



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101896640 B

(45) 授权公告日 2012. 02. 01

(21) 申请号 200880121272. X

(22) 申请日 2008. 12. 12

(30) 优先权数据

61/012, 998 2007. 12. 12 US

(85) PCT申请进入国家阶段日

2010. 06. 12

(86) PCT申请的申请数据

PCT/US2008/013660 2008. 12. 12

(87) PCT申请的公布数据

W02009/075885 EN 2009. 06. 18

(73) 专利权人 朗姆研究公司

地址 美国加利福尼亚州

(72) 发明人 李南海 阿尔图尔·科利奇

阿曼·贾殷 罗恩·鲁尔肯斯

达林·比尔特锡尔斯 陈池

(74) 专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 周文强 李献忠

(51) Int. Cl.

C23C 18/31 (2006. 01)

C25D 21/12 (2006. 01)

(56) 对比文件

KR 10-0414550 B1, 2004. 01. 13, 摘要, 权利要求 1-9, 图 1-4.

CN 1793854 A, 2006. 06. 28, 全文.

US 4774101 A, 1988. 09. 27, 全文.

审查员 张莉

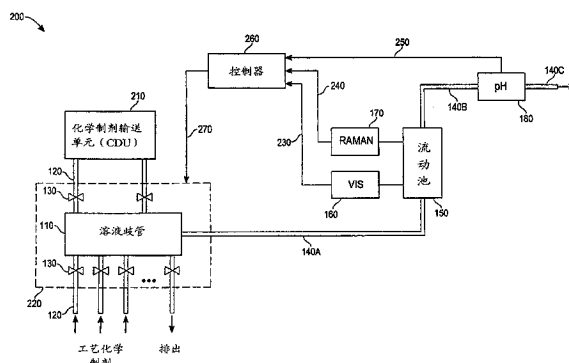
权利要求书 5 页 说明书 14 页 附图 8 页

(54) 发明名称

用于电镀液分析和控制的方法和设备

(57) 摘要

一种电镀系统包括电镀液和用于控制该电镀液的设备, 该设备包括用于有机成分测量的拉曼光谱仪、用于金属成分测量的可见光光谱仪和 pH 探针。该电镀液可连续或间隔采样。该电镀液的配量调节电镀工艺中消耗或损失的成分。该配量的方法基于保持该电镀液所需要的组分。



1. 一种用于金属化合物的无电镀覆的系统,该系统包括:

采样系统,其配置为测量无电镀液的成分,该无电镀液具有还原剂、pH 调节剂和至少一种溶液形式的金属,该采样系统进一步配置为将一部分该无电镀液转移到拉曼光谱仪以测量该还原剂的浓度,该采样系统还将一部分该无电镀液转移到可见光光谱仪 (VIS) 以测量至少一种溶液形式的金属的浓度,该采样系统进一步将一部分该无电镀液转移到 pH 探针以测量该无电镀液的 pH 水平;

控制系统,配置为基于由该拉曼光谱仪、该可见光光谱仪和该 pH 探针作出的测量补充该还原剂、该 pH 调节剂和至少一种溶液形式的金属中的任一个。

2. 根据权利要求 1 所述的系统,其中该还原剂是二甲胺硼烷 (DMAB),该 pH 调节剂是柠檬酸和四甲基氢氧化铵任一个,该溶液形式的金属是钴和钨任一个。

3. 根据权利要求 1 所述的系统,其中该拉曼光谱仪采用 785 纳米波长光源,该可见光光谱仪 (VIS) 采用具有 490 纳米和 540 纳米之间波长的绿光源。

4. 根据权利要求 1 所述的系统,其中该 pH 探针结合温度传感器以能够确定和修正作为温度函数的 pH 测量值的变化。

5. 根据权利要求 1 所述的系统,其中如果该还原剂、该 pH 调节剂和至少一种溶液形式的金属各自在该无电镀液中的浓度低于设定值,则该控制系统通过添加它们任一个而操作,如果它们各自的浓度高于设定值,则通过添加去离子 (DI) 水来操作。

6. 一种控制电镀液组分的系统,该系统包括:

可见光光谱仪,配置为测量该电镀液的吸收率,该电镀液的吸收率是该电镀液中至少一种金属浓度的表征;

拉曼光谱仪,配置为测量该电镀液中还原剂浓度;

pH 探针,配置为测量该电镀液的 pH 水平;以及

控制器,配置为采用该可见光光谱仪、该拉曼光谱仪和该 pH 探针的测量值来确定化学制品补充溶液、还原剂、pH 调节溶液和去离子 (DI) 水向该电镀液的配量添加,该配量添加用来补充电镀工艺减少的电镀液成分,该控制器进一步配置为确定该化学制品补充溶液、该还原剂、该 pH 调节溶液和去离子 (DI) 水向该电镀液的补充添加,该补充添加用于保持该电镀液的目标容积。

7. 根据权利要求 6 所述的系统,其中该 pH 探针结合温度传感器。

8. 根据权利要求 6 所述的系统,其中该化学制品补充溶液是无电 CoWPB 溶液,该还原剂是二甲胺硼烷 (DMAB),该 pH 调节溶液是四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和柠檬酸任一个。

9. 一种操作控制器以向电镀液添加配量和补充化学制品的方法,该方法包括:

利用可见光光谱仪测量该电镀液的可见光吸收率以确定该电镀液中至少一种金属的浓度;

利用拉曼光谱仪测量该电镀液以确定该电镀液中还原剂浓度;

利用 pH 探针测量该电镀液的 pH 水平;

提供该可见光吸收率、该还原剂浓度和该 pH 水平至该控制器;

计算该电镀液中该还原剂配量添加的体积;

计算该电镀液中 pH 调节剂溶液配量添加的体积;

计算该电镀液中去离子 (DI) 水配量添加的体积;以及

当总的配量体积小于最小配量体积时,计算对该电镀液的补充溶液添加的体积。

10. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括当包括该还原剂的配量添加体积、该pH调节剂的配量添加体积和该去离子水的配量添加体积总和的总配量体积超过最大配量体积时,计算要排出的电镀液部分。

11. 根据权利要求9所述的方法,其中:

计算该电镀液中该还原剂的配量添加体积的步骤是基于该电镀液中该还原剂的目标浓度、该还原剂的配量溶液中该还原剂的浓度、该电镀液的可见光吸收率和化学制品补充溶液的可见光吸收率;

计算该电镀液中该pH调节剂溶液的配量添加体积是基于该电镀液的目标pH值以及基于该还原剂的配量添加体积;以及

计算该电镀液中去离子(DI)水的配量添加体积是基于该还原剂的配量添加体积和该pH调节剂的配量添加体积。

12. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括:

选择785纳米波长光源用于该拉曼光谱仪;

选择波长490纳米和540纳米之间的绿光源用于该可见光光谱仪(VIS);以及
在该pH探针中集成温度传感器以能够确定和修正作为温度函数的pH测量值的变化。

13. 根据权利要求9所述的方法,进一步包括:

选择该还原剂为二甲胺硼烷(DMAB)溶液;

选择该pH调节剂为四甲基氢氧化铵(TMAH)和柠檬酸溶液中的任一个;以及
该化学制品补充溶液是无电CoWPB溶液的溶液。

14. 一种操作控制器以向电镀液添加配量和补充化学制品的方法,该方法包括:

利用可见光光谱仪测量该电镀液的可见光吸收率以确定该电镀液中至少一种金属的浓度;

利用拉曼光谱仪测量该电镀液以确定该电镀液中还原剂浓度;

利用pH探针测量该电镀液的pH水平;以及

提供该可见光吸收率、该还原剂浓度和该pH水平至该控制器。

15. 根据权利要求14所述的方法进一步包括:

计算估算的该电镀液中该还原剂的配量添加体积;

计算估算的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积;

计算pH调节剂溶液的配量添加体积;

计算修正的该电镀液中该还原剂的配量添加体积;

计算修正的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积;以及

当该总的配量体积小于最小配量体积,计算对该电镀液的补充溶液添加体积。

16. 根据权利要求15所述的方法,其中:

计算该估算的该电镀液中该还原剂的配量添加体积是基于该电镀液中该还原剂的目标浓度、该还原剂的配量溶液中该还原剂的浓度和该电镀液中化学制品补充溶液的体积;

计算该估算的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积是基于该估算的该还原剂的配量添加体积、测得的该电镀液的可见光吸收率、该电镀液的可见光吸收率的目标值和该化学制品补充溶液的可见光吸收率;

计算该 pH 调节剂溶液的配量添加体积是基于测得的该电镀液的 pH 值、该电镀液的 pH 目标值、该估算的该还原剂的配量添加体积、该估算的该化学制品补充溶液的配量添加体积和一组滴定常量。

17. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中:

计算该修正的该电镀液中该还原剂的配量添加体积是基于该电镀液中该还原剂的目标浓度、该还原剂的配量溶液中该还原剂的浓度、该电镀液中化学制品补充溶液的体积和该 pH 调节剂的配量添加体积; 以及

计算该修正的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积的方法是基于该修正的还原剂的配量添加体积、该测得的电镀液可见光吸收率、该电镀液可见光吸收率的目标值、该化学制品补充溶液的可见光吸收率和该 pH 调节剂的配量添加体积。

18. 根据权利要求 14 所述的方法, 进一步包括当包括该还原剂的配量添加体积、该 pH 调节剂的配量添加体积和该去离子水的配量添加体积总和的总配量体积超过最大配量体积时, 计算要排出的电镀液部分。

19. 根据权利要求 14 所述的方法, 进一步包括:

选择 785 纳米波长光源用于该拉曼光谱仪;

选择波长 490 纳米和 540 纳米之间的绿光源用于该可见光光谱仪 (VIS); 以及

在该 pH 探针中集成温度传感器以能够确定和修正作为温度函数的 pH 测量值的变化。

20. 根据权利要求 14 所述的方法, 其中:

该还原剂是二甲胺硼烷 (DMAB) 溶液;

该 pH 调节剂是四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液和柠檬酸任一个; 以及

该化学制品补充溶液是无电 CoWPB 溶液的溶液。

21. 根据权利要求 14 所述的方法, 进一步包括:

计算估算的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积;

计算估算的该电镀液中去离子 (DI) 水的配量添加体积;

计算该电镀液中 pH 调节剂溶液的配量添加体积;

计算修正的该化学制品补充溶液的配量添加体积;

计算修正的该电镀液中去离子 (DI) 水的配量添加体积; 以及

当该总的配量体积小于最小配量体积, 计算对该电镀液的补充溶液添加体积。

22. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中:

计算估算的该电镀液中该化学制品补充溶液的配量添加体积是基于该电镀液中该还原剂的目标浓度、测得的该电镀液中该还原剂的浓度、测得的该电镀液可见光吸收率、该电镀液可见光吸收率的目标值和该化学制品补充溶液的可见光吸收率;

计算估算的该电镀液中去离子 (DI) 水的配量添加体积是基于该估算的该化学制品补充溶液的配量添加体积、该电镀液中该还原剂的目标浓度和测得的该电镀液中该还原剂的浓度; 以及

计算该电镀液中该 pH 调节剂溶液的配量添加体积是基于该测得的电镀液的 pH 值、该电镀液的 pH 目标值、该估算的该去离子 (DI) 水的配量添加物的体积、该估算的该化学制品补充溶液的配量添加物的体积和一组滴定常量。

23. 根据权利要求 21 所述的方法, 其中:

计算该修正的化学制品补充溶液的配量添加物的体积是基于该电镀液中该还原剂的目标浓度、该测得的电镀液中该还原剂的浓度、该测得的电镀液可见光吸收率、该电镀液可见光吸收率的目标值、该化学制品补充溶液的可见光吸收率和该 pH 调节剂的配量添加物体积溶液；以及

计算该修正的对该电镀液的去离子 (DI) 水配量添加物的体积是基于该修正的化学制品补充溶液的配量添加物的体积、该电镀液中该还原剂的目标浓度、该测得的电镀液中该还原剂的浓度和该 pH 调节剂的配量添加物体积溶液；

计算该修正的对该电镀液的去离子 (DI) 水配量添加物的体积是基于该修正的化学制品补充溶液的配量添加物的体积、该电镀液中该还原剂的目标浓度、该测得的电镀液中该还原剂的浓度和该 pH 调节剂的配量添加物体积溶液。

24. 一种控制无电镀液组分系统, 该系统包括：

采样装置, 用于将该无电镀液的样品部分转移到拉曼光谱仪以测量该样品部分中还原剂浓度, 转移至可见光光谱仪以测量该样品部分吸收率, 以及转移至 pH 探针以测量该样品部分 pH 值,

第一控制器装置, 用于计算配量溶液体积, 该配量溶液包括该还原剂、去离子 (DI) 水、pH 调节溶液和化学制品补充溶液的部分, 该配量溶液体积用来保持该无电镀液的目标组分；

第二控制器装置, 用于计算补充溶液体积, 该补充溶液包括该还原剂、去离子 (DI) 水、pH 调节溶液和化学制品补充溶液的部分, 该补充溶液体积用来保持该无电镀液的目标体积；以及

传送装置, 用以将该配量溶液体积和该补充溶液体积任一个添加到该无电镀液。

25. 根据权利要求 24 所述的系统其中该第一控制器装置基于该样品部分吸收率和该样品部分中还原剂浓度而选择计算该配量溶液体积的方法。

26. 根据权利要求 24 所述的系统, 其中该第二控制器装置基于当该化学制品补充溶液添加去离子 (DI) 水、该 pH 调节溶液和该还原剂任一个时该化学制品补充溶液中 pH 变化和吸收率变化选择计算该补充溶液体积的方法。

27. 根据权利要求 24 所述的系统, 其中该还原剂是二甲胺硼烷 (DMAB) 和该 pH 调节溶液是四甲基氢氧化铵 (TMAH) 和柠檬酸任一个。

28. 一种用于测量电镀液的系统, 该系统包括：

具有溶液歧管的溶液采样设备, 其包括：

多个工艺溶液管, 包括节流阀, 至少一个该工艺溶液管配置为连接到该电镀液；以及

第一采样管, 连接到该溶液歧管和流动池, 该第一采样管配置为将该电镀液样品从该溶液歧管传送到该流动池；

可见光光谱仪, 连接到该流动池并具有光源, 配置为测量该电镀液的吸收率；

拉曼光谱仪, 连接到该流动池并具有光源, 配置为测量该电镀液的成分浓度；以及

第二采样管, 连接到流动池和 pH 探针, 该第二采样管配置为将该电镀液样品从该流动池传送到该 pH 探针, 该 pH 探针配置为测量该电镀液的 pH 值。

29. 一种计算配量溶液组分的方法, 该方法包括：

采样无电镀液以确定至少一个溶液成分的浓度和可见光吸收率；

当该至少一个溶液成分超过门限浓度时,选择计算该配量溶液组分的第一方法,所述第一方法包括利用拉曼光谱仪测量所述无电镀液;

当该可见光吸收率超过门限吸收率,选择计算该配量溶液组分的第二方法,所述第二方法包括利用可见光光谱仪测量所述无电镀液;以及

当该可见光吸收率等于或小于该门限吸收率时,选择计算该配量溶液组分的第三方法,所述第三方法包括利用 pH 探针测量所述无电镀液。

用于电镀液分析和控制的方法和设备

[0001] 相关申请的交叉引用

[0002] 本申请要求美国临时申请 No. 61/012, 998 的权益, 其递交于 2007 年 12 月 12 日, 主题为“Method and Apparatus for Plating Solution Analysis and Control”, 在这里其内容通过引用整体结合在这里。

技术领域

[0003] 本发明涉及电镀液的分析和控制。更具体地, 本发明提供分析电镀液中有机和金属两种离子成分并调节这些成分的浓度以优化电镀膜的物理属性的方法和设备, 同时还实现其他有用的目标, 如最小化浪费和化学制剂使用量。

背景技术

[0004] 铜膜越来越多地用在半导体器件中, 用以在导电体制造中取代铝。技术人员可以认识到铜导体具有许多优点, 包括更高的导电率以及受电迁移 (其使得器件可靠性衰退) 的影响较小。不过, 铜导体的应用包括某些缺陷, 其中之一是对用来分开半导体器件内的传导路径的电介质膜的粘合减小。铜与某些电介质材料之间较低的粘合会导致新的失效机制, 这降低铜导体的效用, 尤其是当与先进的半导体处理技术相关联而引入的新的电介质材料时。

[0005] 一种缓解与铜导电膜相关的问题的方法是用额外的、对电介质材料具有较高粘性的材料涂覆一个或多个铜表面。提出的一种技术涉及在施加电介质膜之前, 将磷化钴钨 (CoWP) 无电镀覆在铜膜上。该无电镀工艺包括将制造中的半导体器件置于电镀液中, 其选择性地仅将 CoWP 沉积在暴露的铜金属上, 并且不需要任何遮蔽步骤或施加额外的电流。该电镀液是有机和无机化学成分的组合物, 其相互作用以使所需膜成核并使得该膜生长, 以便产生所需的物理和化学属性, 如组分、传导率、厚度和颗粒结构。

[0006] 在用于 CoWP 无电镀覆的电镀液的一个实例中, 氯化钴或硫酸钴用作钴离子源, 钨酸钠用作钨离子源, 次磷酸钠用作含磷离子源。有机化学制剂二甲胺硼烷 (DMAB) 用作还原剂, 用以还原钴和钨离子。通常, 该 DMAB 在铜表面上引发金属合金电镀。在引发之后, 发生进一步的还原, 部分由于该 DMAB 的作用和次磷酸离子, 这些离子也参与到反应中。在传统的电镀中, 电镀液中的金属离子从外部电源接收电子并化学还原为金属形态。无电镀中, 还原电子由化学还原剂提供。络合剂 (如柠檬酸) 可用来稳定溶液中的金属离子并降低自发分解的可能性。柠檬酸可进一步作为 pH 调节剂。

[0007] 在沉积过程期间, 该电镀液中的反应物被消耗, 而废料会聚集。为了确保该电镀液组分保持在令人满意的浓度水平, 所以必须测量和调节成分浓度。一种本领域技术人员公知的方法是对该电镀槽采样, 并进行传统的化学滴定以确定该电镀槽组分的浓度。这个方法的缺点是缓慢冗长。另一缺点是滴定导致大量的废物产生并且需要施加该滴定过程所需的额外的化学制剂。最后, 该滴定过程通常在执行该无电镀工艺的设备之外进行。另外, 基体效应会混淆该滴定过程, 其中一种化学成分的存在抑制或改变其他成分的定量。

[0008] 本领域技术人员熟悉的商业出版物中的文章提出了多种控制无电镀槽的方法。例如,讨论将周期性电量法剥除 (CVS) 技术作为分析钴钨磷化物 (CoWP) 无电镀液中有有机成分的方法。别的文章也已经建议将 UV-vis 光谱技术用于确定电镀液中金属离子浓度。提到了拉曼光谱法可能适用于检测无电镀中采用的化学溶液。技术人员可以认识到这些技术有效用于电镀槽控制将受益于如何组合和配置这些分析技术的具体教导。

[0009] 具体地,需要使用从这些系统获得的定量结果用以实时或接近实时控制电镀槽的方法。进而,测量和控制电镀液 pH 的装置与光谱技术结合可改进该技术。技术人员可以认识到 pH 是溶液中水合氢离子 (H_3O^+) 浓度的测量值;pH 近似等于 $\log_{10}[H_3O^+]$, 其中 $[H_3O^+]$ 是每升溶液中该水合氢离子的摩尔浓度。

[0010] 所以,所需要的是一种用于测量和控制电镀槽中化学成分浓度的改进装置。具体地,需要一种系统,其结合确定该电镀槽中有机组分和金属浓度的能力,以及利用改变该电镀槽成分浓度的方法测量该电镀槽 pH,以便产生具有所需物理和化学属性的镀膜。该测量应当很大程度上不受基体效应影响,并且应当以比较短的时间间隔运行以能够实时或接近实时控制该电镀槽。

发明内容

[0011] 这些需求在本发明中得到满足,其提出用于采样电镀槽的方法和设备,其利用溶液输入歧管吸取相对少量的电镀液并将溶液传送到具有拉曼光谱仪和可见光光谱仪 (VIS) 的流动池。该采样另外还传送到 pH 探针。该拉曼光谱仪能够同时测量多个有机成分,并且在本发明的具体实施例中用来确定该电镀液中二甲胺硼烷 (DMAB) 的浓度。另外,该拉曼光谱仪可用来测量无机成分,如次磷酸盐、亚磷酸盐、硼酸盐、钨酸盐和其他离子,其对该仪器运行的波长范围敏感。该可见光 (VIS) 光谱仪用来确定溶液中金属浓度。这些离子可包括,但不限于,铜、镍、钴、铁、钨和铂。

[0012] 该 pH 探针测量该电镀液的水合氢离子浓度 (pH),并可选地结合温度传感器以能够将该 pH 测量值与该电镀槽温度相关联。控制系统基于该拉曼光谱仪、该 VIS 光谱仪和该 pH 探针进行的测量而将多种反应化学制剂和去离子 (DI) 水任一个添加到该电镀液。该控制系统采用用于调节配量添加 (dosing addition) 的方法以保持适当的电镀液组分和体积。

附图说明

[0013] 图 1 是按照本发明一个示范性实施例、用于采样电镀槽的设备。

[0014] 图 2 是采用本发明的无电镀系统的示范性框图。

[0015] 图 3 是示出将去离子 (DI) 水加入 100 毫升 (mL) 无电 CoWPB 溶液所导致的 pH 变化的滴定响应数据的图表表示。

[0016] 图 3B 是显示将四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液加入 100 毫升 (mL) 无电 CoWPB 溶液导致的 pH 变化的滴定响应数据的图表表示。

[0017] 图 3C 是显示将一摩尔 (IM) 柠檬酸溶液加入 100 毫升 (mL) 无电 CoWPB 溶液导致的 pH 变化的滴定响应数据的图表表示。

[0018] 图 3D 是显示将一摩尔 (IM) 二甲胺硼烷 (DMAB) 溶液加入 100 毫升 (mL) 无电 CoWPB

溶液导致的 pH 变化的滴定响应数据的图表表示。

[0019] 图 4 是化学滴定一般响应的图表表示。

[0020] 图 5 说明当化学制剂输送单元 (CDU) 中的溶液吸收率具有较高的值时, 溶液配量计算的示范性流程。

[0021] 图 6 说明化学制剂输送单元中的溶液吸收率具有较低值时溶液配量计算的示范性流程。

[0022] 图 7 说明化学制剂输送单元中溶液具有高二甲胺硼烷 (DMAB) 浓度时, 溶液配量计算的示范性流程。

[0023] 图 8 说明化学制剂输送单元的溶液补充计算的示范性流程。

具体实施方式

[0024] 参照图 1, 本发明示范实施例包括溶液采样和控制设备 100, 其包括溶液歧管 110。多个工艺溶液管 120 (其每个包括节流阀 130) 连接到该溶液歧管 110。该工艺溶液管 120 每个可转而连接到电镀液的电镀槽、化学制剂源和去离子 (DI) 水 (未示以避免混淆本发明) 的任一个。该化学制剂源和去离子 (DI) 水在下面总称为工艺化学制剂。

[0025] 在本发明的示范实施例, 该化学制剂源包括二甲胺硼烷 (DMAB)、柠檬酸、四甲基氢氧化铵 (TMAH) 溶液以及包含钴离子、钨离子 (即, 钨酸盐溶液) 和含磷离子 (例如, 次磷酸盐) 的溶液。技术人员将认识到可采用多种包含各种离子的电镀液, 可以单独使用或组合使用。下面的讨论并不是要限制于具体的溶液或溶液组合。那些技术人员将认识到其他部件 (如泵送装置 (未示)) 可结合在该溶液采样和控制设备 100 中, 以使得工艺化学制剂和该电镀槽能够循环。该工艺溶液管 120 可用于将工艺化学制剂输送进或出该溶液歧管 110, 如图 1 中箭头所示。该溶液歧管 110 用作将工艺化学制剂引入该电镀槽以及从该电镀槽取出该电镀液的样品用以分析的装置, 下面将详细解释。在本发明的这个示范实施例, 该电镀槽容积是大约 8 升, 该电镀液样品大约 20 毫升。

[0026] 第一采样管 140A 用来将该电镀液样品从该溶液歧管 110 传输到流动池 150。可见光光谱仪 (VIS) 160 连接到该流动池 150, 并且对溶液中一种或多种金属离子的浓度作出响应。该可见光光谱仪 (VIS) 150 凭借光吸收运行, 使用的是本领域公知的技术。在本发明的示范实施例, 该可见光光谱仪 (VIS) 160 是商业性的仪器, 其采用发光二极管 (LED) 作为光源以测量具体波长范围的吸收率。发光二极管 (LED) 的发射波长在可见光谱的绿色部分, 波长范围在大约 490 纳米至 540 纳米之间。本发明的其他实施例也可采用运行在其他波长的光谱仪, 包括在可见光范围之外的波长, 以便能够对许多不同的离子做出响应。另外, 可以在本发明中使用超过一台光谱仪, 从而每个所使用的光谱仪与具体的离子相关联。

[0027] 发光二极管 (LED) 作为光源的好处是相比传统的光源 (例如, 白炽灯) 具有更大的光输出、以及更长的寿命和可靠性, 相比激光源成本更低。该发光二极管的重要属性是具有足够的光功率以穿透该电镀液。技术人员将认识到具有不同金属离子的溶液的光属性方面 (特别是, 吸收率比波长) 会变化, 以及用于该可见光光谱仪 (VIS) 160 的不同波长 (即, 不同颜色) 光源的选择可能有益于对金属离子或感兴趣的离子的鉴别。该可见光光谱仪 (VIS) 160 作出的测量的输出通常以吸收率来表示。吸收率 (Abs) 与光谱仪光源通过溶液样品的百分比 (透射率, % T) 有关, 并由下面的公式给出:

$Abs=2-\log_{10}(\%T)=\log_{10}\left(\frac{100}{\%T}\right)$ 。通常,较高的吸收率值(即,低透射率)与溶液中离子较高的浓度相关联。

[0028] 拉曼光谱仪 170 也连接到该流动池 150。在本发明的示范实施例,该拉曼光谱仪 170 具有发出 785 纳米的光的光源。在这个波长,该拉曼光谱仪对该电镀液样品中二甲胺硼烷作出响应,并且产生响应于该二甲胺硼烷浓度的输出。技术人员将认识到拉曼光谱法运行在光谱的红外部分,其中红外光与化学制剂的相互作用通常涉及分子振动。因为各种有机分子具有不同的振动状态,所以基于波长对照响应特征,可区分有机分子类型。因此,拉曼光谱法可对许多有机化学制剂作出响应,并且所选取的波长可用来鉴别多种有机化学制剂,甚至是在单个样品中存在多种有机化学制剂的情况下。

[0029] 该流动池 150 的构造可根据本领域技术人员公知的许多种技术进行。然而,在本发明的示范实施例中,该构造可选择为使得填充该池所需的溶液容积最小。较小的容积的好处在于使得产生的化学制剂浪费最小以及降低可能损失于该采样过程的化学制剂成本。另外的优点是通过减少必须泵入该池以获得该电镀槽的代表性样品所需要的溶液的量而获得的更快的采样时间。

[0030] 第二采样管 140B 将该流动池 150 连接到 pH 探针 180。来自该溶液歧管 110 的、由该第一采样管 140A 传送到该流动池 150 的电镀液样品进一步由该第二采样管 140B 传送到该 pH 探针 180,其提供对该样品的水合氢离子浓度 (pH) 的信号响应。第三采样管 140C 连接到该 pH 探针 180,并将该电镀液样品传送出该 pH 探针。该样品可作为废物丢弃或回到该电镀槽。技术人员将认识到传到该流动池 150 和该 pH 探针 180 的该电镀槽的样品可间歇或连续发送。那些技术人员还将认识到该流动池 150 和该 pH 探针 180 也可以采用别的构造。例如,该 pH 探针 180 可配置为首先测量该电镀液样品,然后,该样品传到该流动池 150。另外,可采用分开的流动池用以将样品呈现给该可见光光谱仪 (VIS) 160 和该拉曼光谱仪 170。

[0031] 该 pH 探针 180 可从本领域技术人员公知的许多商业上可得的源选择。除了提供响应该电镀液 pH 的信号,在本发明的示范实施例中,该 pH 探针 180 提供响应该电镀液样品温度的温度信号。该温度信号可用来修正该 pH 测量中的变化,该变化是由于技术人员已知的方法改变样品的温度而出现的。该可见光光谱仪 (VIS) 160、该拉曼光谱仪 170 和该 pH 探针 180 的信号用来计算该工艺化学制剂的补充量,按照下面详细解释的方法进行。

[0032] 现在注意图 2,按照本发明的无电镀系统 200 的示范实施例。该无电镀系统 200 包括具有电镀液的化学制剂输送单元 210。该化学制剂输送单元 210 通过至少一个具有节流阀 130 的工艺溶液管 120 连接到该溶液歧管 110。在进一步的实施例中,该化学制剂输送单元 210 通过两个工艺溶液管 120 连接到该溶液歧管 110 以使得第一工艺溶液管 120 能作为从该化学制剂输送单元 210 去除电镀液样品的来源,并且使得第二工艺溶液管 120 能作为一部分该电镀液样品以及工艺化学制剂进入该化学制剂输送单元 210 的回路,如图中箭头所示。准许工艺化学制剂通过多个工艺溶液管 120 进入该溶液歧管 110,如所示。额外的工艺溶液管 120 可用来排除一部分该电镀液,如所示。总体上,该溶液歧管 110、该工艺溶液管 120 和它们相关的节流阀 130 包括化学制剂控制系统 220。

[0033] 图 2 中示出的该第一采样管 140A、该第二采样管 140B、该第三采样管 140C、该流

动池 150、该可见光光谱仪 (VIS) 160、该拉曼光谱仪 170 和该 pH 探针 180 构造和功能上类似于上面参照图 1 所描述的那样。VIS 信号线 230 上、来自该可见光光谱仪 (VIS) 160 的输出信号 (响应该电镀液样品中金属离子浓度) 将该可见光光谱仪 (VIS) 160 耦接到控制器 260。拉曼信号线 240 上、来自该拉曼光谱仪 170 的输出信号 (响应该电镀液样品中二甲胺硼烷 (DMAB) 浓度) 将该拉曼光谱仪 170 耦接到该控制器 260。pH 输出信号线 250 上、来自该探针 180 的输出信号 (响应该电镀液样品的 pH) 将该 pH 探针 180 耦接到该控制器 260。化学制剂控制信号总线 270 将该控制器 260 连接到该化学制剂控制系统 220。

[0034] 该控制器 260 采用该可见光光谱仪 (VIS) 输出信号、该拉曼光谱仪输出信号和该 pH 探针输出信号来计算任何工艺化学制剂的添加以及该电镀液的排出以保持所需的电镀液组分,采用下面详细描述的方法。该控制器 260 利用该化学制剂控制信号总线 270 将多个控制信号发送至该化学制剂控制系统 220 以打开和关闭该多个节流阀 130,由此执行所需的工艺化学制剂添加和电镀槽排出。技术人员将认识到许多公知的方法可用来构造该化学制剂控制系统 220、该控制器 260 和该化学制剂控制信号总线 270。

[0035] 例如,该化学制剂控制系统 220 可采用气动操作的节流阀、电磁阀或其他装置用以改变流体流量。该化学制剂控制系统 220 还可结合用来测量流体参数的装置,如体积或质量流率或者总的流体体积。该控制器 260 可包括个人计算机 (PC)、可编程逻辑控制器 (PLC)、现场可编程门阵列 (FPGA) 或其他可编程电子器件。该化学制剂控制信号总线 270 可以是一系列分立的控制电线,或可使用多个公知的串联和并联数据传输协议运行,如以太网、CAN, RS-232, 及其无线版本的变形。另外,该控制器 260 可包括用于记录数据的装置或者用于提供数据至输出装置如监视器或打印机 (未示)。

[0036] 电镀液控制的方法

[0037] 现在将描述建立和保持包含电镀液的化学成分的浓度的示范性方法。在下面的讨论中,将引入两种通常类型的计算,补充计算和配量计算。

[0038] 补充计算指的是添加一种或多种化学制剂溶液以在该化学制剂输送单元 (CDU) 中产生电镀槽、满足一组目标值。配量计算指的是当该电镀槽偏离该目标值时,添加一种或多种化学制剂溶液以调节该电镀槽组分。概念上,补充是用来创建或添加到电镀槽,而配量补偿电镀工艺过程中各种化学物质损失的消耗。该补充和配量计算的目标是以最少的计算次数给出准确的电镀槽组分,从而避免反复试验的重复,这种重复会使得电镀工艺失去控制。

[0039] 为了进一步便于下面的讨论,将引入多个参数,下面在表 I 中概括这些参数。

[0040]

参数	简化符号	参数描述
$V_{\text{CDU, orig}}$	A	原始 CDU 溶液体积
$C_{\text{DMAB, CDU}}$	B	原始 CDU DMAB 浓度
V_{CMS}	C	CMS 的补充体积
$A_{\text{CDU, orig}}$	D	原始 CDU 吸收率

$C_{\text{DMAB, upply}}$	E	DMAB 浓度 (适用于配量和补充)
$C_{\text{DMAB, CDU}}$	F	目标 CDU DMAB 浓度
A_{CDU}	G	目标 CDU 吸收率
A_{CMS}	H	CMS 吸收率
$\text{pH}_{\text{CDU, orig}}$	I	原始 CDU pH
pH_{CDU}	J	目标 CDU pH
$V_{\text{CMS, repl.}}$		补充 CMS (化学制品补充溶液) 体积
$V_{\text{CMS, dose}}$		配量 CMS (化学制品补充溶液) 体积
$V_{\text{DMAB, repl.}}$		补充 DMAB 体积
$V_{\text{DMAB, dose}}$		配量 DMAB 体积
$V_{\text{pH, adj., repl.}}$		补充 pH 调节剂体积
$V_{\text{pH, adj., dose}}$		配量 pH 调节剂体积
$V_{\text{DI, repl.}}$		补充去离子 (DI) 水体积
$V_{\text{DI, dose}}$		配量去离子 (DI) 水体积
V_{CDU}		CDU 中目标溶液体积
$V_{\text{CDU, add}}$		最小 CDU 溶液体积 (如果达到, 则必须 向 CDU 添加额外的溶液)

[0041] 表 I

[0042] 表 I 中, 该缩写 CDU 指的是化学制剂输送单元, 该缩写 CMS 指具有电镀槽的目标组分的化学制品补充溶液。该示范实施例中, 该化学制品补充溶液是金属离子的源。进一步下标 “dose” 和 “repl.” 用来区分在配量或补充情况下, 特定溶液的体积和用途。(在这个示范实施例中, 每种化学制剂的配量和补充溶液体积源于单个源, 并因此具有同样的浓度。因此, 例如, 二甲胺硼烷溶液的浓度 ($C_{\text{DMAB, repl.}}$) 适用于配量和补充计算两者。

[0043] 用于钴钨磷化物 (CoWP) 的无电沉积的电镀槽包括五种化学制剂溶液: 无电 CoWPB 溶液作为金属离子源, 四甲基氢氧化铵 (TMAH) 作为 pH 调节剂, 柠檬酸作为络合剂以及 pH 调节剂, 二甲胺硼烷 (DMAB) 作为还原剂, 以及去离子 (DI) 水。(在下面进行的讨论中, 该化学制剂溶液将用上面定义的缩写代替)。这些化学制剂溶液每个对于该电镀槽的 pH 的影响对于计算配量和补充需要的化学制剂的相对体积是重要的。

[0044] 图 3 是 DI 水、TMAH、柠檬酸和 DMAB 对该无电 CoWPB 溶液（含钴、钨、磷和硼离子）组成的溶液的 pH 的影响的图表表示，如利用本领域技术人员公知的化学滴定的方法确定。参照图 4，一般滴定图表表示 pH 的改变（由 ΔpH 表示），可与具有斜率 K 的线性函数改变的溶液的容积率相关。按照图 4 的示例，该化学制剂溶液 TMAH、柠檬酸、DMAB 和 DI 每个对溶液槽的 pH 的影响可由下面的方程来表示：

$$[0045] \quad \Delta pH_{CMS} = \frac{V_{CMS}}{V_{CDU,orig} + V_{DMAB} + V_{pH,adj.} + V_{DI}} K_{CMS} \quad (1)$$

$$[0046] \quad \Delta pH_{DI} = \frac{V_{DI}}{V_{CDU,orig} + V_{DMAB} + V_{pH,adj.} + V_{CMS}} K_{DI} \quad (2)$$

$$[0047] \quad \Delta pH_{DMAB} = \frac{V_{DMAB, repl}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{CMS} + V_{DI}} K_{DMAB} \quad (3)$$

$$[0048] \quad \Delta pH_{pH,adj.} = \frac{V_{pH,adj.}}{V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{DMAB} + V_{DI}} K_{pH,adj.} \quad (4)$$

[0049] 方程 (1)-(4) 中 ΔpH_{CMS} 、 ΔpH_{DI} 、 ΔpH_{DMAB} 和 $\Delta pH_{pH,adj.}$ 的值表示分别添加 CMS、DI、DMAB 和 pH 调节剂溶液所导致的溶液 pH 的变化。这些溶液添加剂的体积分别是 V_{CMS} 、 V_{DI} 、 V_{DMAB} 和 $V_{pH,adj.}$ ，并适用于配量和补充两种情况。 K_{DI} 、 K_{DMAB} 和 $K_{pH,adj.}$ 的值是滴定响应曲线的斜率，例如， K_{DI} 、 $K_{pH,adj.}$ 和 K_{DMAB} 可分别从图 3A、3B 和 3D 确定。可利用本领域技术人员公知的方法，生成电镀工艺中通常采用的其他化学制剂（例如，CMS）的类似的滴定曲线。

[0050] 下面的方程涉及电镀槽属性的目标值，如体积、浓度、pH 和该电镀槽化学制剂的吸收率：

$$[0051] \quad C'_{DMAB,CDU} = \frac{V_{CDU,orig} C_{DMAB,CDU} + V_{DMAB} C_{DMAB}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{CMS} + V_{DI}} \quad (5)$$

$$[0052] \quad C'_{DMAB,CDU} = \frac{V_{CDU,orig} C_{DMAB,CDU} + V_{DMAB} C_{DMAB}}{V_{CDU,orig} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{CMS} + V_{DI}} \quad (6)$$

$$[0053] \quad pH'_{CDU} = pH_{CDU,orig} + \Delta pH_{DMAB} + \Delta pH_{pH,adj.} + \Delta pH_{CMS} + \Delta pH_{DI} \quad (7)$$

$$[0054] \quad V'_{CDU} = V_{CDU,orig} + V_{CMS} + V_{pH,adj.} + V_{DMAB} + V_{DI} \quad (8)$$

[0055] 其中 $C'_{DMAB,CDU}$ 表示该化学制剂输送单元 (CDU) 中溶液中的 DMAB 的目标浓度， A'_{CDU} 表示该 CDU 中溶液的目标吸收率， pH'_{CDU} 表示该 CDU 中溶液的目标 pH。值 V'_{CDU} 表示进行添加后该 CDU 中希望的溶液容积。因为该 CDU 的容积有限，所以需要执行所有的计算以便获得的溶液容积不超出该 CDU 的容量。如果计算出的添加到该 CDU 的量超出其容量，则可排出该 CDU 中任何已有溶液的一部分以便在完成添加之后获得需要的容积 V'_{CDU} 。

[0056] 取决于该 CDU 中电镀槽溶液的条件，可改变计算该配量和补充体积的方法。具体地，下面描述三种情况，每个具有不同的计算方法：

[0057] 情况 i：该 CDU 中溶液的 VIS 吸收率高：计算 $V_{DI,dose}$ 、 $V_{DMAB,dose}$ 和 $V_{pH,adj.,dose}$

[0058] 情况 ii：该 CDU 中溶液的 VIS 吸收率低：计算 V_{CMS} 、 $V_{DMAB,dose}$ 、 $V_{pH,adj.,dose}$

[0059] 情况 iii：该 CDU 中 DMAB 浓度高：计算 V_{CMS} 、 $V_{DI,dose}$ 、 $V_{pH,adj.,dose}$

[0060] 实践中，为全部三种情况执行配量和补充计算；一旦计算完成，从三组结果的对比中选择用于配量和补充的实际值。这些结果的对比将表明仅有一个计算方法产生用于全部

配量体积的非负值。对于配量添加,其他两种计算方法将产生一个或多个负值。在三组结果的选择中,丢弃那些负体积结果,以及选择产生全部正配量的结果用于控制。因此,容易辨别出对于任意给定的工艺条件组的合适的计算。对于上面每一种情况,采用两阶段过程用于该配量和补充体积计算:

[0061] 1、计算配量体积(即,确定将该 CDU 中溶液调节至 DMAB 浓度、吸收率和 pH 的目标值所需的化学制剂体积)

[0062] 2、如果该配量溶液体积小于该 CDU 中标准和额外值之间的差,则计算补充体积,使用补充溶液来补足该差,即,满足下面的方程:

$$[0063] \quad V_{\text{dosing}} + V_{\text{replenish}} = V_{\text{CDU, norm}} - V_{\text{CDU, add}}$$

[0064] 其中: V_{dosing} 是该添加的配量溶液的容积,该配量溶液包括 $V_{\text{CMS, dose}}$ 、 $V_{\text{DI, dose}}$ 、 $V_{\text{DMAB, dose}}$ 和 $V_{\text{pH, adj., dose}}$; $V_{\text{replenish}}$ 是所添加的补充溶液的体积,该补充溶液包括 $V_{\text{DMAB, repl.}}$ 、 $V_{\text{CMS, repl.}}$ 、 $V_{\text{DI, repl.}}$ 和 $V_{\text{pH, adj., repl.}}$; $V_{\text{CDU, norm}}$ 是该 CDU 中目标溶液体积;以及 $V_{\text{CDU, add}}$ 是该 CDU 中最小溶液体积。

[0065] 情况 i: 当 CDU 中 VIS 吸收率高时,配量

[0066] 参照图 5,化学制剂输送单元(CDU)中溶液吸收率高时配量计算的流程图开始于高 VIS 配量开始框 502,用以该配量计算。对于这个例子,高吸收率近似等于或大于 1 ($A_{\text{CDU, orig}} \geq \sim 1$)。第一 DMAB 配量体积框 504 按照下面的公式计算配量体积 $V_{\text{DMAB, dose}}$:

$$[0067] \quad V_{\text{DMAB, dose}} = \frac{F(AD + CH) - GBA}{GE}$$

$$[0068] \quad = \frac{C_{\text{DMAB, CDU}} (V_{\text{CDU, orig}} A_{\text{CDU, orig}} + V_{\text{CMS}} A_{\text{CMS}}) - A_{\text{CDU}} C_{\text{DMAB, CDU}} V_{\text{CDU, orig}}}{A_{\text{CDU}} C_{\text{DMAB, repl.}}} \quad (10)$$

[0069] 该配量体积 $V_{\text{DMAB, dose}}$ 接下来传到第一 pH 调节剂配量体积框 506,其按照下面的方程计算 pH 调节剂配量体积 $V_{\text{pH, dose}}$:

$$[0070] \quad V_{\text{pH, dose}} = \frac{2\beta K_{\text{DI}} + \delta K_{\text{DI}} + \Omega\beta - \delta K_{\text{pH}}}{2(K_{\text{pH}} + K_{\text{DI}} + \Omega)}$$

[0071]

$$\pm \frac{\sqrt{(\delta K_{\text{pH}} - 2\beta K_{\text{DI}} - \delta K_{\text{DI}} - \Omega\beta)^2 - 4(K_{\text{pH}} + K_{\text{DI}} + \Omega)[K_{\text{DI}}(\beta\delta + \beta^2) - \Omega(\delta^2 + \delta\beta)]}}{2(K_{\text{pH}} + K_{\text{DI}} + \Omega)} \quad (11)$$

[0072] 方程(11)中,可进行下面的代换(使用表格 I 中总结的变量)以简化方程的格式:

$$[0073] \quad \alpha = \frac{K_{\text{DMAB}} V_{\text{DMAB, dose}}}{A + \beta} \quad (12)$$

$$[0074] \quad \beta = \frac{A(D - G)}{G} - V_{\text{DMAB, dose}} \quad (13)$$

$$[0075] \quad \delta = V_{\text{DMAB, dose}} + V_{\text{CDU, orig}} \quad (14)$$

$$[0076] \quad \Omega = J - I - \alpha \quad (15)$$

[0077] 因为方程(11)包含平方根的计算,所以该等式有两种可能的数学上的解。丢弃产生负解的结果。如果两个数学上的解都是正的,则选择较大的。计算进行到 DI 配量体积框 508,其使用计算出的值 $V_{\text{DMAB, dose}}$ 和 $V_{\text{pH, dose}}$ 按照下面的方程计算 DI 配量体积 $V_{\text{DI, dose}}$:

$$\begin{aligned}
 [0078] \quad V_{DI,dose} &= \beta - V_{pH,adj,dose} \\
 [0079] \quad &= \frac{V_{CDU,orig} (A_{CDU,orig} - A'_{CDU})}{A'_{CDU}} - V_{DMAB,dose} - V_{pH,adj,dose} \quad (16)
 \end{aligned}$$

[0080] 情况 i 的配量计算现在进行到第一体积检查框 510, 其检查任何情况 i 配量体积 ($V_{DMAB,dose}$, $V_{pH,dose}$ 和 $V_{DI,dose}$) 是否是负的。如果任何该体积是负的, 计算进行到第一丢弃计算框 512, 其丢弃无效的计算。如果全部配量体积都是正的, 则计算进行到第一最大配量体积检查框 514, 其检查该总的配量添加体积 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 是否将该总的 CDU 溶液体积增加至高于值 V_{MAX} 。如果超过 V_{MAX} , 则执行进行到第一 CDU 排出框 516, 其使得该 CDU 部分排空。一种用于选择要从该 CDU 排出的溶液量的方法是去除与该总的配量体积超过 V_{MAX} 的量相等的溶液量。从该 CDU 去除溶液改变该配量计算的起始状态。所以, 将执行重置为高 VIS 配量开始框 502。

[0081] 如果没有超过该配量体积检查框 514 中的 V_{MAX} , 该计算进行到第一最小配量体积检查框 518, 其检查该总的配量体积 ($V_{DMAB,dose} + V_{pH,dose} + V_{DI,dose}$) 是否小于容积 V_{MIN} , 其中 V_{MIN} 是一个体积, 当该起始 CDU 溶液体积 $V_{CDU,orig}$ 超过 $V_{CDU,ADD}$, 则需要该 CDU 中添加之前最小可允许的溶液容积。如果该总的配量体积大于 V_{MIN} , 则该计算进行到第一计算完成框 520。该配量体积 $V_{pH,dose}$ 和 $V_{DI,dose}$ 准备好用于控制溶液添加到该 CDU。如果该总的配量体积小于 V_{MIN} , 则该 CDU 需要额外的溶液。执行进行到第一补充计算框 522, 其通过下面进一步解释的方法执行补充计算。

[0082] 当 CDU 中 VIS 吸收率低时配量

[0083] 参照图 6, 当化学制剂输送单元 (CDU) 中溶液吸收率低时配量计算的流程开始于低 VIS 配量开始框 602 用以该配量计算。对于这个例子, 低吸收率大约小于 1 ($A_{CDU,orig} < \sim 1$)。第二 CMS 配量体积框 604 按照下面的方程计算配量体积 $V_{DMAB,dose}$:

[0084]

$$V_{DMAB,dose} = \frac{C'_{DMAB,CDU} (V_{CDU,orig} + V_{pH,adj} + V_{CMS}) - C_{DMAB,CDU} V_{CDU,orig}}{C_{DMAB, repl.} - C'_{DMAB,CDU}} \quad (17)$$

[0085] 在方程 (17) 的赋值中, 该第二 DMAB 配量体积框 604 使用简化的假设 :

$$[0086] \quad V_{CDU,orig} + V_{CMS} \gg V_{pH,adj} \quad (18)$$

$$[0087] \quad V_{CDU,orig} + V_{DMAB,dose} \gg V_{pH,adj} \quad (19)$$

[0088] 方程 (18) 允许在方程 (17) 中忽略 pH 调节剂溶液的体积, 所以方程 (17) 简化为 :

$$[0089] \quad V_{DMAB,dose} = \frac{C'_{DMAB,CDU} (V_{CDU,orig} + V_{CMS}) - C_{DMAB,CDU} V_{CDU,orig}}{C_{DMAB, repl.} - C'_{DMAB,CDU}} \quad (20)$$

[0090] 计算进行到第一 CMS 配量体积框 606, 其按照下面的方程计算配量体积 $V_{CMS,dose}$:

$$[0091] \quad V_{CMS,dose} = \frac{A'_{CDU} (V_{CDU,orig} + V_{pH,adj} + V_{DMAB, repl.}) - A_{CDU,orig} V_{CDU,orig}}{A_{CMS} - A'_{CDU}} \quad (21)$$

[0092] 方程 (18) 和 (19) 的假设由该第一 CMS 配量体积框 606 采用, 将框 606 执行的计算简化为下面形式 :

$$[0093] \quad V_{CMS,dose} = \frac{A'_{CDU} (V_{CDU,orig} + V_{DMAB, repl.}) - A_{CDU,orig} V_{CDU,orig}}{A_{CMS} - A'_{CDU}} \quad (22)$$

[0094] 情况 ii 的配量计算现在进行到第二 pH 调节剂配量体积框 608, 其使用分别由方程 (20) 和 (22) 计算的值 $V_{\text{DMAB}, \text{dose}}$ 和 $V_{\text{CMS}, \text{dose}}$ 基于下列关系计算该 pH 调节剂配量体积 $V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}$:

$$\begin{aligned}
 \text{[0095]} \quad \text{pH}'_{\text{CDU}} - \text{pH}_{\text{CDU}, \text{orig}} &= \frac{V_{\text{CMS}} K_{\text{CMS}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{DMAB}, \text{dose}} + V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}} \\
 \text{[0096]} \quad &+ \frac{V_{\text{DMAB}} K_{\text{DMAB}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}} \\
 \text{[0097]} \quad &+ \frac{V_{\text{pH}, \text{adj}} K_{\text{pH}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DMAB}, \text{dose}}} \quad (23)
 \end{aligned}$$

[0098] 可以忽略方程 (23) 分母部分中 pH 调节剂的容积, 从而将该表达式简化为:

$$\begin{aligned}
 \text{[0099]} \quad \text{pH}'_{\text{CDU}} - \text{pH}_{\text{CDU}, \text{orig}} &= \frac{V_{\text{CMS}} K_{\text{CMS}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{DMAB}, \text{dose}}} \\
 \text{[0100]} \quad &+ \frac{V_{\text{DMAB}, \text{dose}} K_{\text{DMAB}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{CMS}}} \\
 \text{[0101]} \quad &+ \frac{V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}} K_{\text{pH}}}{V_{\text{CDU}, \text{orig}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DMAB}, \text{dose}}} \quad (24)
 \end{aligned}$$

[0102] 在适当的重新整理之后, 可为 $V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}$ 解方程 (24)。一旦确定 pH 调节剂的配量体积, 重新评估 DMAB 和 CMS 的配量体积以提高该计算的准确性。 $V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}$ 的值传到第一重新计算的 DMAB 配量体积框 610, 其按照方程 (17) 重新计算和更新该 DMAB 配量体积 $V_{\text{DMAB}, \text{dose}}$ 。在这个例子中, 该 pH 调节剂配量体积在该计算中采用, 并且不能忽略。计算进行到第一重新计算的 CMS 配量体积框 612, 其按照方程 (23) 重新计算和更新该 CMS 配量体积 $V_{\text{CMS}, \text{dose}}$ 。并且, $V_{\text{pH}, \text{adj}, \text{dose}}$, 该 pH 调节剂配量体积, 在该计算中采用并且不能忽略。

[0103] 情况 ii 的配量计算现在进行到第二体积检查框 614, 其确定任何该情况 ii 配量体积 ($V_{\text{DMAB}, \text{dose}}$, $V_{\text{pH}, \text{dose}}$ 和 $V_{\text{DI}, \text{dose}}$) 是否为负。如果任何该体积为负, 计算进行到第二丢弃计算框 616, 其丢弃无效的计算。如果全部配量体积为正, 计算进行到第二最大配量体积检查框 618, 其检查该总的配量体积 ($V_{\text{DMAB}, \text{dose}} + V_{\text{pH}, \text{dose}} + V_{\text{DI}, \text{dose}}$) 的添加量值否将该总的 CDU 溶液体积增加超过该值 V_{MAX} 。如果超过 V_{MAX} , 执行进行到第二 CDU 排出框 620, 其使得该 CDU 部分排空。一种用于选择待从该 CDU 排出的溶液的量的方法是去除等于该总的配量体积超过 V_{MAX} 的量的溶液量。从该 CDU 去除溶液改变该配量计算的起始状态。所以, 将执行重新设置到低 VIS 配量开始框 602。

[0104] 如果没有超过第二最大配量体积检查框 618 中的 V_{MAX} , 则该计算进行到第二最小配量体积检查框 622, 其检查总的配量体积 ($V_{\text{DMAB}, \text{dose}} + V_{\text{pH}, \text{dose}} + V_{\text{DI}, \text{dose}}$) 是否小于容积 V_{MIN} 。如果该总的配量体积大于 V_{MIN} , 则该计算进行到第二计算完成框 624。该配量体积 $V_{\text{DMAB}, \text{dose}}$ 、 $V_{\text{pH}, \text{dose}}$ 和 $V_{\text{DI}, \text{dose}}$ 准备好用于控制对该 CDU 的溶液添加。如果该总的配量体积小于 V_{MIN} , 则 CDU 需要额外的溶液。执行进行到第二补充计算框 626, 其通过下面进一步解释的方法执行补充计算。

[0105] CDU 中 DMAB 浓度高时配量

[0106] 参照图 7, 化学制剂输送单元 (CDU) 中溶液 DMAB 浓度高时配量计算的流程开始于

高 DMAB 配量开始框 702,用以该配量计算。对于这个例子,高 DMAB 浓度大约大于 45 毫摩尔 ($C_{\text{DMAB,orig}} > \sim 0.45\text{mM}$)。开始于假设 $V_{\text{DMAB,dose}} = 0$,第二 CMS 配量体积框 704 按照下面的方程计算配量体积 $V_{\text{CMS,dose}}$:

$$[0107] \quad A'_{\text{CDU}} = \frac{V_{\text{CDU,orig}} A_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS}} A_{\text{CMS}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{pH,adj.}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DI}}} \quad (25)$$

[0108] 在重新整理之后给出 :

$$[0109] \quad V_{\text{CMS,dose}} = \frac{V_{\text{CDU}} (A'_{\text{CDU}} C_{\text{DMAB,CDU}} - A_{\text{CDU}} C'_{\text{DMAB,CDU}})}{C'_{\text{DMAB,CDU}} A_{\text{CMS}}} \quad (26)$$

[0110] 计算进行到第一 DI 配量体积框 706,计算配量体积 $V_{\text{DI,dose}}$ 开始于下面的方程 :

$$[0111] \quad C'_{\text{DMAB,CDU}} = \frac{V_{\text{CDU,orig}} C_{\text{DMAB,CDU}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{pH,adj.}} + V_{\text{CMS,dose}} + V_{\text{DI,dose}}} \quad (27)$$

[0112] 使用假设条件 :

$$[0113] \quad V_{\text{CDU}} + V_{\text{CMS,dose}} + V_{\text{DI,dose}} \gg V_{\text{pH,adj.}} \quad (28)$$

[0114] 通过利用方程 (28) 的假设重新整理方程 (27),并且采用由框 704 计算出的 $V_{\text{CMS,dose}}$ 的值,该容积 $V_{\text{DI,dose}}$ 计算为 :

$$[0115] \quad V_{\text{DI,dose}} = \frac{V_{\text{CDU,orig}} C_{\text{DMAB,CDU}} - C'_{\text{DMAB,CDU}} (V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS,dose}})}{C'_{\text{DMAB,CDU}}} \quad (29)$$

[0116] 情况 iii 的配量计算现在进行到第二 pH 调节剂配量体积框 708,其使用分别由方程 (26) 和 (29) 计算的 $V_{\text{CMS,dose}}$ 和 $V_{\text{DI,dose}}$ 以根据下面的关系计算该 pH 调节剂配量体积 $V_{\text{pH,adj,dose}}$:

$$[0117] \quad \text{pH}'_{\text{CDU}} - \text{pH}_{\text{CDU,orig}} = \frac{V_{\text{CMS}} K_{\text{CMS}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{DI,dose}} + V_{\text{pH,adj.,dose}}} \\ [0118] \quad + \frac{V_{\text{DI}} K_{\text{DI}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{pH,adj.,dose}}} \\ [0119] \quad + \frac{V_{\text{pH,adj.}} K_{\text{pH}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DI,dose}}} \quad (30)$$

[0120] 方程 (30) 的分母部分中的该 pH 调节剂的容积可以忽略,将该表达式简化为 :

$$[0121] \quad \text{pH}'_{\text{CDU}} - \text{pH}_{\text{CDU,orig}} = \frac{V_{\text{CMS}} K_{\text{CMS}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{DI,dose}}} \\ [0122] \quad + \frac{V_{\text{DI,dose}} K_{\text{DI}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CS,dose}}} \\ [0123] \quad + \frac{V_{\text{pH,adj.,dose}} K_{\text{pH}}}{V_{\text{CDU,orig}} + V_{\text{CMS,dose}} + V_{\text{DI,dose}}} \quad (31)$$

[0124] 在适当的重新整理之后,可为 $V_{\text{pH,adj,dose}}$ 解方程 (31)。一旦确定 pH 调节剂的配量体积,则重新评估 DMAB 和 CMS 的配量体积以提高该计算的准确性。将 $V_{\text{pH,adj,dose}}$ 值传到第

二重新计算的 CMS 配量体积框 710, 其按照方程 (26) 重新计算和更新该 CMS 配量体积 $V_{CMS, dose}$ 。在这个例子中, 该 pH 调节剂配量体积在该计算中采用, 并且不能忽略。计算进行到第一重新计算的 DI 配量体积框 712, 其按照方程 (29) 重新计算和更新该 DI 配量体积 $V_{DI, dose}$ 。并且, 该 pH 调节剂配量体积在该计算中采用并且不能忽略。

[0125] 情况 iii 的配量计算现在进行到第三体积检查框 714, 其检查任何情况 iii 的配量体积 ($V_{DMAB, dose}$ 、 $V_{pH, dose}$ 和 $V_{DI, dose}$) 是否是负的。如果任何该体积是负的, 则计算进行到框第三丢弃计算框 716, 其丢弃无效的计算。如果全部配量体积都是正的, 计算进行到第二最大配量体积检查框 718, 其检查该总的配量体积添加 ($V_{DMAB, dose} + V_{pH, dose} + V_{DI, dose}$) 是否将该总的 CDU 溶液体积增加至高于该值 V_{MAX} 。如果超过 V_{MAX} , 则执行进行到第三 CDU 排出框 720, 其导致部分排空该 CDU。一种用于选择待从该 CDU 排出的溶液的量的方法是去除等于该总的配量体积超过 V_{MAX} 的量的溶液。从该 CDU 去除溶液改变该配量计算的起始条件。所以, 执行重新设置到高 DMAB 配量开始框 702。

[0126] 如果没有超过该第三最大配量体积检查框 718 中的 V_{MAX} , 该计算进行到第三最小配量体积检查框 722, 其检查该总的配量体积 ($V_{DMAB, dose} + V_{pH, dose} + V_{DI, dose}$) 是否小于该容积 V_{MIN} 。如果该总的配量体积大于 V_{MIN} , 则计算进行到第三计算完成框 724。配量体积 $V_{DMAB, dose}$ 、 $V_{pH, dose}$ 和 $V_{DI, dose}$ 准备好用于控制溶液添加到该 CDU。如果该总的配量体积小于 V_{MIN} , CDU 需要额外的溶液。执行进行到第三补充计算框 726, 其通过下面进一步解释的方法执行补充计算。

[0127] 补充计算

[0128] 在本发明的这个示范实施例, 如果 (上面描述的) 情况 i、ii 或 iii 的任何配量计算需要对应的补充计算, 则该补充体积由下面参照图 8 描述的方法确定。

[0129] 图 8 中, 计算开始于补充计算开始框 802, 该计算的进入点接着进行到 CMS 补充体积框 804, 其按照下面的方程计算 CMS 补充体积 $V_{CMS, repl}$:

$$[0130] \quad V_{CMS, repl} = \frac{A'_{CDU} V_{repl}}{A_{CMS}} \quad (32)$$

[0131] 其中 V_{repl} 是上面在该配量计算中描述的计算确定的补充溶液的总的体积。方程 (32) 估算 CMS 补充溶液的体积, 其必须额外满足下面的关系:

$$[0132] \quad A'_{CDU} = \frac{V_{CMS, repl} A_{CMS}}{V_{pH, adj, repl} + V_{DMAB, repl} + V_{CMS, repl} + V_{DI, repl}} \quad (33)$$

[0133] 以及

$$[0134] \quad V_{repl} = V_{pH, adj, repl} + V_{DMAB, repl} + V_{CMS} + V_{DI} \quad (34)$$

[0135] 补充溶液计算进行到吸收率和 pH 情况选择框 806, 其根据预先考虑该 CMS 吸收率和 pH 是相对恒定或是随着增加其他电镀液成分而变化选择该补充计算的进一步路径。

[0136] CMS 吸收率和 pH 相对恒定的情况

[0137] 如果该 CMS 吸收率和 pH 相对恒定, 则该补充计算进行到用于常量参数的 DMAB 补充体积框 808A、用于常量参数的 DI 补充体积框 810A 和常量参数的 pH 调节剂补充体积框 812A。这些框计算 DMAB、DI 和 pH 调节剂补充溶液的补充体积以满足下面的关系:

$$[0138] \quad V_{repl} = V_{CMS, repl} (1 + \alpha_{pH, adj, repl} + \alpha_{DI, repl} + \alpha_{DMAB, repl}) \quad (35)$$

[0139] 其中:

$$[0140] \quad \alpha_{pH, adj, repl} V_{CMS, repl} = V_{pH, adj, repl} \quad (36a)$$

[0141] $\alpha_{\text{DMAB, repl}} V_{\text{CMS, repl}} = V_{\text{DMAB, repl}}$ (36b)

[0142] $\alpha_{\text{DI, repl}} V_{\text{CMS, repl}} = V_{\text{DI, repl}}$ (36c)

[0143] 在实际的实现中,框 804、808A、810A 和 812A 可以不同的顺序执行或可由技术人员公知的方法同时求解。例如,实现电子计算的商业软件往往结合迭代结算器,其可用于找到同时满足多个数学上要求和约束的解。

[0144] 一旦计算补充体积 $V_{\text{CMS, repl}}$ 、 $V_{\text{pH, adj, repl}}$ 、 $V_{\text{CMS, repl}}$ 和 $V_{\text{DMAB, repl}}$ 以满足总的补充体积 V_{repl} , 则执行进行到补充计算完成框 814, 以及该补充体积准备好用于控制对该 CDU 的溶液添加。

[0145] CMS 吸收率和 pH 变化的情况

[0146] 如果该 CMS 吸收率和 pH 变化, 则该补充计算进行到具有滴定斜率的 DMAB 补充体积框 808B、具有滴定斜率的 DI 补充体积框 810B、具有滴定斜率的 pH 调节剂补充体积框 812B。这些框计算 DMAB、DI 和 pH 调节剂补充溶液的补充体积以满足下面的关系:

[0147]
$$C'_{\text{DMAB, CDU}} = \frac{V_{\text{DMAB, repl}} \cdot C_{\text{DMAB, repl}}}{V_{\text{pH, adj, repl}} + V_{\text{DMAB, repl}} + V_{\text{CMS, repl}} + V_{\text{DI, repl}}} \quad (37)$$

[0148] 该具有滴定斜率的 DMAB 补充体积框 808B 由下面的方程计算该 DMAB 补充体积:

[0149]
$$V_{\text{DMAB, repl}} = \frac{C'_{\text{DMAB, CDU}} V_{\text{repl}}}{C_{\text{DMAB, repl}}} \quad (38)$$

[0150] 然后该框 810B 和 812B 使用下面的关系来计算补充体积 $V_{\text{DI, repl}}$ 和 $V_{\text{pH, adj, repl}}$:

[0151]

$$\text{pH}'_{\text{CDU}} = \text{pH}_{\text{CMS}} + \frac{V_{\text{DI}} K'_{\text{DI}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{DI}}} + \frac{V_{\text{pH, adj}} K'_{\text{pH}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{pH, adj}}} + \frac{V_{\text{DMAB, repl}} K'_{\text{DMAB, repl}}}{V_{\text{repl}} - V_{\text{DMAB, repl}}} \quad (39)$$

[0152] $V_{\text{repl}} = V_{\text{pH, adj}} + V_{\text{DMAB, repl}} + V_{\text{CMS}} + V_{\text{DI}} \quad (40)$

[0153] 方程 (39) 中, 该化学制品补充溶液 (CMS) 变化的 pH 和吸收率用滴定斜率来包括:

[0154]
$$K'_{\text{DI}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{DI}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41a)$$

[0155]
$$K'_{\text{DMAB}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{DMAB}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41b)$$

[0156]
$$K'_{\text{pH, adj}} = \frac{A_{\text{CMS}} K_{\text{pH, adj}}}{A'_{\text{CDU}}} \quad (41c)$$

[0157] 这些滴定斜率已经在上面参照图 3 和 4 讨论。在实际的实现中,框 804、808B、810B 和 812B 可以不同的顺序执行或可通过技术人员公知的方法同时求解。

[0158] 一旦计算该补充体积 $V_{\text{CMS, repl}}$ 、 $V_{\text{pH, adj, repl}}$ 、 $V_{\text{CMS, repl}}$ 和 $V_{\text{DMAB, repl}}$ 以满足该总的补充体积 V_{repl} , 则执行进行到补充计算完成框 814, 该补充体积准备好用于控制对该 CDU 的溶液添加。

[0159] 在前述的说明中, 本发明已经参照其具体实施例描述。然而, 对于技术人员, 显然可对其进行多种不同的修改和变化而不背离如所附权利要求中阐述的本发明的更广泛的主旨和范围。例如, 尽管本发明的设备和方法主要参照钴钨磷化物的无电沉积来描述, 但是技术人员将认识到本发明还适用于其他材料的无电沉积、适用于分析和控制电镀液以及适用于需要确定同时存在于溶液中的有机和金属成分浓度的其他化学制剂工艺。例如, 本发

明的具体实施例可有益地适用于磷化镍 (NiP) 的无电镀。在这个具体实施例中,次磷酸盐用来替代 DMAB 作为还原剂,溶液中镍离子浓度将使用可见光光谱仪 (VIS) 或吸收剂响应该镍离子的波长通过吸收来测量。因而,该说明书和附图应当认为是说明性的而非限制意义。

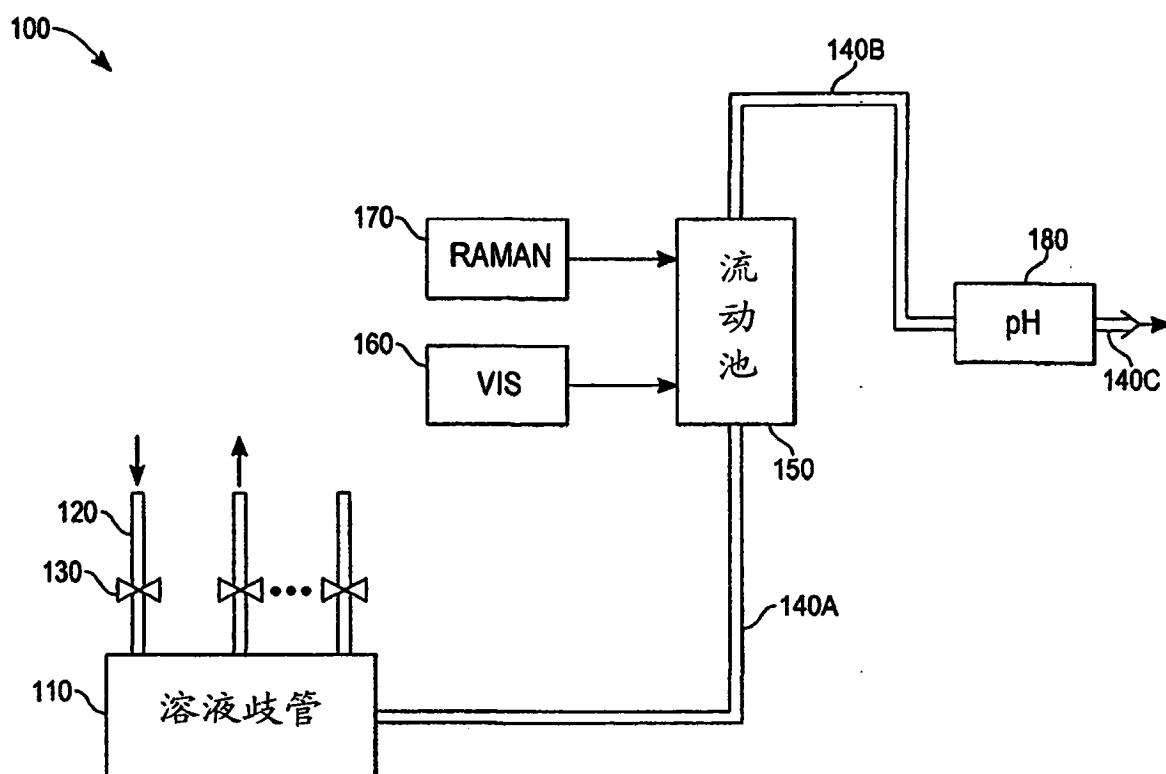


图 1

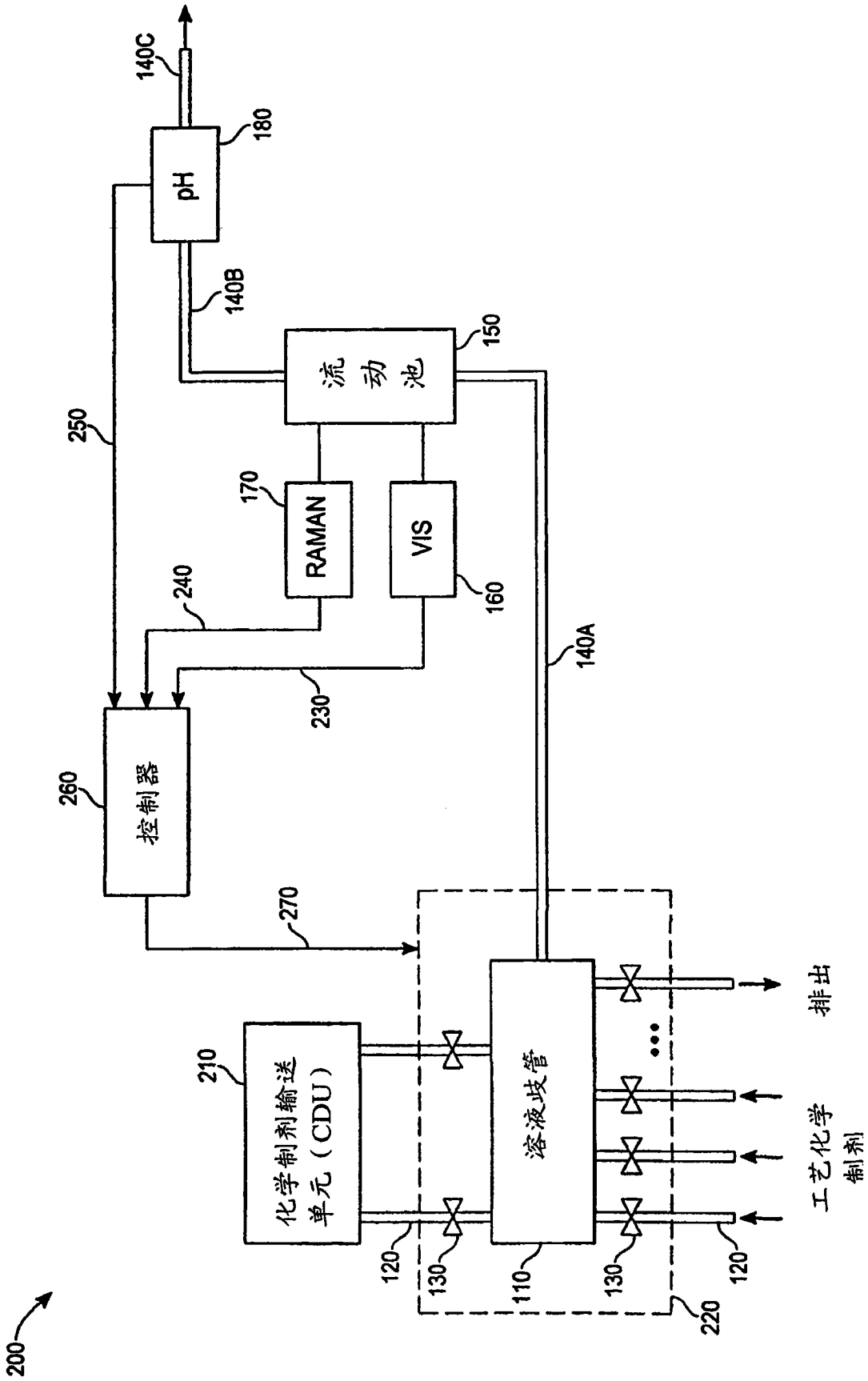


图 2

DI 水对 100ml CoWPB pH 的影响

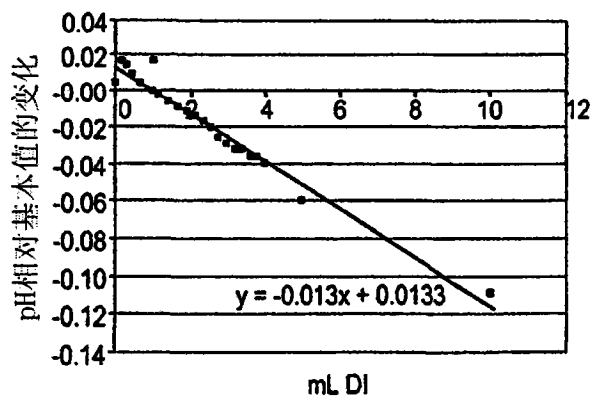


图 3A

TMAH 对 100ml CoWPB pH 的影响

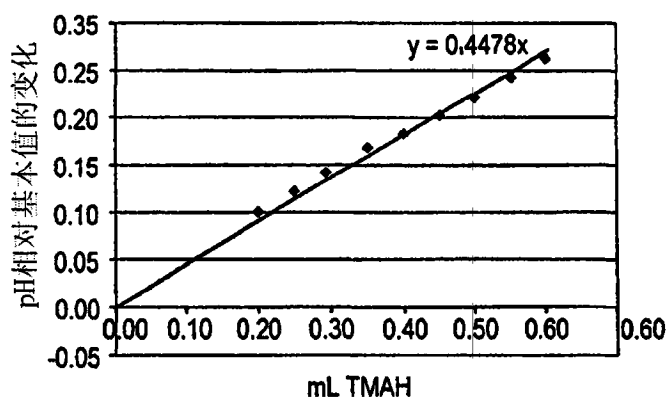


图 3B

用 1M 柠檬酸对 100ml CoWPB 进行滴定

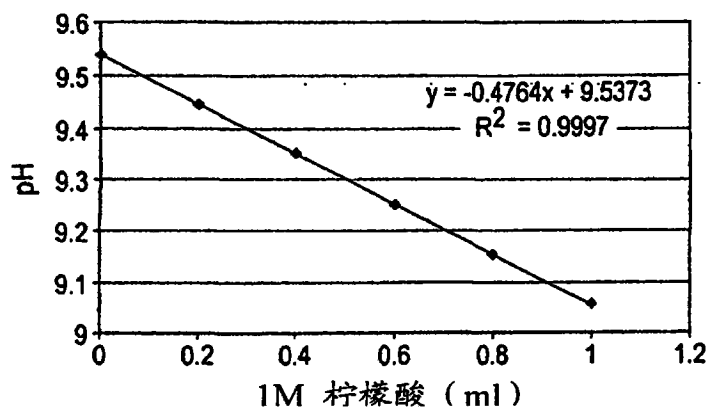


图 3C

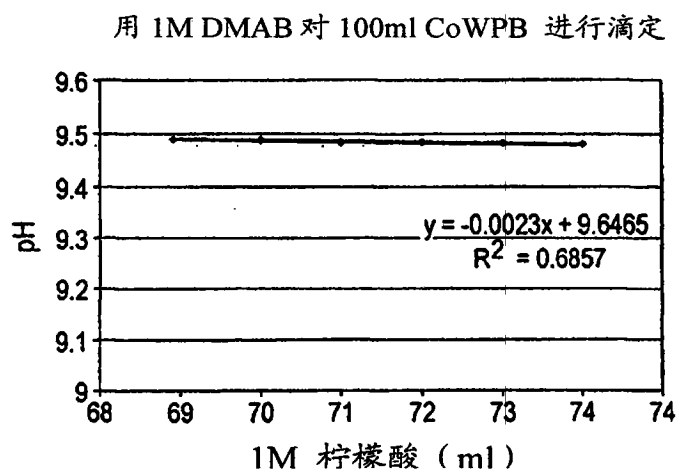


图 3D

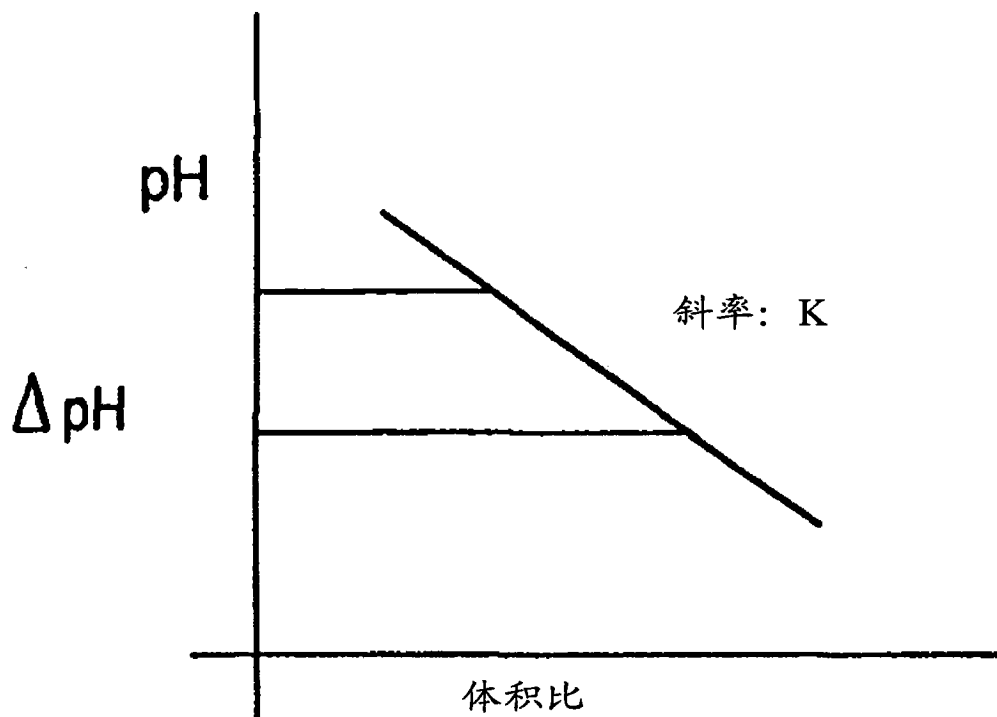


图 4

配量计算：高吸收率溶液

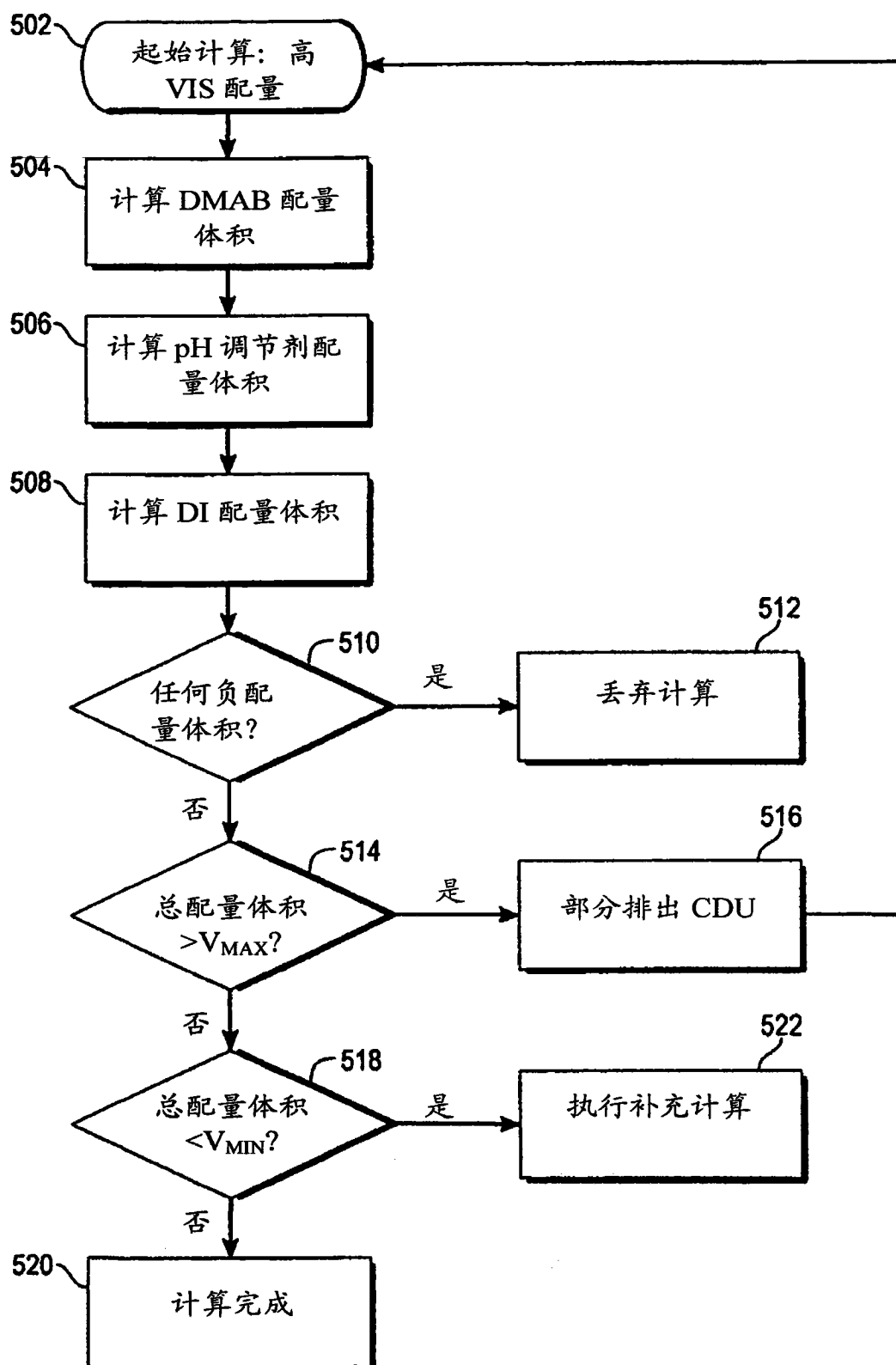


图 5

配量计算：低吸收率溶液

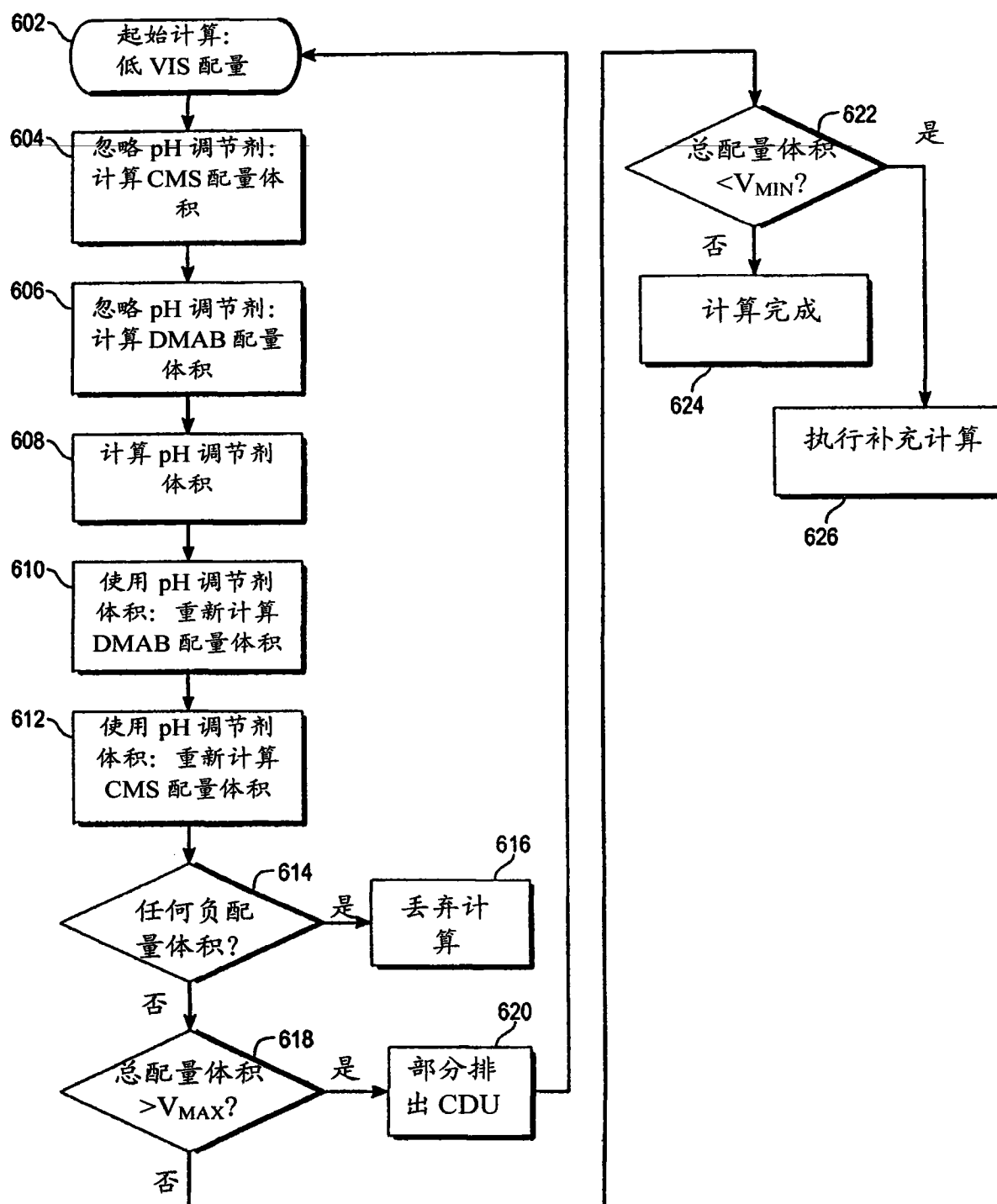


图 6

配量计算：高 DMAB 浓度溶液

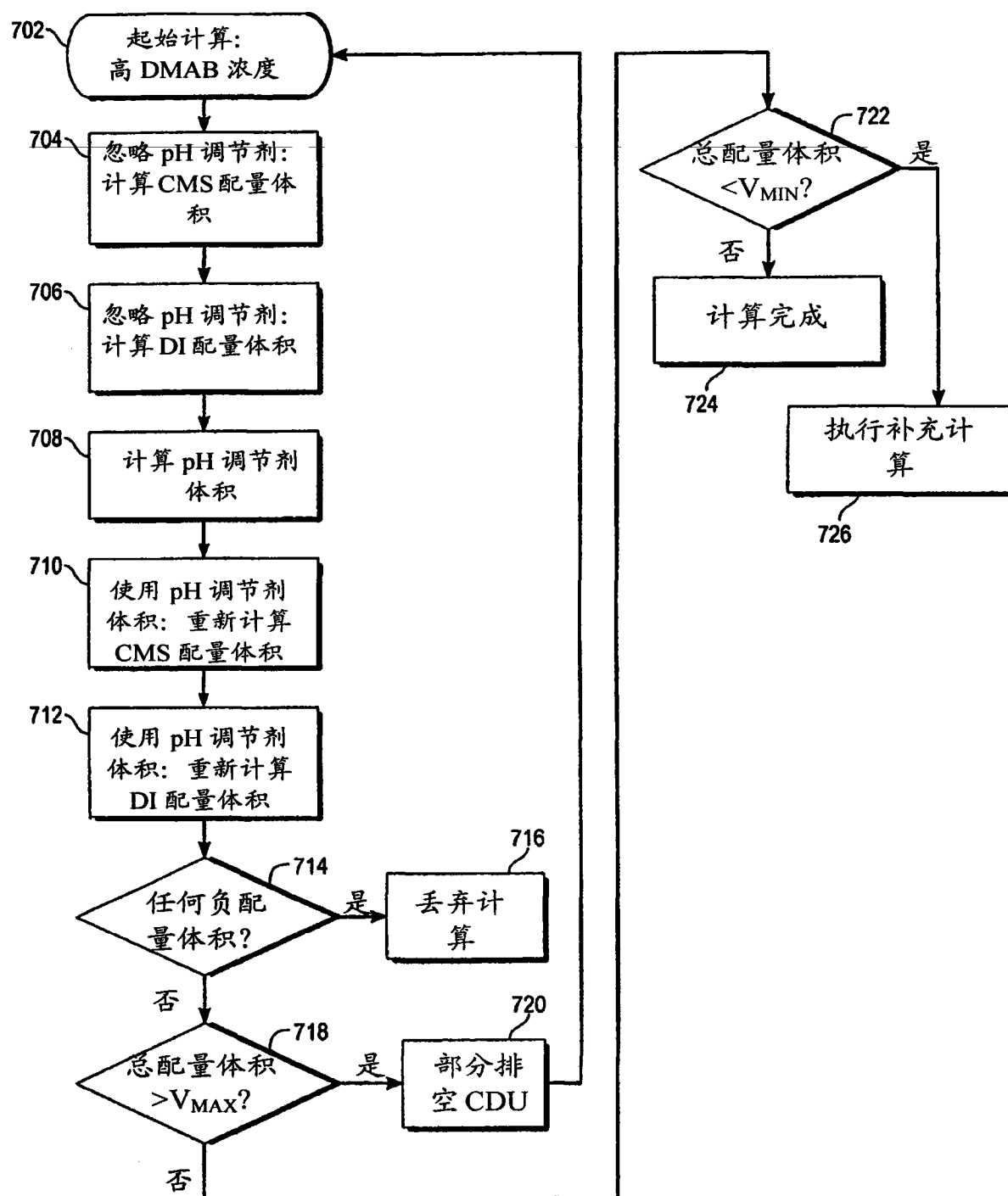


图 7

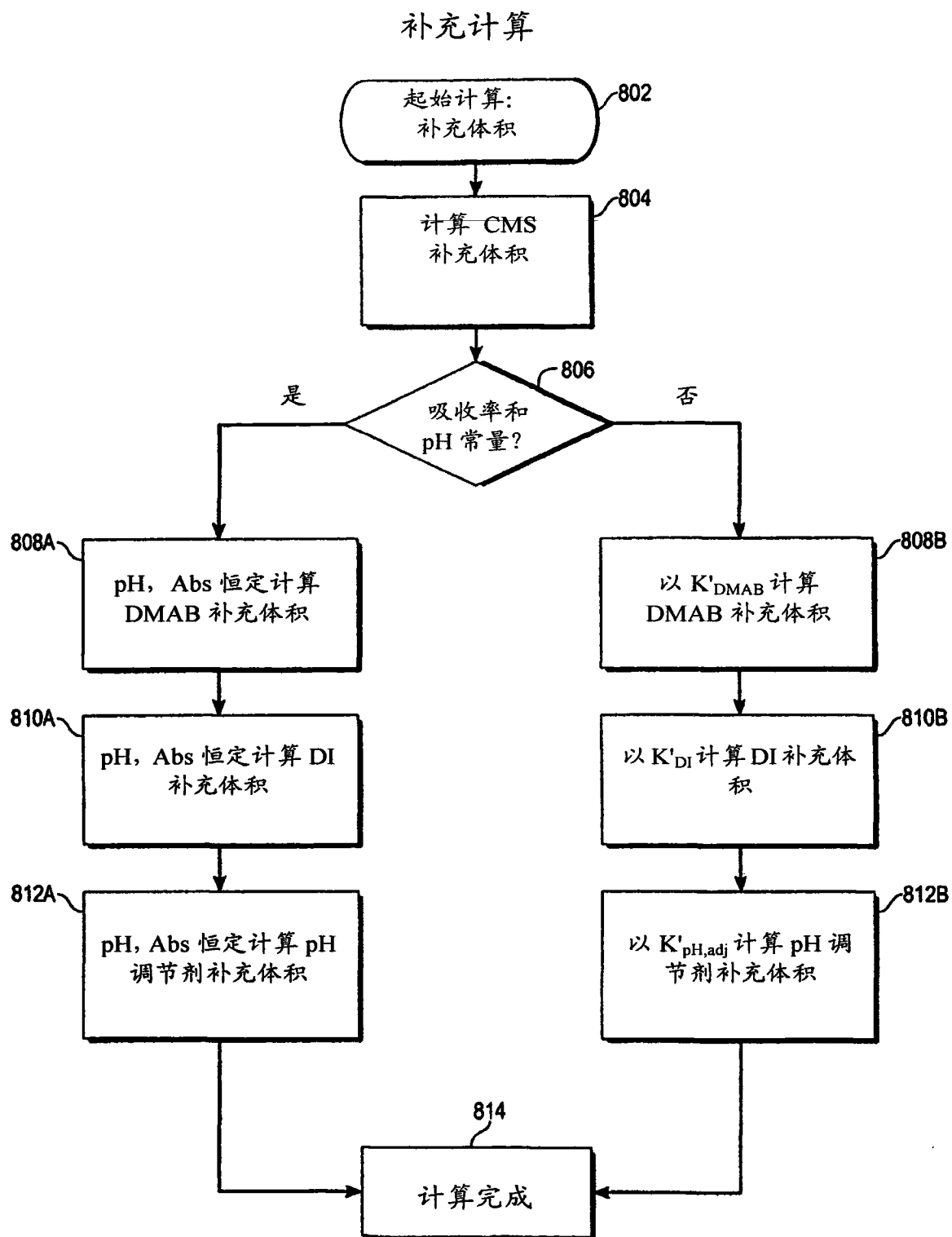


图 8