños**

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

# Introducción

- Procesado, equipo de procesamiento, facilidades de procesamiento (e.g., cuartos limpios), y el personal que desempeña procesos pueden causar contaminación, daños, o ambos a productos en escala micro y nano.
- Debido a que este curso se centra en el procesado, se debe primero atender estas preocupaciones generales.

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

# ¿Qué es Contaminación?

- Contaminación es un término general usado para describir material no deseado que afecta negativamente la fabricación o síntesis de un nanoproducto.
- Un nanoproducto tiene al menos una dimensión en la escala nanométrica.
- La escala definirá el efecto del contaminante a este nivel.
- Contaminación afecta tres áreas principales:
  - Rendimiento de producción
  - Desempeño
  - Confiabilidad

# Rendimiento de producción

- Procesar en un ambiente contaminado puede causar varios problemas, incluyendo: un cambio en las dimensiones y una alteración en las propiedades de los materiales.
- Hay varios procesos de control de calidad para minimizar problemas de contaminación.
- La contaminación hace que menos nanoproductos completen el procesamiento y aumenta los costos de producción.

# Desempeño

- Zonas de contaminación pequeñas pueden escaparse de los procesos de control de calidad
- Materiales aparentemente limpios pueden contener contaminantes no detectados que pueden afectar el desempeño de un producto



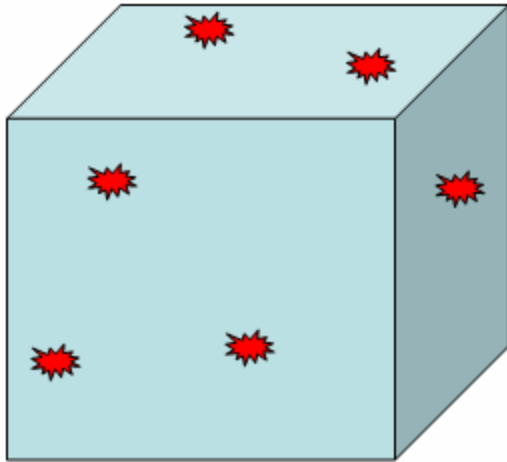
# Confiabilidad

- El problema más serio de contaminación es la falla de un producto.
- Falla es la principal preocupación de industrias médicas, espaciales y de defensa.
- La confiabilidad puede ser un problema mayor en el mercado consumidor. Por ejemplo, un celular que no sea confiable puede causar que el consumidor cancele su contrato de servicios.
- Pueden haber implicaciones financieras si hay problemas de confiabilidad.

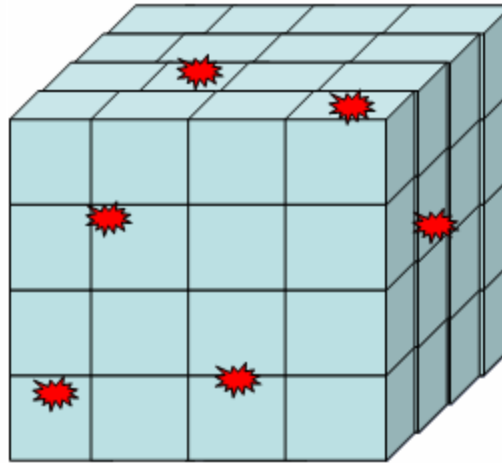
# Impacto de la Contaminación en el Rendimiento de Producción

- El impacto de la contaminación es una función del tamaño del nanoproducto y el tamaño, tipo y concentración del contaminante.

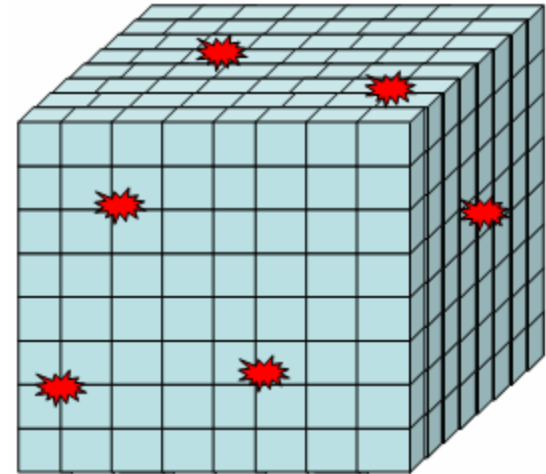
# Efecto del Tamaño del Defecto versus Tamaño del Nanoproducto



# de Productos  
Defectuosos= 1



# de Productos  
Defectuosos = 8



# de Productos  
Defectuosos = 20

Public Domain: Image Generated  
by CNEU Staff for free use

$$\text{Rendimiento} = \frac{64-8}{64} \times 100 = 87.5\%$$

$$\text{Rendimiento} = \frac{256-20}{256} \times 100 = 92.19\%$$

En este ejemplo, se mantuvo constante el tamaño del defecto y se cambió el tamaño del nanoproducto.

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

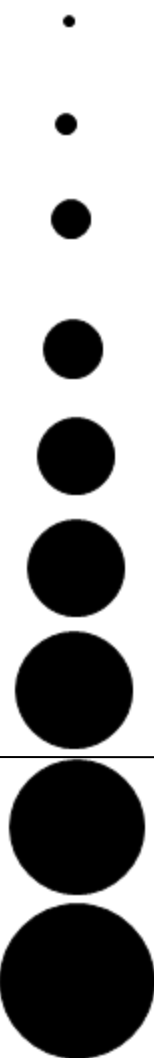
# Tipos of Contaminación

- Para análisis se divide la contaminación en las siguientes categorías:
  - Partículas
  - Iones
  - Átomos
  - Moléculas
- Estos contaminantes pueden incrementar cuando se realiza fabricación en la nano escala.

# Partículas

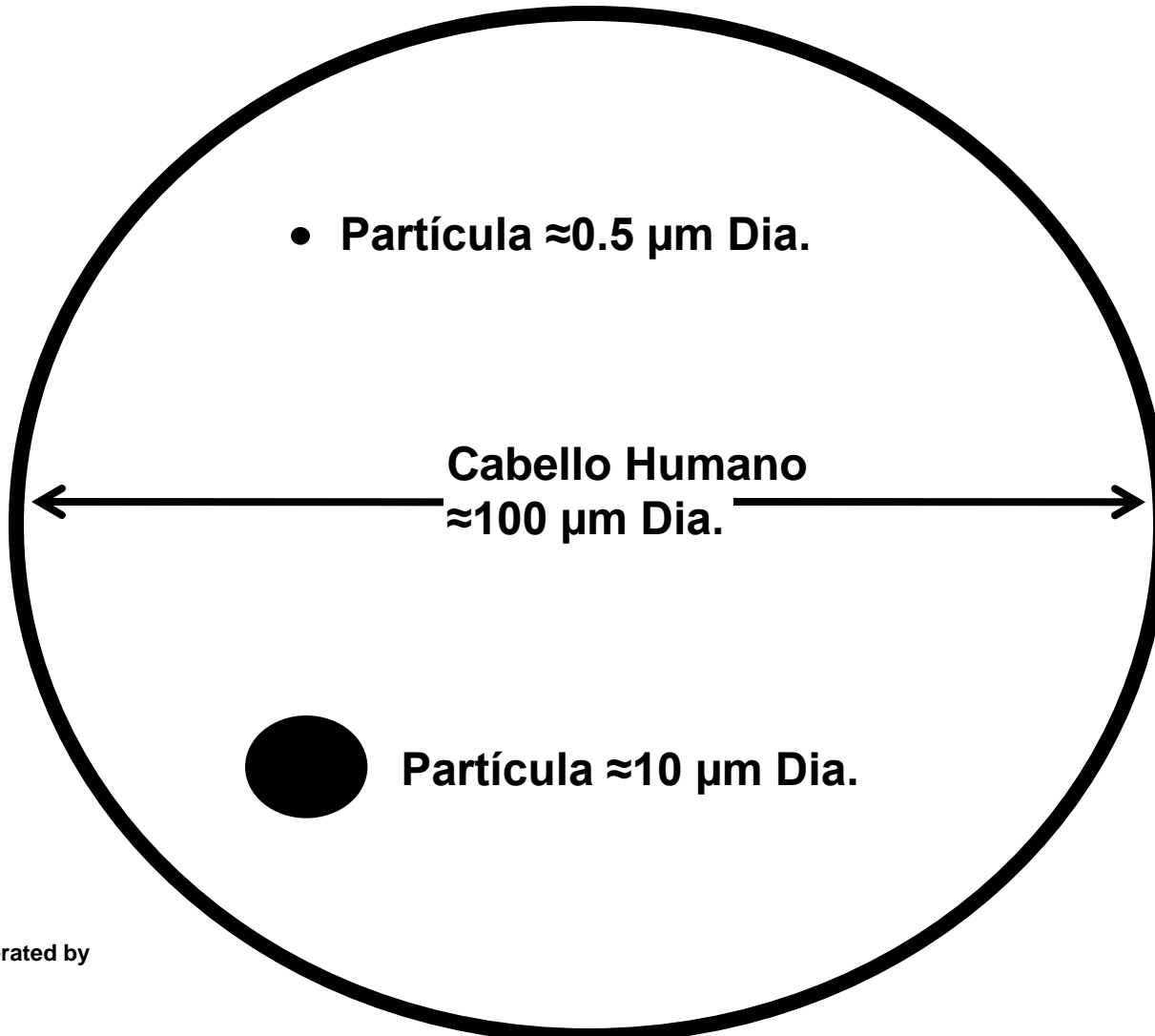
- Son objetos pequeños que pueden adherirse a materiales y es la forma más común de contaminación.
- Partículas en suspensión en el aire, como perfume, son una clase especial de partículas conocidas como *aerosoles*.
- Las partículas poseen una variación amplia de tamaños.

# Tamaño Relativo de Partículas

	<b>Moléculas de Gas</b>	<b>0.1 - 1 nm</b>
	<b>Virus</b>	<b>2 – 100 nm</b>
	<b>Humo de Tabaco</b>	<b>10 – 300 nm</b>
	<b>Bacterias</b>	<b>0.2 – 10 <math>\mu\text{m}</math></b>
	<b>Neblina</b>	<b>1 – 50 <math>\mu\text{m}</math></b>
	<b>Góbulo Rojo (adulto)</b>	<b>7.5 <math>\mu\text{m}</math></b>
	<b>Polvo de Harina, polen</b>	<b>5 – 50 <math>\mu\text{m}</math></b>
	<hr/>	
	<b>Cabello Humano</b>	<b>50 – 120 <math>\mu\text{m}</math></b>
	<b>Arena de Playa</b>	<b>100 <math>\mu\text{m}</math> and up</b>

Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

# Tamaño Relativo de Partículas





# Iones

- Contaminación Móvil Iónica (CMI) puede contribuir a corrosión y alterar características eléctricas, cambiar el desempeño y factores de confiabilidad.
- CMI comunes son el Grupo I de iones de la tabla periódica.

# Contaminación Móvil Iónica

- Átomos en forma iónica
- Sólo una pequeña concentración de CMI,  $10^{10}$  átomos/cm<sup>2</sup> o menos, son necesarios para causar problemas.
  - Para referencia, átomos superficiales tienen una densidad de cerca de  $10^{14}$  átomos/cm<sup>2</sup>.
    - Luego,  $10^{10}$  átomos/cm<sup>2</sup> es sólo 1 contaminante por 10,000 átomos.
- Como su nombre lo implica, CMI tienen gran movilidad
  - CMIs pueden moverse a través de un nanoproducto electrónico aún luego de haber pasado por pruebas eléctricas y luego de ser enviado, causando fallas durante su operación.
- Materiales del Grupo I como sodio, potasio y litio son muy comunes como CMIs.

# Impurezas Metálicas Típicas que pueden Contaminar Algunos Nanoproductos, pero son Esenciales en Sistemas Biológicos

- Metales Pesados
  - Hierro (Fe)
  - Cobre (Cu)
  - Aluminio (Al)
  - Cromo (Cr)
  - Tungsteno (W)
  - Titanio (Ti)
- Metales Alcalinos (encontrados en el Grupo IA, muy reactivos)
  - Sodio (Na)
  - Potasio (K)
  - Litio (Li)

# Contaminación Atómica, Molecular, de Película Delgada, y Residual

- Puede provenir de químicos, incluyendo agua DI (deionizada).
- Puede provenir de reacciones químicas.
- Puede provenir del ambiente.
- Puede provenir de humanos.

# Moléculas Orgánicas

- Orgánico se refiere a cualquier compuesto que contenga carbono.
- Contaminantes orgánicos incluyen moléculas, películas delgadas y residuos que quedan del procesamiento o por exposición.
- Contaminantes orgánicos típicos incluyen bacterias, residuos de procesamiento, lubricantes, vapores, detergentes y solventes.
- Bacteria, por ejemplo, crece en sistemas de aguas y en superficies que no se limpian de forma regular.
  - Una vez presentes en la fabricación y síntesis, bacterias pueden actuar como contaminación por particulados o pueden contribuir a concentración de iones orgánicos y metálicos.

# Inorgánicos

- Inorgánicos se refiere a cualquier compuesto que no contenga carbono.
- Contaminantes inorgánicos incluyen átomos, moléculas, películas delgadas y residuos dejados por el procesamiento.
- Procesamiento basado en plasma, por ejemplo, puede dejar contaminantes de las paredes de la cámara y de las interacciones entre el sustrato y el plasma.

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

# Fuentes de Contaminación

- Literalmente, todo lo que entra en contacto con un producto durante la manufactura es una fuente potencial de contaminación.
- Fuentes principales de contaminación:
  - Aire
  - Agua de procesamiento
  - Facilidades de producción
  - Químicos del procesamiento
  - Personal del cuarto limpio
  - Gases del procesamiento



# Aire

- Aire, debido a la alta concentración de particulados y aerosoles, debe ser tratado antes de entrar a un cuarto limpio o ser usado en un ambiente controlado como en una campana extractora de vapores químicos.
- Los niveles de limpieza del aire en cuartos limpios y campanas son identificados por los diámetros de los particulados y la densidad el el aire.
- La calidad del aire se identifica por un número de clase (**class number**), esto es definido como el número of partículas de  $0.5\mu\text{m}$  en diámetro o mayores en un pie cúbico de aire.

# Tamaño de Partículas y Límites de Densidad en el Ambiente de Aire Limpio

(Partículas por pie cúbico de tamaño igual o mayor al tamaño de partícula mostrado)

**Fed. Std. 209D**

**Tamaños de Partículas**

	<b>0.1 Micras</b>	<b>0.2 Micras</b>	<b>0.3 Micras</b>	<b>0.5 Micras</b>	<b>5.0 Micras</b>
<b>Clase 1</b>	● 35 Part.	● 8 Part.	● 3 Part.	● 1 Part.	NA
<b>Clase 10</b>	● 350	● 75	● 30	● 10	NA
<b>Clase 100</b>	NA	● 750	● 300	● 100	NA
<b>Clase 1,000</b>	NA	NA	NA	● 1,000	● 7
<b>Clase 10,000</b>	NA	NA	NA	● 10,000	● 70
<b>Clase 100,000</b>	NA	NA	NA	● 100,000	● 700

**(Rural Area=2,000,000)**  
**(City/Industrial = 5,000,000)**

# Aire

- Estrategias de aire limpio para nanofabricación y síntesis:
  - Estaciones de Trabajo Limpio
  - Diseños de Túneles/Bahías
  - Cuartos Limpios Totales
  - Mini-ambientes

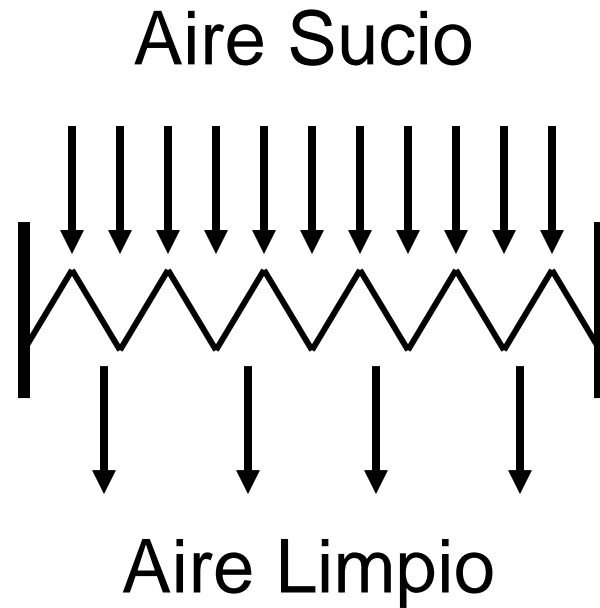
# Estaciones de Trabajo Limpio

- Una aproximación en la nanofabricación y síntesis es crear estaciones de trabajo individual como campanas químicas con filtros de aire y materiales que no suelten particulados.
- Un cuarto amplio con estaciones de trabajo (o campanas extractoras) organizado en filas, de forma tal que los productos bajo fabricación puedan moverse a cada estación sin entrar en contacto con aire sucio.

# Estaciones de Trabajo Limpio

- Los filtros en las campanas limpias son conocidos como filtros HEPA (High Efficiency Particle Attenuation, Atenuación de Partículas de Alta Eficiencia).
- Los filtros HEPA consisten de grandes áreas de fibras porosas dobladas en un contenedor con forma de un acordeón.
- Los filtros HEPA permiten el paso a baja velocidad (90-100 ft/min) de un gran volumen de aire con una eficiencia de filtrado del 99.99%.

# Diseño del Filtro HEPA

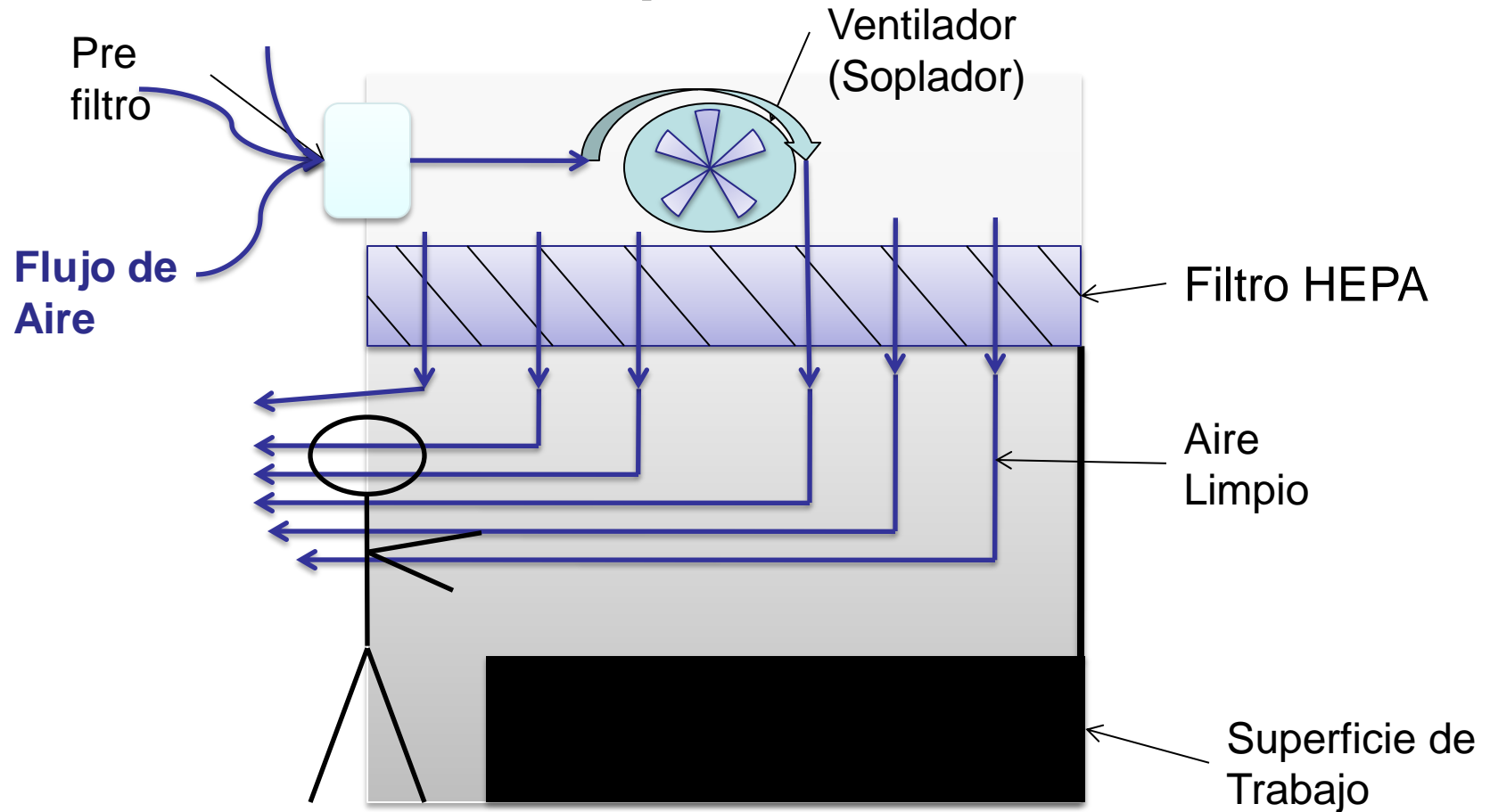


Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

# Estaciones de Trabajo Limpio

- Una campana limpia típicamente tiene un filtro HEPA montado en la parte superior.
- Aire “sucio” es empujado a través del filtro y sale en un flujo laminar
- Un escudo dirige el aire saliente sobre el area de trabajo dentro de la campana.
- Estos tipos de campana son conocidos como campanas de flujo vertical laminar (FLV).

# Sección Transversal de la Campana FLV



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use



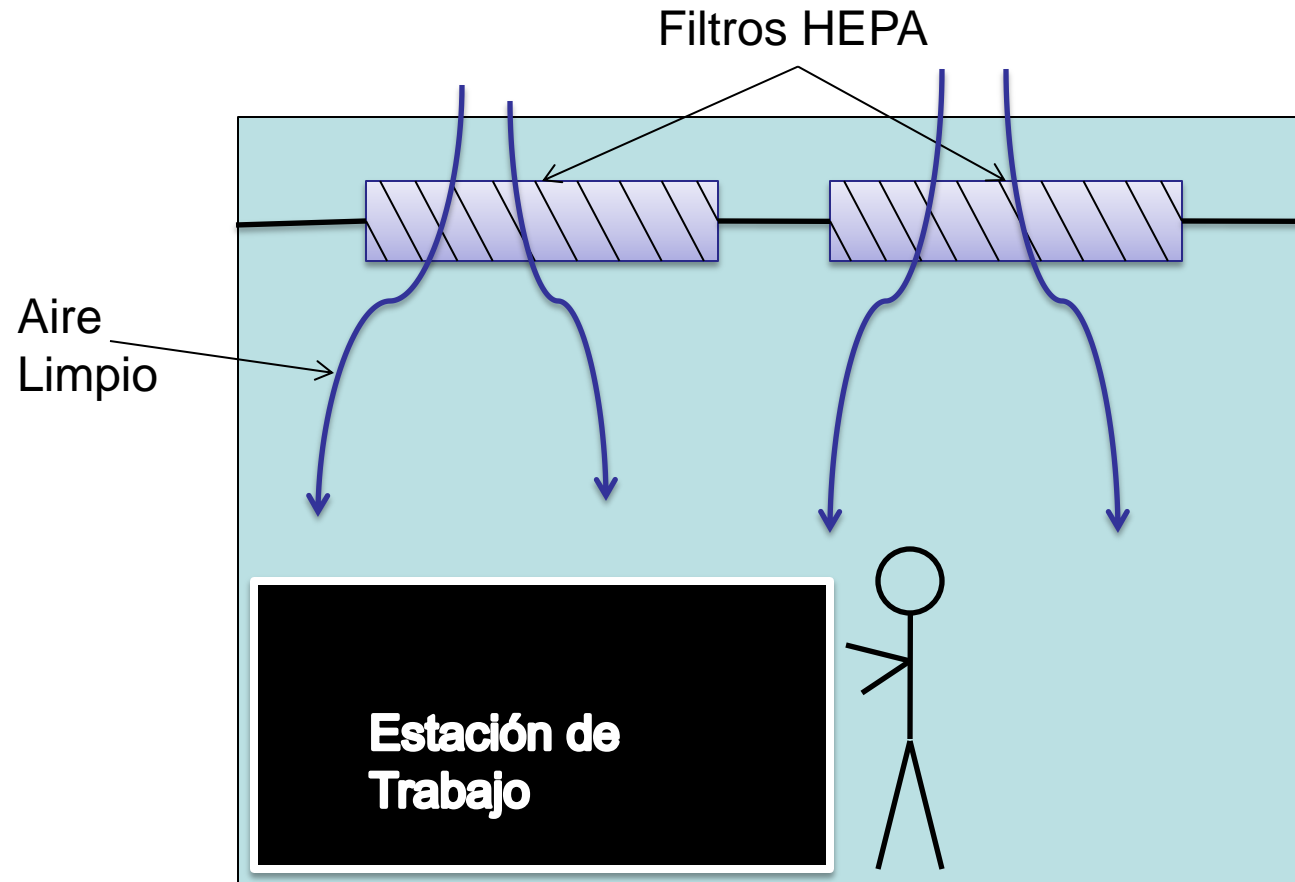
# Concepto de Túnel/Bahía

- Para control más exigente de particulados las campanas limpias son las menos populares debido al potencial de contaminación inducida por el personal.
- Este problema de contaminación puede ser resuelto al dividir el área de fabricación/síntesis en túneles o bahías separadas.

# Concepto de Túnel/Bahía

- En este diseño, aire limpio entra desde arriba a través de los filtros HEPA contruidos en el techo.
- Los materiales son menos vulnerables a contaminación generada por el personal debido a que hay menos operadores en el área cercana.
- Una desventaja, es que los diseños de túnel/bahía son más costosos de construir que las campanas y menos versátiles que los cuartos limpios cuando se necesitan hacer cambios de procesamiento.

# Diseño de Túnel/Bahía

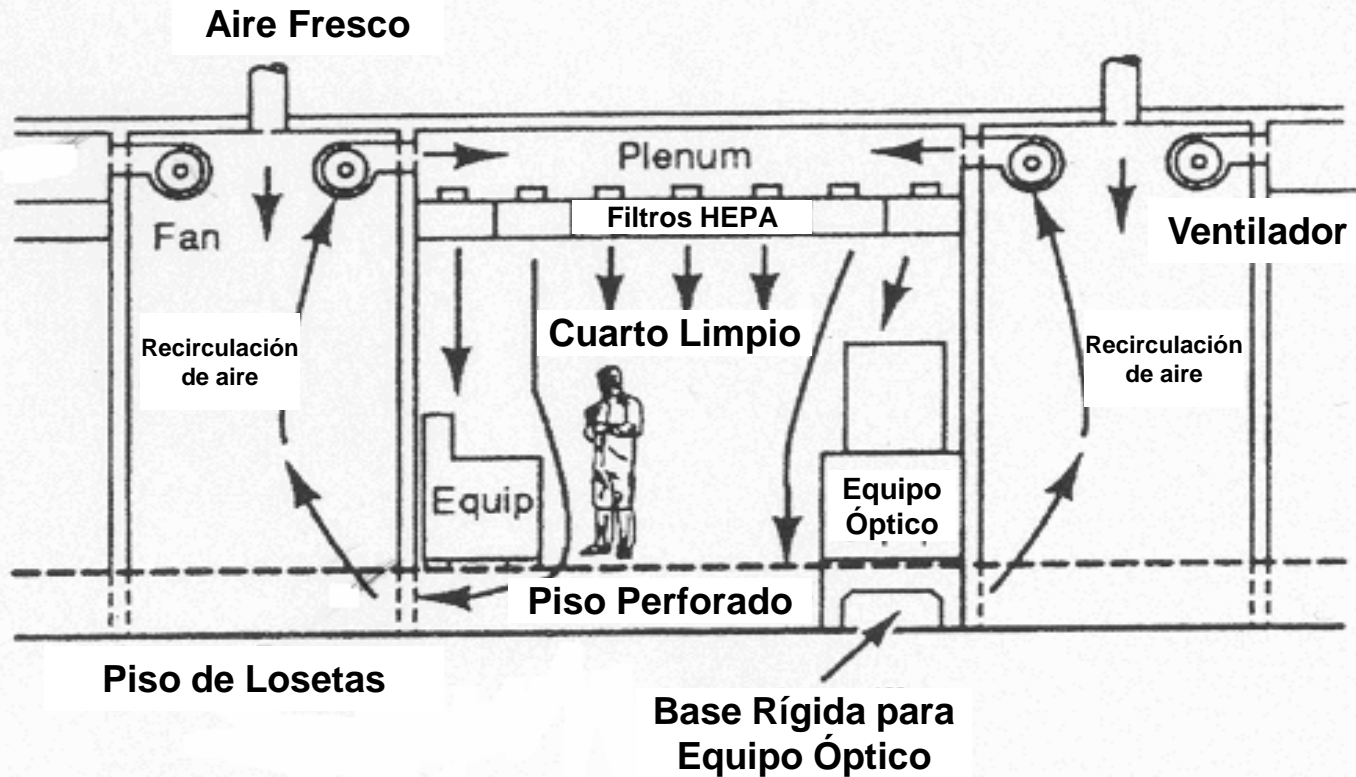


Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

# Estrategía del Cuarto Limpio Total

- Esta estrategia emplea un area abierta de fabricación/síntesis.
- Filtrado de aire se logra a través de filtros HEPA en el techo con ductos de retorno en el piso para generar un flujo continuo de aire.
- El flujo continuo de aire limpio permite una recuperación rápida, es decir la cantidad de tiempo que le toma a los filtros retornar el aire del área de trabajo a condiciones aceptables de operación después de una perturbación.
- Una facilidad de clase 1 cambia el aire cada 6 segundos!

# Cuarto Limpio Total



Sección transversal del flujo laminar de un cuarto limpio (Courtesy of Semiconductor International.)

Van Aznt, Peter. *Microchip Fabrication 4<sup>th</sup> Edition*. McGraw Hill. New York. 2007

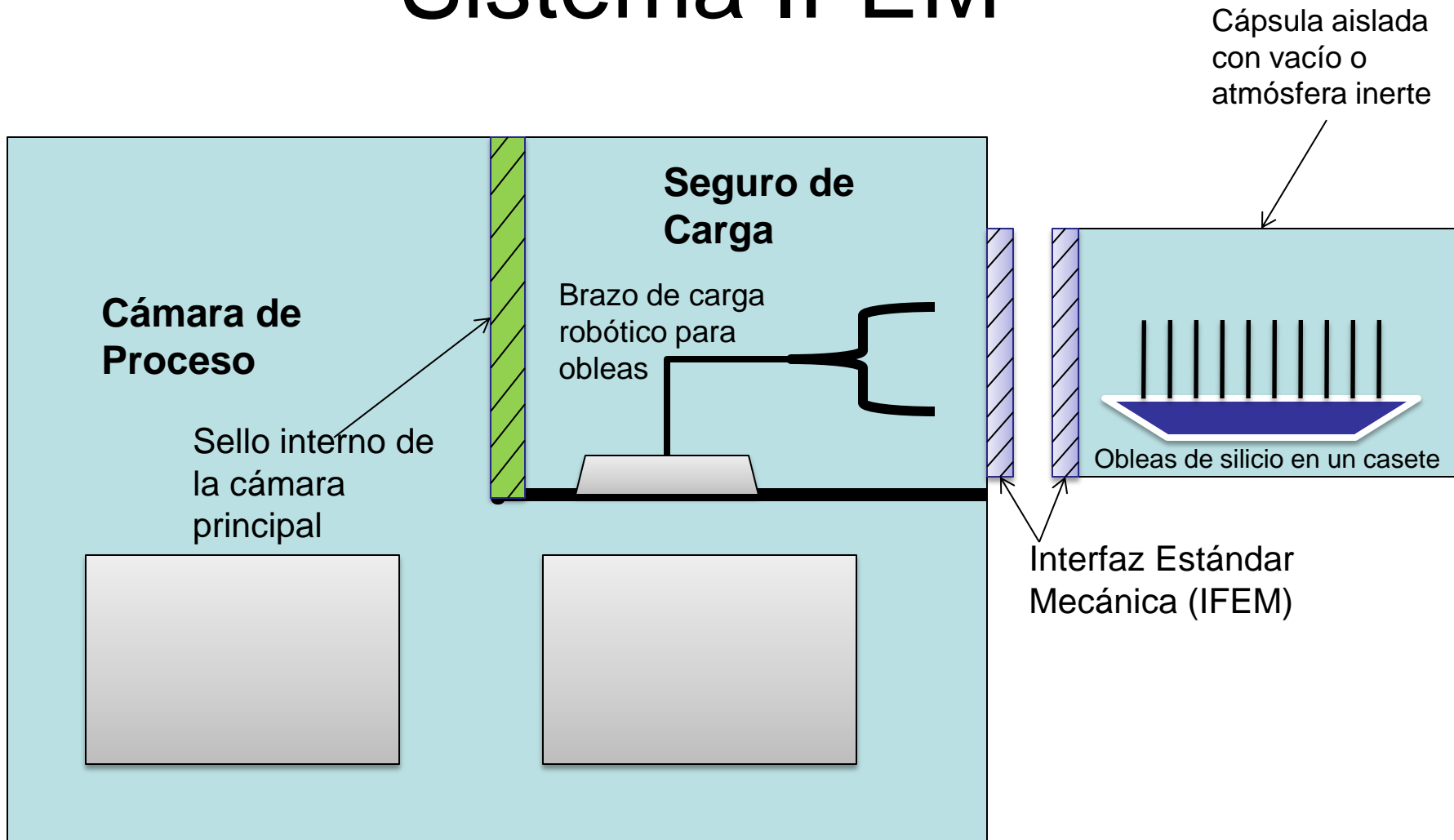
# Mini-ambientes

- El continuo incremento en costos de los cuartos limpios con limitado retorno de efectividad ha resultado en otro concepto de aislar materiales en ambientes tan pequeños como sean posible.
- El problema de cómo encadenar un número de mini-ambientes, de tal manera que un producto nunca se expone al aire de la habitación se resuelve mediante el transporte de las muestras en un ambiente limpio.
- Un ejemplo de la aplicación industrial de este enfoque es la Interfaz Estándar Mecánica (IFEM) de Hewlett-Packard's

# Sistema IFEM

- Sistemas IFEM tienen tres partes principales:
  - La cápsula, o caja, para transportación de materiales.
  - El mini-ambiente aislado en la siguiente estación de proceso.
  - Un mecanismo para extraer y descargar materiales en cada estación de procesamiento sucesiva.

# Sistema IFEM



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use



# Sistema IFEM

- IFEMs tienen la ventaja de:
  - Mejor control de temperatura y humedad.
  - Reducen las pérdidas de producción debidas a contaminación.
- Sin embargo, las cápsulas pueden ser demasiado pesadas y costosas.
- Robots pueden ser usados para manejar cajas de IFEM, lo que incrementa los costos y la complejidad.

# Facilidad de Producción

- Una facilidad de producción es de suma importancia para las industrias de producción.
- La contaminación puede ocurrir en cualquier etapa de la fabricación/síntesis.
- Seguimientos estrictos al nivel de contaminación y de protocolos de procedimiento se requieren a menudo para asegurar un ambiente ultra limpio.

# El Cuarto Limpio Moderno

- El diseño del cuarto limpio tradicional sigue el diseño de un salón de baile, donde los túneles de procesos individuales se abren a un pasillo central.
- Cada cuarto limpio es un compromiso entre la limpieza y el costo, pero todos se construyen a partir de un diseño primario.
  - Un cuarto sellado que se le suministra aire limpio.
  - Materiales de construcción que son no contaminantes.
  - Sistemas que previenen la contaminación accidental.
  - Control de vibraciones, para equipos sensibles.

# Elementos del Cuarto Limpio

**Los cuartos limpios utilizan una serie de técnicas para mantener alejada la contaminación y evitar efectos adversos en los procesos de fabrication/síntesis:**

- Alfombras adhesivas
- Control de Estática
- Área de uso de batas
- Áreas de paso de doble puerta
- Aire a presión
- Limpiadores de zapatos
- Duchas de aire
- Guantes de limpieza
- Bahías de servicio

# Personal de Cuarto Limpio

- Las personas son una de las mayores fuentes de contaminación en el cuarto limpio.
- Un operador de cuarto limpio, incluso después de bañarse, puede generar entre 100,000 y 1,000,000 partículas por minuto – este número aumenta cuando una persona está en movimiento.
  - Caminando a dos millas por hora, una persona libera hasta 5 millones de partículas por minuto!



## CONTAMINACIÓN HUMANA

- **HABLANDO NORMAL (saliva) – 2 a 3 pies**
- **TOSER (saliva y tejido pulmonar) – 4 a 6 pies**
- **ESTORNUDAR – 10 a 15 pies @ 200 MPH, emite 1,400,000 partículas**

# Personal de Cuarto Limpio

- Partículas que pueden ser generadas por el personal pueden provenir de:
  - Tejidos inertes de cabellos y piel
  - Productos para el cabello
  - Productos cosméticos
  - Vello o cabellos corporales
  - Artículos de ropa
  - Partículas variadas de la respiración

# **CONTAMINACIÓN HUMANA**

## **PARTICULADOS DE SALIVA CONTIENEN**

**Potasio  
Cloro  
Fosfato  
Magnesio  
Sodio (Trazas)**

## **CASPA CONTIENE**

**Calcio  
Cloro  
Carbono  
Nitrogeno**

## **SUDOR/TRANSPIRACIÓN CONTIENE**

**Sodio  
Potasio  
Cloro  
Sulfuro  
Aluminio  
Carbono  
Nitrógeno**

## **COSMETICOS CONTIENEN**

**Hierro  
Aluminio  
Carbono  
Titanio  
Magnesio  
Potasio  
Sulfuro  
Calcio**

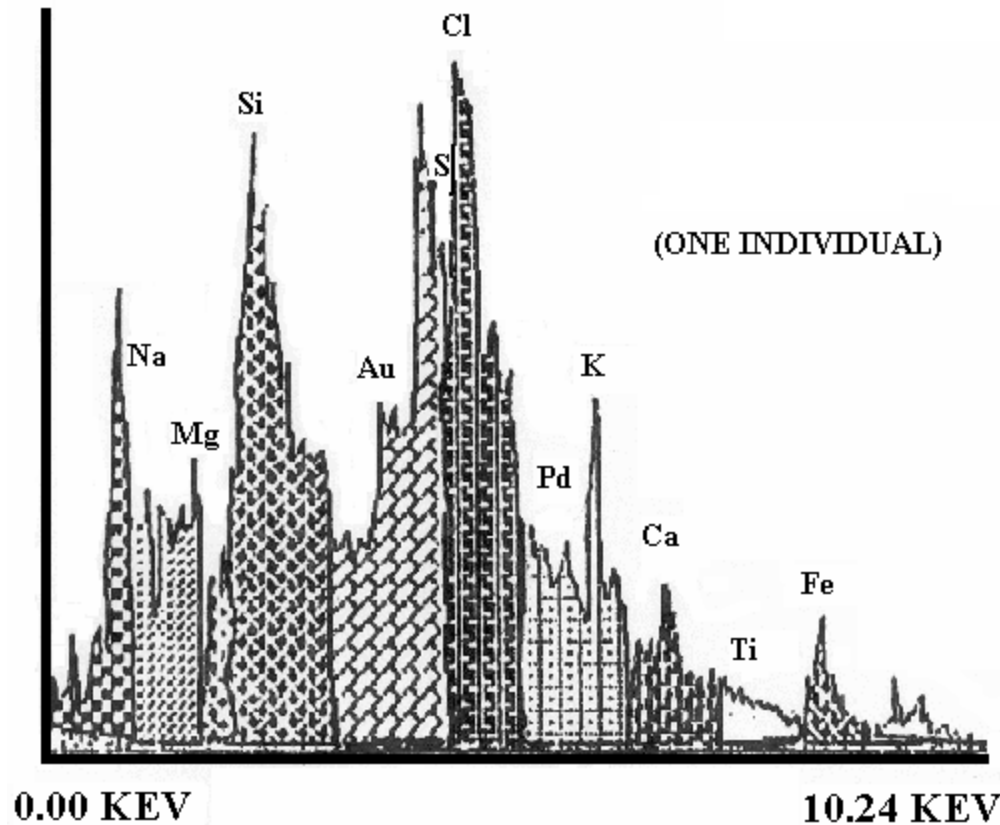
## **HUELLAS DACTILARES CONTIENEN**

**Sodio  
Potasio  
Cloro  
Fosforo**



# Análisis de Partículas Cosméticas

Análisis de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX)  
en un Microscopio de Barrido Electrónico (SEM)



# Personal de Cuarto Limpio

- Las personas deben estar aisladas, tanto como sea posible, del contacto directo con los nano materiales.
- Dependiendo de la situación, el personal debe estar protegido por vestimenta especial para cuartos limpios (traje blanco, “vestido de conejo” o “bunny suit”), que consiste de gorro, máscara facial, traje entero (overol), botas y guantes.

# Vestimenta para Salón Limpio

- Salones limpios modernos están diseñados para tener:
  - Contención total de aerosoles y partículas generados por el cuerpo.
  - Cero liberación de partículas del sistema de la ropa.
  - Cero acumulación de carga eléctrica por descarga electrostática (ESD).
  - Ninguna liberación de residuos químicos o biológicos.



Public Domain: Image Generated by  
CNEU Staff for free use

# Protocolo para Vestirse

---

## "SUITING UP"

**USE SHOE CLEANER BEFORE ENTERING GOWNING AREAS**

**NO PENCILS, ORDINARY PAPER, PERSONAL ITEMS**

**NO FUZZY SWEATERS, FUR, EXCESSIVE JEWELRY**

**NO COSMETICS, PERFUMES**

**NO CONTACT LENSES**

**NO EXTERNAL MEDICATIONS**

**NO CHEWING GUM, FOOD, DRINK, TOBACCO PRODUCT**

**NO DIRTY OR TORN GOWNS OR GOWNS NEEDING REPAIR**

**FOLLOW FAB RULES FOR GOWNING ORDER; NORMALY:**

- 1) BOUFFANT HEAD COVER, SHOE COVER (OUTSIDE MAIN GOWNING AREA)
- 2) GLOVES (EITHER OUTSIDE MAIN GOWNING AREA OR JUST INSIDE)
- 3) HOOD WITH BUILT-IN FACE MASK OR FULL COVERAGE HOOD
- 4) BOOTS
- 5) CLEANROOM COVERALLS
- 6) SAFETY GOGGLES
- 7) SECOND PAIR OF GLOVES JUST BEFORE ENTRY TO CLEANROOM

**BE SURE ALL ZIPPERS AND SNAPS ARE SECURE, AND NO HAIR OR  
BEARD/MUSTACHE IS EXPOSED**

---

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

# Agua Procesada

- El agua utilizada en el proceso de fabricación debe pasar por un proceso de filtración riguroso, monitoreado constantemente para mantener la pureza.
- El agua es, por lo general, el producto químico más usado en nanofabricación, utilizado principalmente en soluciones de limpieza químicas, dilución de otros productos químicos y como un enjuague.

# Agua Desionizada

- Agua desionizada es un agua altamente purificada comúnmente utilizada en nanofabricación y síntesis.
  - Una serie de resinas de intercambio iónico especialmente manufacturados producen agua DI eliminando los iones móviles encontrados en el agua potable
- El agua se cambia de un medio conductor a un medio resistente con una resistividad de 18 megaohm-cm a 25 ° C.
- Agua desionizada es un solvente universal – muchas sustancias se disolverán en ella.



# Agua Desionizada (Continuación)

- La pureza del agua DI es mantenida asegurándose que su resistividad es relativamente constante en 18 megaohm-cm.
- Agua desionizada se refiere a menudo como agua de 18 megaohm.
- Es importante recordar que el agua DI es un producto de un proceso químico y requiere precaución cuando utilizada
  - Si se consume el agua desionizada, sales serán removidos del cuerpo humano, lo que puede ser potencialmente mortal.

# Agua DI

- Agua desionizada puede contener los siguientes contaminantes:
  - Iones disueltos
  - Materiales Orgánicos
  - Partículas
  - Bacterias
  - Silica
  - Oxígeno disuelto
- Algunos de estos contaminantes pueden eliminarse por la estricta vigilancia de pasos de filtración, mientras que otros, como el oxígeno, son una fuente constante de contaminación.

# Procesos Químicos

- Ácidos, bases, sales, materia orgánica y disolventes utilizados en reacciones y sustratos deben ser de la más alta pureza.
- Contaminantes químicos pueden incluir:
  - Metales
  - Particulados
  - Productos químicos en trazas no deseadas.

# Procesos Químicos

- A diferencia de agua, que se produce generalmente en el sitio, otros productos químicos de proceso son adquiridos y utilizados como llegan.
- Los productos químicos están clasificados por grados:
  - Comercial
  - Reagente
  - Electrónico
  - Semiconductor
- Grados de electrónica y semiconductores son los químicos más limpios y deben ser la pureza utilizada en nanofabricación cuando sea posible.

# Procesos Químicos

- Los niveles de pureza química varían según el fabricante, pero todos los niveles de pureza química se indican mediante un grado de pureza.
- Por ejemplo, un grado de pureza de 99.9% en una botella de ácido sulfúrico significa que la botella contiene el 99,9% de ácido sulfúrico y el 0,1% de otras sustancias.

# Gases de Proceso

- Como procesos químicos, gases deben cumplir con los requerimientos de nivel de pureza estricta.
- Calidad de gas se mide en cuatro categorías:
  - Porcentaje de pureza
  - Contenido de vapor de agua
  - Particulados
  - Iones Metálicos

# Gases de Proceso

- La pureza del gas se establece por un número, con valores típicos que van desde 99,99 a 99.9999999%, dependiendo del gas y su utilización en el proceso.
- La pureza se expresa como el número de nueves a la derecha del punto decimal.
- Por ejemplo; un gas que es 99.9999999% puro se denomina "seis nueves puro".

# Limpieza del Sustrato

- La limpieza del sustrato es esencial en todas las etapas del proceso de fabricación.
- Hasta 20% de los pasos de proceso se refieren a alguna forma de limpieza.
- Sobre las superficies de los sustrato se observan cuatro tipos generales de contaminación:
  - Particulados
  - Capas no deseadas de óxidos
  - Residuos orgánicos
  - Residuos inorgánicos



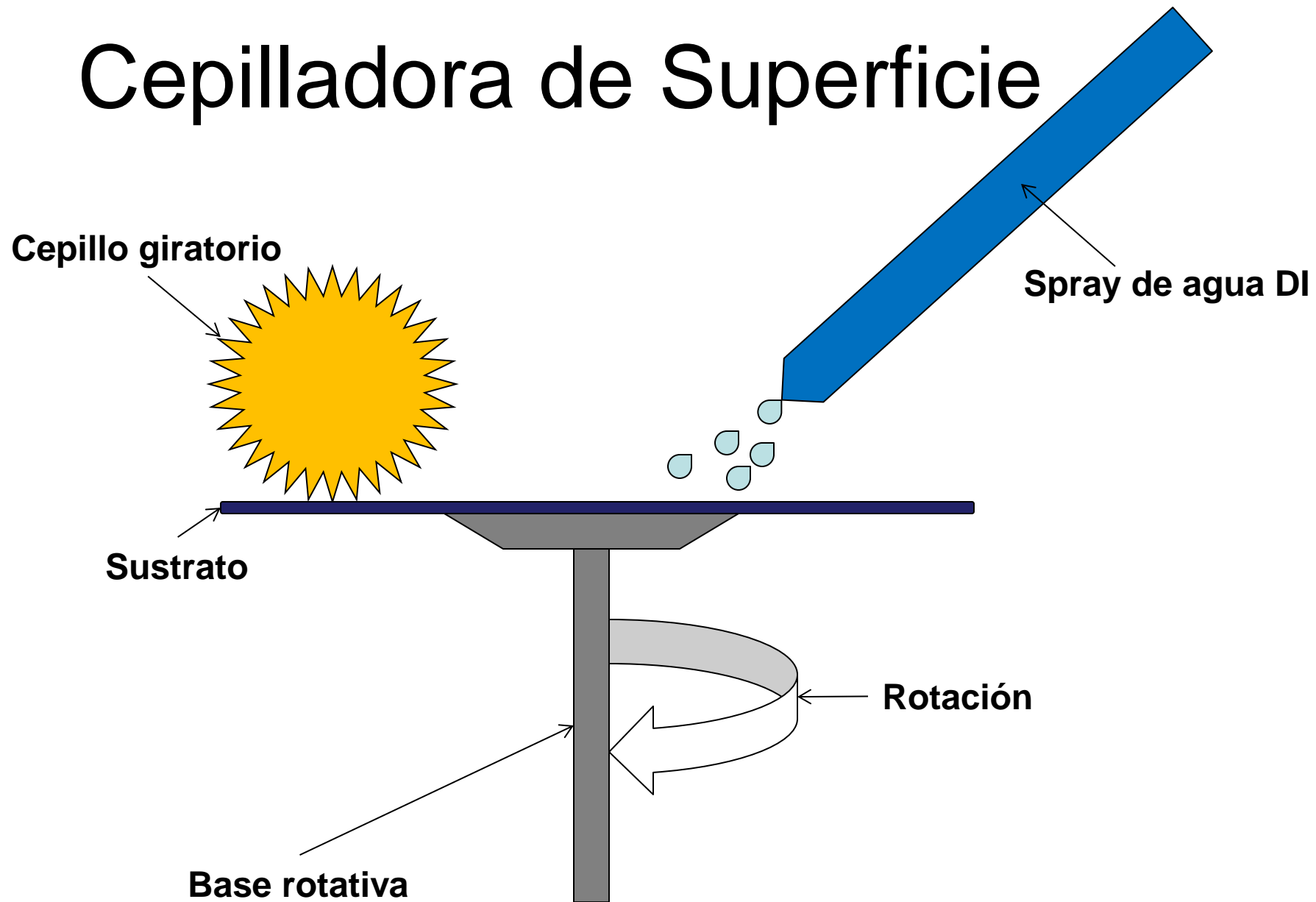
# Limpieza de la Superficie del Sustrato

- Limpieza del sustrato es una serie de pasos de proceso.
- Un proceso de limpieza sustrato debe:
  - Remover todos los contaminantes de la superficie.
  - No grabar o dañar la superficie del sustrato.
  - Ser seguro y económico.
  - Ser ecológicamente compatible.

# Cepilladoras de Superficie

- Requisitos estrictas de limpieza de sustrato condujeron al desarrollo de cepilladoras mecánicas de superficie.
- Estos equipos utilizan una base rotativa sobre la cual se coloca el sustrato, un cepillo giratorio y un chorro de agua DI dirigido hacia la superficie.
- La combinación de las rotaciones del cepillo y el sustrato crea una acción de limpieza de alta energía en la superficie.

# Cepilladora de Superficie



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

# Limpieza con Agua de Alta Presión

- Este método fue desarrollado para aliviar el problema de las partículas que se pegan por electricidad estática en fotomáscaras de cristal y cromo.
- Un pequeño chorro de agua presurizada de 2.000 a 4.000 psi es barrido por toda la superficie, removiendo tanto partículas grandes como pequeñas
- Normalmente una pequeña cantidad de surfactante (agente humectante) es agregada al agua para actuar como agente antiestático.

# Ácido Sulfúrico

- Ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), calentado entre  $90^\circ$  y  $125^\circ \text{C}$ , remueve residuos inorgánicos y las partículas de la superficie.
- Oxidantes, generalmente el peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), persulfato de amonio  $[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]$ , ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), o el ozono ( $\text{O}_3$ ), son adicionados para quitar los residuos de carbono convirtiéndolos en dióxido de carbono gaseoso ( $\text{CO}_2$ ).

# Ácido Sulfúrico y Peróxido de Hidrógeno

- Esta mezcla es una solución de limpieza agresiva y puede utilizarse para limpiar superficies en todas las etapas de procesamiento; es especialmente eficaz para remover la fotoresina.
- Dentro de la industria de semiconductores, esta solución se conoce como ácido de Carro o **piraña**.
- Debido a su agresiva reactividad, la solución piraña puede ser sustituida por una solución más segura de se utilizar, denominada **nanostrip**.

# Ácido Fluorhídrico (HF)

- HF se utiliza en el proceso de limpieza para quitar óxido nativo, una capa delgada, de calidad pobre de  $\text{SiO}_2$  que se forma naturalmente sobre sustratos de silicio.
- Se utiliza una solución de agua y 49% HF para eliminar óxidos nativos de un sustrato de silicio, mientras que las diluciones de 1: 100 HF/agua se utilizan para eliminar los óxidos nativos en las capas de óxido previamente crecido.
- HF también puede ser mezclado con amonio fluoruro para controlar mejor las tasas de remoción; esta mezcla se conoce como solución tamponada para remoción de óxidos (Buffered Oxide Etching - BOE).

# Estándar de Limpieza para el Silicio

- En mediados de los años 60, los ingenieros de la empresa RCA desarrollaron un proceso de **dos pasos** para eliminar los residuos orgánicos e inorgánicos de substratos de silicio.
- Hoy en día, existen muchos métodos para realizar el procedimiento de dos pasos.



# Estándares de Limpieza

- Las limpiezas RCA son tan eficaces que hoy las fórmulas se denominan estándares de limpieza. El método es el mas utilizado generalmente.
- La Limpieza Estándar 1 (SC-1) elimina los residuos orgánicos y establece una condición para la desorción de trazas de metales de la superficie del sustrato.
- La Limpieza Estándar 2 (SC-2) elimina los iones alcalinos, hidróxidos y residuo complejos de metales de la superficie del sustrato.

# Estándares de Limpieza

Tipo de Limpieza	Recipes		
<b><u>SC-1:</u> Orgánicos/Partículas</b>	<b>SC-1 (APM):</b> NH <sub>4</sub> OH—1 part H <sub>2</sub> O—5 part H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —1 part	<b>Piranha (SPM):</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Acetona IPA H <sub>2</sub> O
<b><u>SC-2:</u> Metálicos</b>	<b>SC-2 (HPM):</b> HCl—1 part H <sub>2</sub> O—6 to 8 part H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> —1 to 2 part <i>Heated to 75°-85°C</i>	<b>Piranha (SPM):</b> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	<b>DHF:</b> HF H <sub>2</sub> O
<b><u>HF:</u> Óxidos Nativos</b>	<b>DHF:</b> HF—1 part H <sub>2</sub> O—1000 part	<b>BHF:</b> NH <sub>4</sub> F HF H <sub>2</sub> O	

Steps	Standard Clean	Time
1.	HF	5 min
2.	Enjágue (Agua DI)	
3.	SC-1	12 min
4.	Enjágue (Agua DI)	
5.	HF	5 min
6.	Enjágue (Agua DI)	
7.	SC-2	12 min
8.	Enjágue (Agua DI) / Secado (N <sub>2</sub> )	

# Pulverización (Spray) versus Limpieza por inmersión

- La inmersión de un substrato en una serie de baños químicos es el método de limpieza estándar de hoy; sin embargo, como las dimensiones característica continúan poniéndose más pequeñas, la industria tiene una preocupación creciente sobre el uso de ese tipo de limpieza debido a:
  - Aumento del costo de los productos químicos.
  - Tanques de inmersión con una tendencia a volver a depositar los contaminantes.
  - Estructuras con dimensiones características más pequeñas son difíciles de limpiar eficientemente con los métodos actuales.

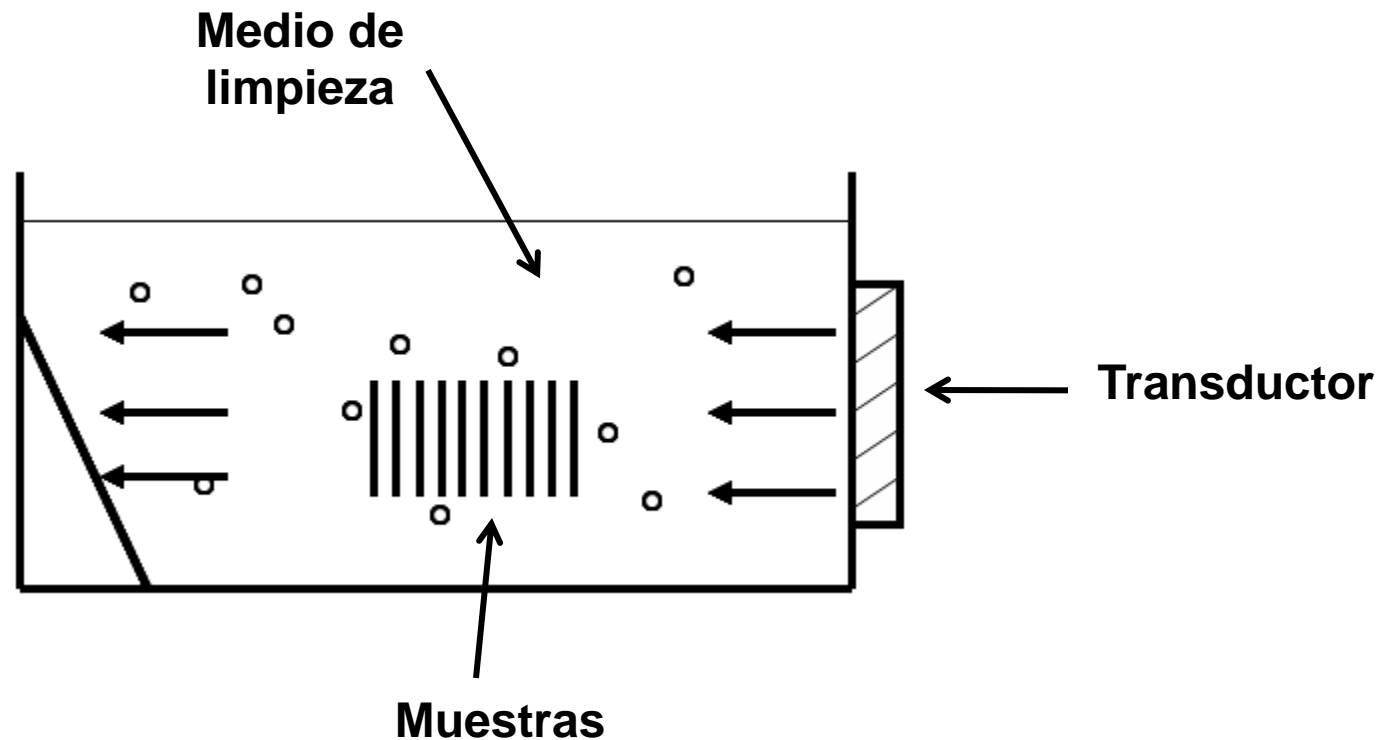
# Limpieza Seca

- La meta de las industrias es abandonar la limpieza húmeda, debido a la contaminación y el impacto ambiental.
- Estos problemas han estimulado interés la en la utilización de limpieza con vapor o gas, utilizando principalmente las mezclas agua/HF.

# Limpieza Asistida por Sonificador de Ultrasonidos

- La adición de ondas de energía sónica a un tanque de limpieza de productos químicos aumenta grandemente su eficacia y permite una temperatura más baja del baño.
- Ondas sónicas son ondas de energía generadas a partir de transductores en el exterior del tanque.
- Hay dos tipos de limpieza sónica
  - Ultrasónica
  - Megasónica

# Baño Ultrasónico/Megasónico



Van Aznt, Peter. *Microchip Fabrication*  
4<sup>th</sup> Edition. McGraw Hill. New York.  
2007

# Limpieza Ultrasónica

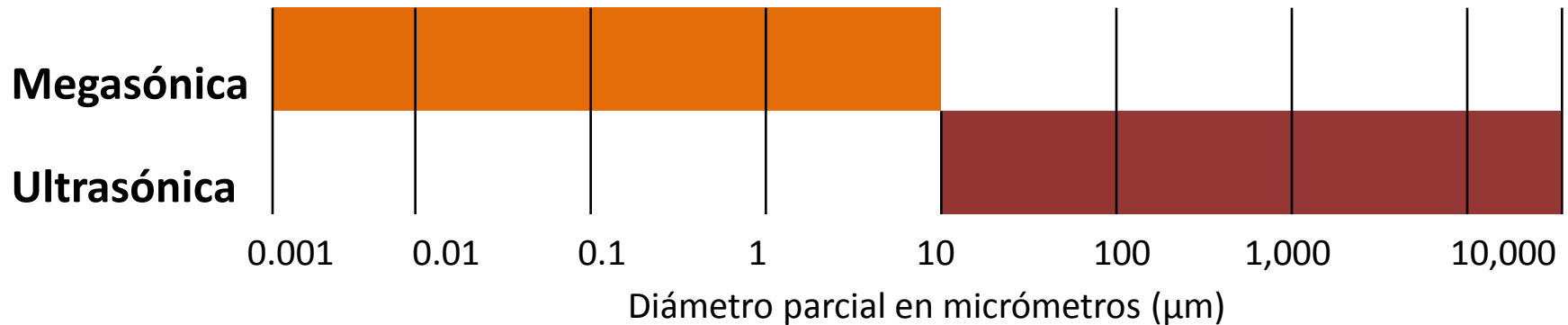
- La gama de energía ultrasónica es de 20.000 a 50.000 Hz.
- La limpieza ultrasónica mejora el enjuague por el efecto de **cavitación**.
  - Las ondas pasan a través del líquido causando burbujas microscópicas que se forman y se colapsan en la superficie del sustrato rápidamente, induciendo una acción adicional de refregado microscópico que desplaza las partículas.

# Limpieza Megasónica

- El movimiento lento o estático en la superficie del sustrato, un fenómeno de dinámica de fluidos, puede sostener partículas diminutas y evitar su exposición a la solución de limpieza.
- La energía megasónica reduce la capa, exponiendo las partículas a la solución de limpieza y aumenta la velocidad de la solución en un fenómeno conocido como transmisión acústica.
- La limpieza megasónica ocurre en 850 kHz.



# Limpieza Megasónica versus Limpieza Ultrasónica



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

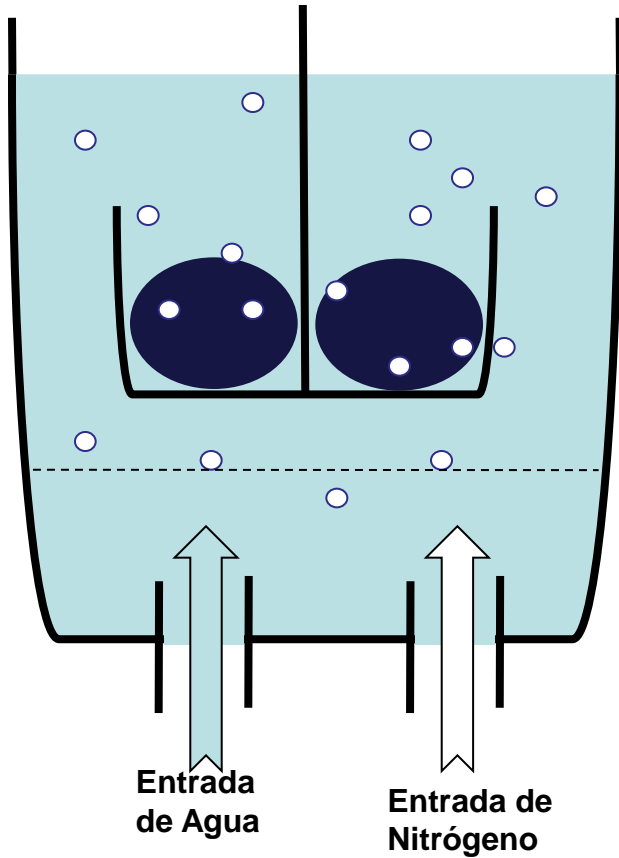
# Enjágue con Agua

- La mayoría de las limpiezas húmedas son seguidas por un enjuague con agua desionizada para eliminar cualquier residuo de productos químicos de limpieza.
- Tres técnicas serán discutidas:
  - Enjágue por desbordamiento
  - Enjágue con spray
  - Combinación de enjágue por desbordamiento y por pulverización (spray)

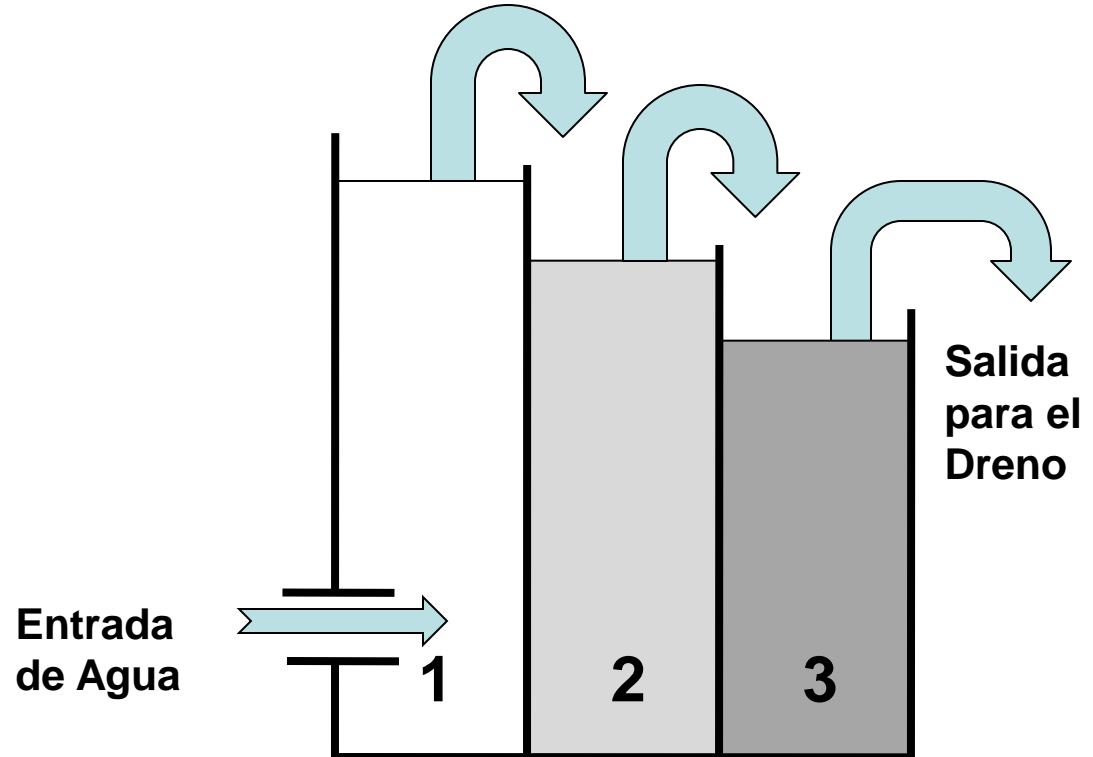
# Enjágue por Desbordamiento

- Este proceso utiliza un suministro constante de agua potable limpia.
- Una caja ubicada en una estación de limpieza tiene DI agua que fluye de la parte inferior, moviéndose alrededor de los sustratos y saliendo para el drenaje.
- También N<sub>2</sub> gas burbujea desde el fondo y ayuda a la mezcla de los productos químicos sobre la superficie del sustrato.
- Limpieza del sustrato se mide por la resistividad del agua desbordante.

# Sistema de Desbordamiento Simples y de Tres Etapas



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use



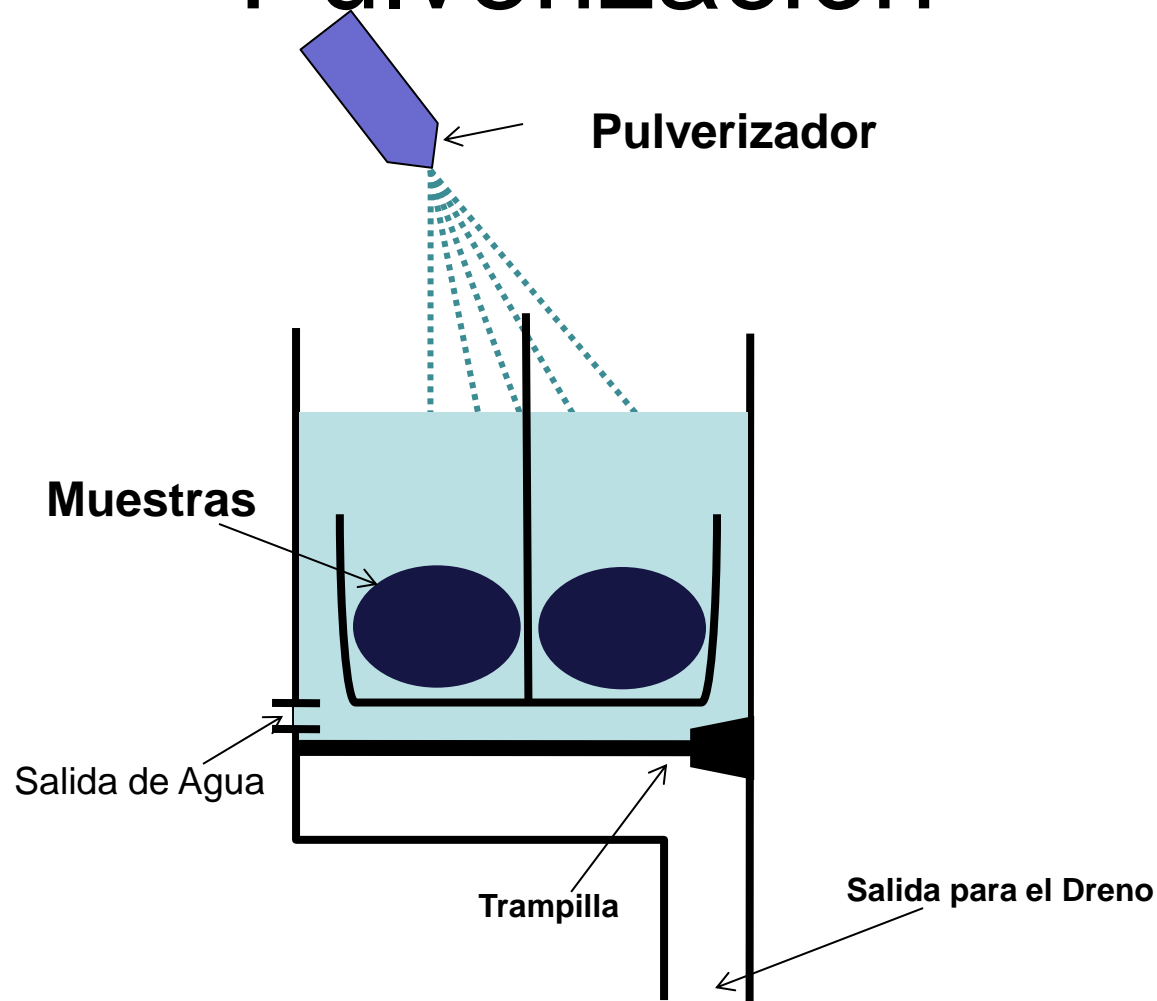
# Enjágue con Pulverización (Spray)

- La pulverización remueve productos químicos por medio de:
  - Fuerza física del momento del agua.
  - Diminutas gotitas constantemente golpeando la superficie del sustrato.
- Pulverización utiliza menos agua que enjuagadoras de desbordamiento.
- Sin embargo, aerosol de agua tiene  $\text{CO}_2$  atmosférico atrapado en él, lo que hace las lecturas de resistividad inválidas.

# Combinación de Enjágue por Desbordamiento y por Pulverización

- Una combinación entre el desbordamiento y pulverización tiene una alta eficiencia de limpieza, conserva el agua y ahorra espacio.
- Los sustratos son colocados en una enjuagadora seca y rociados con agua desionizada, al mismo tiempo que la cavidad de la enjuagadora se llena de agua hasta que comienza a desbordarse; entonces una trampilla en la parte inferior de la cavidad del enjuague se abre y el agua es drenada.
  - Estos pasos se repiten varias veces hasta que los sustratos estén limpios.

# Combinación de Enjágue por Desbordamiento y por Pulverización



# Secado del Sustrato

- Secado es un proceso extremadamente importante: cualquier agua que queda en la superficie del sustrato puede interferir con cualquier proceso posterior.
- Hay muchas técnicas de secado:
  - Secadora tipo centrífuga
  - Vapor de alcohol isopropílico seco
  - Tensión superficial/Secado Marangoni



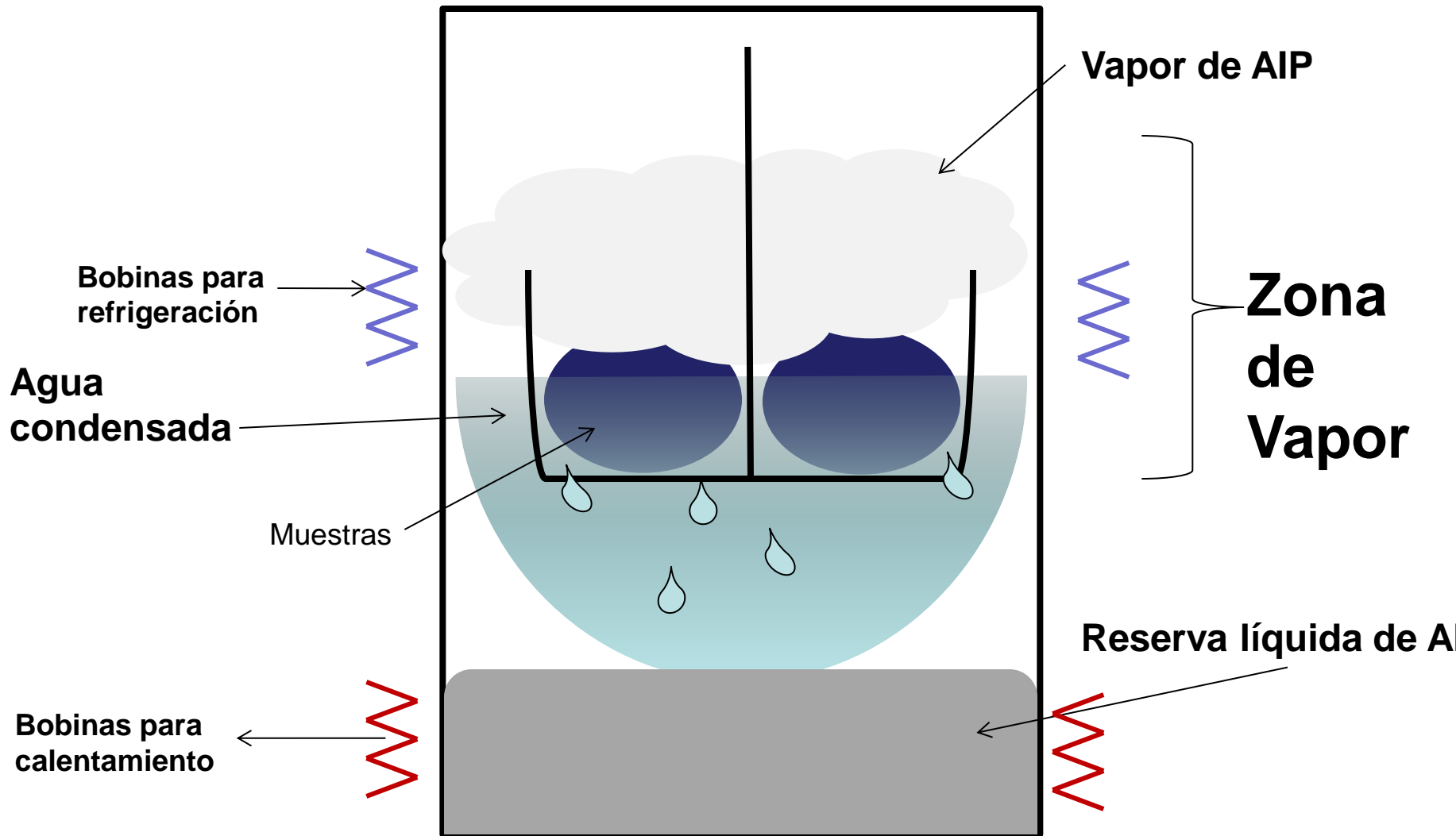
# Secadora tipo Centrífuga (Spin-rinse Dryer) (SRD)

- En ese tipo de equipo:
  - Las barquillas que cargan los sustratos son fijadas en soportes alrededor de la superficie interna de un tambor.
  - Un tubo con agujeros para agua DI y nitrógeno caliente está conectado con el centro del tambor.
  - El proceso comienza con un enjuague de los sustratos que giran alrededor del tubo central que rocía agua.
  - El SRD cambia a rotación de alta velocidad que arroja el agua para fuera de los sustratos.
  - El nitrógeno ayuda en la eliminación de cualquier gota de agua remanente.

# Secado en Vapor con Alcohol isopropílico (AIP)

- En la parte inferior de la secadora hay una reserva climatizada de AIP con una zona de vapor por encima de la misma.
- Un substrato con aguas residuales en la superficie es suspendido en la zona de vapor y el AIP reemplaza el agua.
- Bobinas refrigeradas alrededor de la zona de vapor condensan el vapor de agua fuera de los vapores de AIP y el substrato se queda libre de agua.

# Secado con Vapor de AIP



Public Domain: Image Generated by CNEU Staff for free use

# Secado por Tensión Superficial /Marangoni

- Los sustratos son sacados lentamente a través de una superficie de agua.
- La tensión superficial remueve el agua la superficie del sustrato, dejándolo seco.
- El efecto se incrementa cuando AIP y nitrógeno son dirigidos a la interfaz agua /sustrato.

# Contenido

- Introducción
- ¿Qué es Contaminación?
- Tipos de Contaminación
- Fuentes de Contaminación y su Prevención
- Preparación de Materiales
- Daños

# Tipos de Daños

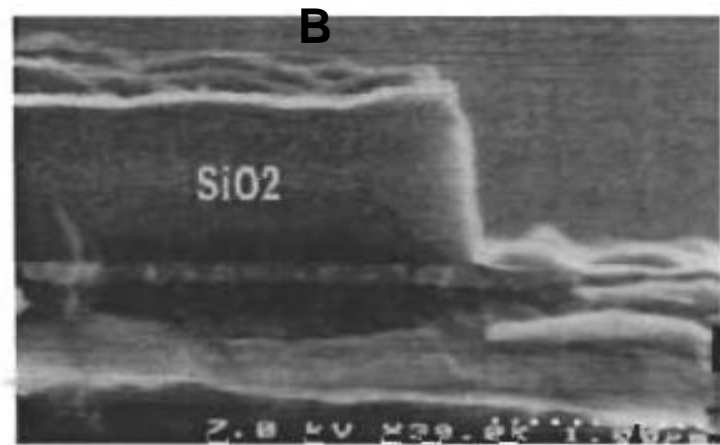
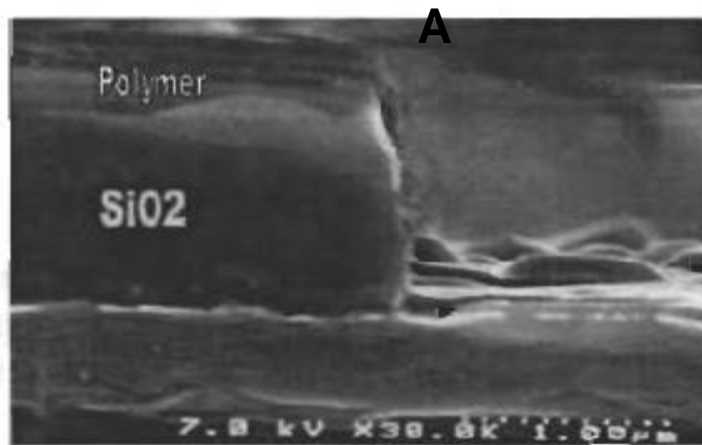
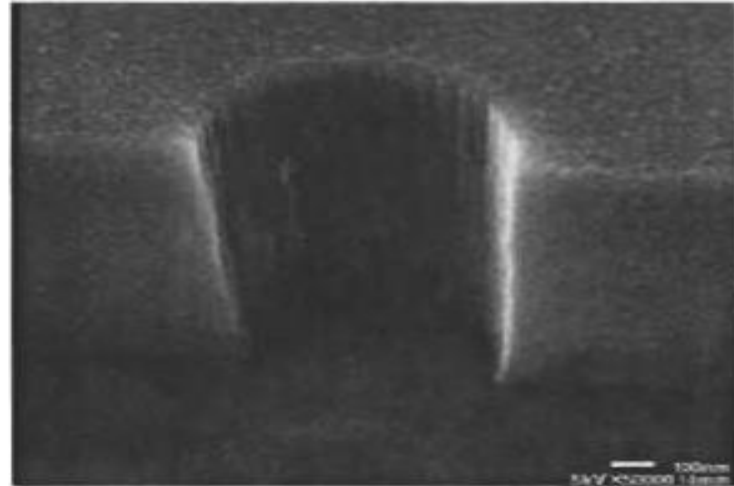
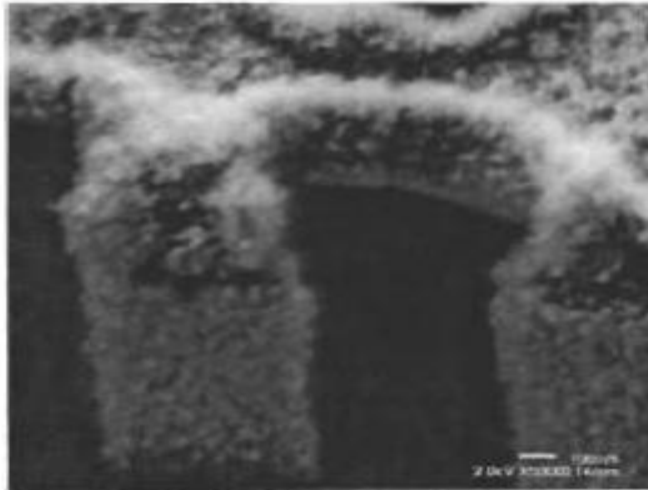
- Cambios dimensionales
- Cambios en enlaces químicos
- Contaminación de material
- Descarga electrostática

Procesamiento utilizando plasma es un buen ejemplo de cómo todos estos tipos de daño pueden ocurrir

# Daños Causados por Procesamiento Utilizando Plasma

- Daños causados por el uso de plasma pueden ser debidos a:
  - Espectro de energía inherente al plasma. Dependiendo del producto, este puede ser susceptible a los rayos X, luz (Ultravioleta, infrarroja, etc.), cargas eléctricas, arcos eléctricos y daños del bombardeo de iones.
  - Sistemas de plasma también pueden ser una fuente de diversos residuos que pueden afectar al rendimiento.

# Daños Causados por Plasma



**Images SEM; A: Después de etching B: Después de la remoción de residuos**

*J. W. King, L. L. Willunis / Cirrrmt Opinion in Solid Stule and Mirreriuls Science 7 (2003) 413424*



# Daños Causados por Descarga Electrostática (DE)

- DE es la transferencia incontrolada de la carga estática de un objeto a otro, que potencialmente puede dañar un producto.
- DE puede crear una descarga de decenas de miles de voltios.
- Aunque la cantidad de electricidad transferida durante la DE es pequeña (nanocoulombs), esta sigue siendo suficiente para vaporizar estructuras metálicas, causar ruptura dieléctrica y, debido a la acumulación de carga, atraer partículas a las superficies.