



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104342747 B

(45)授权公告日 2019.04.16

(21)申请号 201410382721.3

(22)申请日 2014.08.06

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104342747 A

(43)申请公布日 2015.02.11

(30)优先权数据

13/960,624 2013.08.06 US

(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 布莱恩·L·巴卡柳

托马斯·A·波努司瓦米

本·福利 史蒂文·T·迈耶

(74)专利代理机构 上海胜康律师事务所 31263

代理人 李献忠

(51)Int.Cl.

C25D 21/12(2006.01)

C25D 7/12(2006.01)

C25D 3/12(2006.01)

(56)对比文件

CN 101290879 A, 2008.10.22, 说明书第2页
发明内容.

US 4269669 A, 1981.05.26, 全文.

CN 102766894 A, 2012.11.07, 全文.

审查员 钮挺

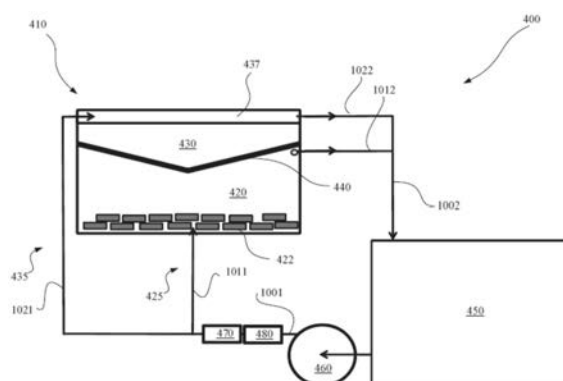
权利要求书4页 说明书31页 附图13页

(54)发明名称

用于在镍电镀槽液中保持pH值的装置和方法

(57)摘要

本文涉及用于在镍电镀槽液中保持pH值的装置和方法,具体公开了一种在半导体衬底上电镀镍的电镀系统,该系统具有用于在电镀期间容纳电解质溶液的电镀单元,该电镀单元包括阴极室和被配置成固定镍阳极的阳极室,且具有除氧设备,除氧设备被配置成在电镀期间以及在所述系统不进行电镀时的闲置时间内在电解质溶液流到阳极室时减小电解质溶液中的氧气浓度。本文还公开了在具有阳极室和阴极室的电镀单元中在衬底上电镀镍的方法,所述方法包括:减小电解质溶液中的氧气浓度;使电解质溶液流入所述阳极室并接触所述室中的镍阳极;并且从电解质溶液电镀镍到阴极室中的衬底上,其中阴极室中的电解质溶液维持在约3.5与4.5之间的pH。



1. 一种在半导体衬底上电镀镍的电镀系统,其包括:
电镀单元,其被配置成在电镀期间容纳电解质溶液,所述电镀单元包括:
 - (a) 阴极室;
 - (b) 阳极室,所述阳极室被配置成在电镀期间固定可溶性镍阳极;
 - (c) 位于所述阳极室内的所述可溶性镍阳极,该可溶性镍阳极配置为在电镀期间产生镍离子;
 - (d) 多孔隔板,所述多孔隔板在所述阳极室与所述阴极室之间,在电镀期间允许离子电流通,但是抑制电解质溶液通过;以及
 - (e) 半导体衬底夹具,所述半导体衬底夹具用于在电镀期间固定晶片;和除氧设备,所述除氧设备被配置成在电镀期间以及在所述系统不进行电镀时的闲置时间内在所述电解质溶液流到所述阳极室时减小所述电解质溶液中的氧气浓度。
2. 根据权利要求1所述的电镀系统,其中所述多孔隔板能维持所述阳极室与所述阴极室之间的氧气浓度差。
3. 根据权利要求1所述的电镀系统,其中在所述电镀系统不进行电镀的一些或所有闲置时间内,所述电解质溶液保持流到所述阳极室。
4. 根据权利要求3所述的电镀系统,其中所述除氧设备被配置成在一些或所有闲置时间内减小流到所述阳极室的所述电解质溶液中的氧气浓度。
5. 根据权利要求4所述的电镀系统,其中所述除氧设备被配置成在一些或所有闲置时间内将流到所述阳极室的所述电解质溶液中的氧气浓度减小到使得所述电解质溶液的pH在闲置时间内在接触所述镍阳极时不会明显增大的水平。
6. 根据权利要求1所述的电镀系统,其中所述除氧设备被配置成减小所述电解质溶液中的氧气浓度到1ppm 或更小的水平。
7. 根据权利要求6所述的电镀系统,其中所述除氧设备被配置成减小所述电解质溶液中的氧气浓度到0.5ppm 或更小的水平。
8. 根据权利要求1所述的电镀系统,其中所述电镀系统被配置成在电镀镍到所述半导体衬底上的同时使所述电解质溶液暴露于大气。
9. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,进一步包括:所述阳极室的流体入口;所述阳极室的流体出口;以及阳极室再循环回路,该阳极室再循环回路与所述流体入口和所述流体出口连接上,并且被配置成在电镀镍到所述衬底上时使所述电解质溶液流过所述阳极室。
10. 根据权利要求9所述的电镀系统,其进一步包括位于所述电镀单元外部用于容纳电解质溶液的槽液贮存器,所述槽液贮存器包括流体入口和流体出口,该流体入口和该流体出口与所述阳极室再循环回路连接上。
11. 根据权利要求10所述的电镀系统,其中所述除氧设备包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述槽液贮存器下游的除气器。
12. 根据权利要求10所述的电镀系统,其进一步包括:所述阴极室的流体入口;所述阴极室的流体出口;以及阴极室再循环回路,该阴极室再循环回路连接到所述阴极室的所述流体入口和所述流体出口,并且还连接到所述槽液贮存器的流体入口和流体出口,其中所述阴极室再循环回路被配置成在电镀镍到所述半导体衬底上时使所述电解质溶液流过所

述阴极室。

13. 根据权利要求12所述的电镀系统,其中所述除氧设备包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述槽液贮存器下游的除气器,并且其中所述除气器不位于所述阴极室再循环回路中。

14. 根据权利要求10所述的电镀系统,其进一步包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述除氧设备和所述槽液贮存器下游的过滤器,并且其中所述过滤器被配置成从所述电解质溶液去除颗粒。

15. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,其中所述除氧设备包括用于用不含氧的气体鼓泡通入所述电解质溶液的设备。

16. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,其进一步包括被配置成测量所述电解质溶液的pH的pH计。

17. 根据权利要求16所述的电镀系统,其进一步包括用于使所述除氧设备响应于所述pH计输出的值工作的逻辑。

18. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,进一步包括被配置成测量所述电解质溶液中的氧气浓度的氧气传感器。

19. 根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,其进一步包括:

半导体衬底电接触,其被配置成当所述半导体衬底固定在所述半导体衬底夹具中时供应偏压到所述半导体衬底;

反电极电接触,其被配置成当所述反电极电接触与所述反电极接触时供应偏压到所述反电极;

产酸表面,其被配置成当相对于所述反电极电接触供应足够大的正偏压时在所述电解质溶液中产生游离的氢离子;以及

一个或多个电源设备,其被配置成相对于所述反电极电接触供应足以从所述电解质溶液还原并电镀镍离子到所述半导体衬底表面上的负偏压到衬底电接触,并且相对于所述反电极电接触供应足以在所述产酸表面产生游离的氢离子从而减小所述电解质溶液的pH的正偏压到所述产酸表面。

20. 根据权利要求19所述的电镀系统,其中通过电解所述电解质溶液中的水分子而在所述产酸表面产生所述游离的氢离子。

21. 根据权利要求19所述的电镀系统,其中所述产酸表面包括:

主体,其包括在所述电解质溶液中不腐蚀的导电的、耐腐蚀材料;以及

所述主体上的涂层,所述涂层包括铂或选自铂、铌、钽、铪和钽的氧化物中的一种或多种金属氧化物。

22. 根据权利要求21所述的电镀系统,其中所述导电的、耐腐蚀材料是钛、钽、铌或锆。

23. 根据权利要求19所述的电镀系统,其进一步包括:

产酸槽液贮存器,其具有流体入口和流体出口,所述贮存器被配置成容纳一定体积的所述电解质溶液,并且所述产酸表面位于所述贮存器内;以及

产酸槽液贮存器再循环回路,其使所述产酸槽液贮存器的流体出口流体地连接所述阳极室的流体入口和/或所述阴极室的流体入口,并且使所述贮存器的流体入口流体地连接所述阳极室的流体出口和/或所述阴极室的流体出口;

其中所述反电极电接触进一步被配置成供应偏压到位于所述产酸槽液贮存器内的反电极;并且

其中,在所述电解质溶液通过所述产酸槽液贮存器再循环回路循环期间,流过所述贮存器的流体出口的电解质溶液比流过所述贮存器的流体入口的电解质溶液具有较低的pH。

24.根据权利要求1至8中的任一项所述的电镀系统,其中所述多孔隔板是不含离子交换位点的多微孔膜。

25.一种在电镀单元中在半导体衬底上电镀镍的方法,所述电镀单元具有包括可溶性镍阳极的阳极室、阴极室以及在所述阳极室与所述阴极室之间的多孔隔板,所述多孔隔板在电镀期间允许离子电流通过但是抑制电解质溶液通过,所述方法包括:

减小电解质溶液中的氧气浓度到1ppm 或更小;

使氧气浓度已减小的所述电解质溶液流入所述阳极室;

使氧气浓度已减小的所述电解质溶液与所述阳极室中容纳的所述可溶性镍阳极接触;并且

从所述电解质溶液电镀镍到所述阴极室中的所述半导体衬底上,其中所述阴极室中的电解质溶液维持在3.5与4.5之间的pH。

26.根据权利要求25所述的方法,其进一步包括:

使所述电解质溶液流到所述阴极室;

其中流到所述阳极室的电解质溶液中的氧气浓度小于流到所述阴极室的电解质溶液的氧气浓度。

27.根据权利要求25所述的方法,其中减小所述电解质溶液中的氧气浓度进一步包括使所述浓度减小到0.5ppm 或更小。

28.根据权利要求25所述的方法,其中所述电解质溶液在电镀期间的温度是在40摄氏度以上。

29.根据权利要求25所述的方法,其中减小所述电解质溶液中的氧气浓度包括给所述电解质溶液除气。

30.根据权利要求25所述的方法,其中减小所述电解质溶液中的氧气浓度包括用不含氧气的气体鼓泡通入所述电解质溶液。

31.根据权利要求30所述的方法,其中所述不含氧气的气体是惰性气体。

32.根据权利要求31所述的方法,其中所述惰性气体包括氮气和/或氩气。

33.根据权利要求25至32中的任一项所述的方法,其进一步包括:

感测所述电镀单元中的所述电解质溶液的pH;并且

当感测到的所述pH大于4.5时,发送警报。

34.根据权利要求25至32中的任一项所述的方法,其进一步包括:

感测所述电镀单元中的所述电解质溶液的pH;并且

当感测到的所述pH大于4.5时,在使所述电解质溶液流入所述阳极室之前进一步减小所述电解质溶液中的氧气浓度。

35.根据权利要求25至32中的任一项所述的方法,其进一步包括:

感测所述阳极室中的所述电解质溶液的氧气浓度;并且

当感测到的所述氧气浓度大于1ppm 时,在使所述电解质溶液流入所述阳极室之前进

一步减小所述电解质溶液中的氧气浓度。

36. 一种在从电解质溶液电镀镍到具有阳极室和阴极室的电镀单元内的半导体衬底上时防止所述电解质溶液的pH增大到大于pH 4.5的方法,所述方法包括:在使所述电解质溶液流入所述电镀单元的阳极室之前减小所述电解质溶液的氧气浓度到1ppm 或以下,其中所述阳极室含有可溶性镍电极。

用于在镍电镀槽液中保持pH值的装置和方法

技术领域

[0001] 本发明总体上涉及电镀领域,具体涉及用于在镍电镀槽液中保持pH值的装置和方法。

背景技术

[0002] 氨基磺酸镍槽液是在许多先进镀镍应用,例如,各种晶片级封装(WLP)应用和要求低应力薄膜的各种工程应用中采用的普通电解质配方。这些槽液通常由溶解的氨基磺酸镍盐、硼酸组成,在一些配方中,还包括用于改变沉积表面和应力性能的少量的一种或多种电镀添加剂(例如,糖精作为薄膜应力释放剂和增白剂)。在一些系统中,特别是当未使用含硫的镍去极化阳极时,添加氯离子以帮助并维持镍阳离子的适当溶解。通常,这些槽液的目标酸度pH是在约3.0至约5.0的宽泛范围内,并且有时候在更严格的3.5至4.5的范围内。

[0003] 在典型的镀镍工艺流程中,例如在典型的晶片级封装(WLP)应用中采用的镀镍工艺流程中,在每个氨基磺酸镍槽液中依次电镀多个半导体晶片。由于槽液成分的偏差会在电镀的镍层中导致劣质电镀、不良的工艺性能和潜在缺陷,理想的是,每个晶片在基本上相同的工艺条件(随着时间变化相对不变并且在电镀多个晶片时保持恒定)下进行电镀。然而,在实施过程中,在氨基磺酸镍槽液中维持恒定的工艺条件会面临重大挑战。

发明内容

[0004] 本文公开了在半导体衬底上电镀镍的电镀系统。所述系统可以包括电镀单元(cell),所述电镀单元被配置成在电镀期间容纳电解质溶液,所述电镀单元包括用于在电镀期间固定晶片的晶片夹具、阴极室以及被配置成在电镀期间固定镍阳极的阳极室,并且所述系统还可以包括除氧设备,所述除氧设备被配置成在电镀期间以及在所述系统不进行电镀时的闲置时间期间在所述电解质溶液流到所述阳极室时减小所述电解质溶液中的氧气浓度。在一些实施方式中,所述系统的电镀单元可以进一步包括多孔隔板,所述多孔隔板在所述阳极室与所述阴极室之间,所述多孔隔板在电镀期间允许离子电流通过,但是抑制电解质溶液通过。在一些实施方式中,所述多孔隔板能维持所述阳极室与所述阴极室之间的氧气浓度差,并且在一些实施方式中,多孔隔板可以是基本上不含离子交换位点的多微孔膜。

[0005] 在一些实施方式中,在所述电镀系统不进行电镀的一些或所有闲置时间内,所述电解质溶液保持流到所述阳极室。在一些实施方式中,除氧设备可以被配置成在一些或所有闲置时间内减小流到阳极室的电解质溶液中的氧气浓度。在一些实施方式中,所述除氧设备可以被配置成在一些或所有闲置时间内将流到所述阳极室的电解质溶液中的氧气浓度减小到使得所述电解质溶液的pH在闲置时间内在接触所述镍阳极时不会明显增大的水平。在一些实施方式中,所述除氧设备被配置成减小所述电解质溶液中的氧气浓度到约1PPM或更小的水平。在一些实施方式中,除氧设备被配置成减小电解质溶液中的氧气浓度到约0.5PPM或更小的水平。在一些实施方式中,所述电镀系统被配置成在电镀镍到所述衬

底上的同时使所述电解质溶液暴露于大气。

[0006] 在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括:所述阳极室的流体入口;所述阳极室的流体出口;以及阳极室再循环回路,该阳极室再循环回路与所述流体入口和所述流体出口连接上,并且被配置成在电镀镍到所述衬底上时使所述电解质溶液流过所述阳极室。在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括位于所述电镀单元外部用于容纳电解质溶液的槽液(bath)贮存器,所述槽液贮存器包括流体入口和流体出口,该流体入口和该流体出口与所述阳极室再循环回路连接上。在一些实施方式中,所述除氧设备包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述槽液贮存器下游的除气器。

[0007] 在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括:所述阴极室的流体入口;所述阴极室的流体出口;以及阴极室再循环回路,该阴极室再循环回路连接到所述阴极室的所述流体入口和所述流体出口,并且还连接到所述槽液贮存器的流体入口和流体出口,其中所述阴极室再循环回路被配置成在电镀镍到所述衬底上时使所述电解质溶液流过所述阴极室。在一些实施方式中,所述除氧设备可以包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述槽液贮存器下游的除气器,并且其中所述除气器不位于所述阴极室再循环回路中。在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括在所述阳极室再循环回路中位于所述阳极室上游并且位于所述除氧设备和所述槽液贮存器下游的过滤器,其中所述过滤器被配置成从所述电解质溶液去除颗粒。在一些实施方式中,所述除氧设备可以包括用于用基本不含氧气的气体鼓泡通入电解质溶液的设备。

[0008] 在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括被配置成测量所述电解质溶液的pH的pH计。在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括用于使所述除氧设备响应于所述pH计输出的值工作的逻辑。在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括被配置成测量所述电解质溶液的氧气浓度的氧气传感器。

[0009] 在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括:衬底电接触(electrical contact),其被配置成当所述衬底固定在所述衬底夹具中时供应偏压到所述衬底;反电极电接触,其被配置成当所述反电极电接触与所述反电极接触时供应偏压到所述反电极;产酸表面,其被配置成当相对于所述反电极电接触供应足够大的正偏压时在所述电解质溶液中产生游离的氢离子;以及一个或多个电源设备,其被配置成相对于所述反电极电接触供应足以从所述电解质溶液还原并电镀镍离子到所述衬底表面上的负偏压到衬底电接触,并且相对于所述反电极电接触供应足以在所述产酸表面产生游离的氢离子从而减小所述电解质溶液的pH的正偏压到所述产酸表面。在某些这种实施方式中,通过电解所述电解质溶液中的水分子而在所述产酸表面产生游离的氢离子。在某些实施方式中,所述产酸表面可以包括:主体,其包括在所述电解质溶液中基本不腐蚀的导电的、耐腐蚀材料;以及所述主体上的涂层,所述涂层包括铂或选自铂、铌、钽、铪和钽的氧化物中的一种或多种金属氧化物。在某些实施方式中,所述导电的、耐腐蚀材料是钛、钽、铌或锆。在一些实施方式中,所述电镀系统可以进一步包括:产酸槽液贮存器,其具有流体入口和流体出口,所述贮存器被配置成容纳一定体积的所述电解质溶液,并且所述产酸表面位于所述贮存器内;以及产酸槽液贮存器再循环回路,该产酸槽液贮存器再循环回路使所述产酸槽液贮存器的流体出口与所述阳极室的流体入口和/或所述阴极室的流体入口流体地连接上,并且使所述贮存器的流体入口与所述阳极室的流体出口和/或所述阴极室的流体出口流体地连接上;其中所述

反电极电接触进一步被配置成供应偏压到位于所述产酸槽液贮存器内的反电极;并且其中,在所述电解质溶液通过所述产酸槽液贮存器再循环回路循环期间,流过所述贮存器的流体出口的电解质溶液比流过所述贮存器的流体入口的电解质溶液具有较低的pH。

[0010] 本文还公开了一种在电镀单元中在半导体衬底上电镀镍的方法,所述电镀单元具有包括镍阳极的阳极室、阴极室以及在所述阳极室与所述阴极室之间的多孔隔板,所述多孔隔板在电镀期间允许离子电流通过但是抑制电解质溶液通过。在一些实施方式中,所述方法可以包括:减小电解质溶液中的氧气浓度到约1PPM或更小;使氧气浓度已减小的所述电解质溶液流入所述阳极室;使氧气浓度已减小的所述电解质溶液与所述阳极室中容纳的所述镍阳极接触;并且从所述电解质溶液电镀镍到所述阴极室中的衬底上。在某些这种实施方式中,所述阴极室中的电解质溶液的pH维持在约3.5与4.5之间。在一些实施方式中,所述方法可以进一步包括使所述电解质溶液流到所述阴极室,其中流到所述阳极室的电解质溶液中的氧气浓度小于流到所述阴极室的电解质溶液的氧气浓度。在一些实施方式中,减小所述电解质溶液中的氧气浓度可以进一步包括使所述浓度减小到约0.5PPM或更小。在一些实施方式中,所述电解质溶液在电镀期间的温度是在约40摄氏度以上。在一些实施方式中,减小电解质溶液中的氧气浓度包括给电解质溶液除气。在一些实施方式中,减小电解质溶液中的氧气浓度包括用基本上不含氧气的气体鼓泡通入电解质溶液。在一些实施方式中,所述基本上不含氧气的气体是惰性气体。在一些实施方式中,所述惰性气体包括氮气和/或氩气。在一些实施方式中,所述方法可以进一步包括:感测所述电镀单元中的电解质溶液的pH;并且当感测到的pH大于约4.5时,发送警报。在一些实施方式中,所述方法可以进一步包括:感测所述电镀单元中的电解质溶液的pH;并且当感测到的pH大于约4.5时,在使所述电解质溶液流入所述阳极室之前进一步减小所述电解质溶液中的氧气浓度。在一些实施方式中,所述方法可以进一步包括:感测所述阳极室中的电解质溶液的氧气浓度;并且当感测到的氧气浓度大于约1PPM时,在使所述电解质溶液流入所述阳极室之前进一步减小所述电解质溶液中的氧气浓度。

[0011] 本文还公开了一种在从电解质溶液电镀镍到具有阳极室和阴极室的电镀单元中的半导体衬底上时防止所述电解质溶液的pH增大到大于约pH4.5的方法。在一些实施方式中,所述方法可以包括在使所述电解质溶液流入所述电镀单元的阳极室之前减小所述电解质溶液的氧气浓度到约1PPM或以下。

附图说明

[0012] 图1A示出了氨基磺酸镍槽液的pH值在没有任何电镀操作的情况下在40天的过程中的变化。

[0013] 图1B示出了在4组不同条件下维持在55摄氏度的在锥形(Erlenmeyer)烧瓶中的几种氨基磺酸镍电镀槽溶液在几天时间内的pH值变化。

[0014] 图1C也示出了在多种条件下维持在55摄氏度的在锥形烧瓶中的几种氨基磺酸镍电镀槽溶液在几天时间内的pH值变化。

[0015] 图2示出了恢复具有75g/L的氨基磺酸镍和30g/L的硼酸的组分的并且从大于4的pH返回到4的槽液所需的氨基磺酸的量。

[0016] 图3A提供了用于电化学处理半导体晶片的晶片固定和定位设备的透视图。

[0017] 图3B示出了晶片固定和定位设备,其包括以剖视图的方式示出的锥体和杯体的细节。

[0018] 图3C示意性示出了根据本文所述的某些实施方式的具有阳极室和阴极室的电镀单元的实现方式。

[0019] 图3D示意性地图示了电镀系统,该电镀系统包括三个单独的电镀模块和三个单独的后电填充模块。

[0020] 图4A示意性地示出了电镀系统,该电镀系统采用除氧设备,该除氧设备用于在电镀溶液流到电镀系统的电镀单元时减小电镀溶液中的氧气浓度。

[0021] 图4B示意性地示出了电镀系统的另一个实施方式,该电镀系统采用除氧设备,该除氧设备用于在电镀溶液流到电镀系统的电镀单元时减小电镀溶液中的氧气浓度。

[0022] 图5A示意性地示出了产酸表面(AGS)的一个实施方式,该产酸表面被设计成具有圆片状构造,使得可以将AGS插入电镀单元中代替半导体衬底。

[0023] 图5B示意性地示出了具有集成AGS元件的电镀设备,该AGS元件的形式为连接到电镀单元的内壁上的AGS环。

[0024] 图5C示意性地示出了产酸槽液贮存器,该产酸槽液贮存器包括被配置成容纳一定体积的电镀槽流体的容器以及放置在该容器中并且与槽流体接触的AGS和反电极。

[0025] 图6示意性地示出了电镀方法,所述电镀方法包括减小电解质溶液中的氧气浓度并且使氧气浓度已减小的电解质溶液流入电镀单元的阳极室。

[0026] 图7示出了pH水平随时间变化的曲线图,并且示出了除氧明显减小闲置的镀镍槽溶液所表现的pH漂移。

具体实施方式

[0027] 在本申请中,术语“半导体晶片”、“晶片”、“衬底”、“晶片衬底”和“部分制造的集成电路”可互换使用。本领域普通技术人员会理解术语“部分制造的集成电路”可以指的是在硅晶片上进行的许多集成电路制造的许多阶段中的任意一个阶段期间的硅晶片。以下详细描述假设本发明在晶片上实施。通常,半导体晶片的直径为200mm、300mm或450mm。然而,本发明不限于此。工件可以具有多种形状、大小和材料。处半导体晶片之外,能够利用本发明的其他工件包括各种制品,例如,印刷电路板等。

[0028] 在以下描述中,阐述了许多具体细节以便提供对提出的实施方式的透彻理解。公开的实施方式可以在没有一些或所有的这些具体细节的情况下实施。在其他实例中,未详细描述公知的方法操作以便不会不必要地模糊公开的实施方式。尽管将会结合具体实施方式描述公开的实施方式,但是应当理解,这些实施方式并不旨在限制公开的实施方式。

[0029] 镍沉积和电镀在半导体制造中有诸多应用。例如,电镀镍在晶片级封装(WLP)应用中特别重要,在晶片级封装(WLP)应用中电镀镍是常用的,并且通常作为形成“凸点下扩散势垒”的材料。在这种工艺中,镍会沉积在形成在集成电路上的“再分布层”(通常是铜)与焊料球或“凸点”之间。凸点是形成在镍顶部上的焊料。银或锡铅焊料是常用的。可以通过电镀工艺或其他工艺形成焊料。在某些应用中,镍沉积超过1微米的厚度,通常使用2微米至3微米。

[0030] 然而,为了确保一致且高质量的镀镍,重要的是,电镀液成分和电镀工艺条件在随

后电镀许多晶片的过程中保持基本恒定。维持槽液的pH值,特别是在最佳范围内,被认为是最重要的。

[0031] 在镀镍操作中使用的电解池溶液通常以氨基磺酸镍化学成分为基础,但可以使用其他镍盐化学成分。这种槽液容易从多种商业来源购得。这些氨基磺酸镍溶液在电镀过程中通常具有约4的目标pH值,而可接受的工作pH范围在约3.5与4.5之间。使用pH值在此工作范围之外的镍电解池溶液沉积的镍薄膜通常表现出更高的内应力,有时候导致镍薄膜微观结构的力学破坏,从IC制造的观点来看显然是难以接受的。

[0032] 不幸的是,虽然最初调节氨基磺酸镍槽液的pH值会很简单,但是通过实验发现这些槽液的pH值在多个晶片电镀操作过程中向上漂移,因此维持pH值在最佳范围内是个问题。特别地,pH值趋向于基本上单调地向上漂移,并且在一些情况中与电镀所消耗的时间和/或电镀的镍的总量(例如,按照电镀的总电荷测得的)成正比地向上漂移。尽管不应局限于特定的理论,但相信pH在电镀操作期间(当电荷被传送到晶片时的时间)向上漂移是因为导致镍沉积在晶片上的电化学反应不是100%高效,并且趋向于消耗电解池中的氢离子的副反应与电镀反应同时进行。

[0033] 本发明人还确定氨基磺酸镍电解池的pH值甚至在没有继续进行电化学电镀操作时(即,在没有电荷被传送到晶片的闲置期间)趋向于向上漂移。这个问题得到了图1A的证实,其描绘了氨基磺酸镍槽液的pH值在没有任何电镀操作的情况下在40天的过程中的变化。开始时初始的pH值稍微小于4.2,槽液的pH值在保持闲置5天后超过规格上限(USL) 4.5,在20天之后达到约5的pH值,并且在20天与40天之间仍然表现出稍微上升的趋势。

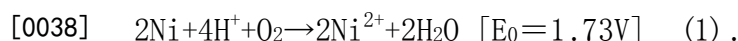
[0034] 还进行了几个实验以便尝试分离并辨别闲置pH漂移的可能的影响因素。因此,通过实验发现,在大量测量中,氨基磺酸镍槽液的pH朝着并超过pH 4.5漂移取决于存在激活的镍阳极和槽液中明显的溶氧水平。

[0035] 为了说明,图1B示出了在4组不同条件下维持在55摄氏度的锥形烧瓶(Erlenmeyer flasks)中的几种氨基磺酸镍电镀槽溶液(Ni200溶液,可得自Enthone, Inc.,见下文)在几天时间内的pH值变化。最低的曲线对应于镍槽液对照溶液(如附图图标所示),其对应于未暴露于镍阳极(即,在烧瓶中没有镍阳极)的溶液。附图示出了在测试期间pH值维持在大约4.0的水平。同样地,对于经过空气鼓泡、也不存在镍阳极的溶液,pH维持恒定在大约4.0。然而,与存在镍阳极(见图标)(由Vale Americas Inc.公司制造的S圆体阳极)的溶液对应的图1B的两个剩余曲线示出了pH值在存在镍阳极的情况下确实向上漂移,在两种情况下经过7天之后达到pH 4.5以上,并且当搅拌槽溶液时更加迅速。结论是电镀单元中存在的镍阳极是在闲置期间pH向上漂移的关键因素,并且本身暴露于空气和氧气与漂移无关。还应当注意搅拌电镀溶液对观察到的pH漂移的快速性的影响。特别是因为,在一些电镀设备中,尽管在闲置期间(在没有电镀镍时)没有电荷传送到晶片,但是电解质仍然会流过设备的阳极和阴极室——可能是由于当电镀系统闲置时不便于阻止电解质流动)——并且在闲置期间的这种持续流动可以通过特定实验中进行的搅拌来(在一定程度上)模仿。

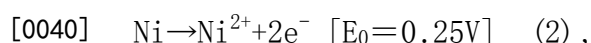
[0036] 图1C中示出了镍阳极成分和溶氧水平对pH漂移的影响,该图再次示出了在多种不同条件下维持在55摄氏度的锥形烧瓶中的几种氨基磺酸镍Ni200电解槽溶液在几天时间内的pH值。附图中的三条曲线(见图标)对应于(i)暴露于高纯度镍阳极并且经空气鼓泡的电镀溶液,(ii)暴露于硫激活镍阳极(S圆体)并且经空气鼓泡的电镀溶液,以及(iii)暴露于

硫激活镍阳极(S圆体)并且经氮气鼓泡的电镀溶液。溶液(ii)显示pH经过10天之后从4.1增大到4.7,而溶液(i)和(iii)显示pH只是从4.25稍微增大到4.4。要注意硫激活镍阳极(S圆体)富含在约0.022%与0.30%之间的硫,这是特制的以便防止形成氧气并且主要“激活”阳极(硫可以指的是防钝化添加剂),从而提高其溶解特性。暴露于这些激活的含硫阳极的溶液所显示的pH增大得更多支持这个事实。从这些实验可以得出以下结论,在闲置的氨基磺酸镍电镀槽液中存在激活的镍阳极结合存在溶氧导致pH向上漂移。由于激活的镍阳极是高效电镀镍操作的先决条件,所以显然无法消除镍阳极,并且因此作为这些实验的结果所要寻求的是用于最小化或消除槽液中的溶氧浓度的方法和设备,以便消除闲置时pH漂移的问题。

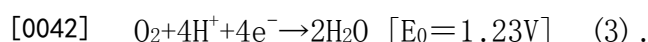
[0037] 这些闲置时的氨基磺酸镍电镀槽表现出pH漂移的潜在的化学机制涉及通过以下反应进行的镍阳极氧化:



[0039] 这可能是导致观察到的pH漂移的游离酸质子消耗的主要机制。氧化-还原反应(1)是两个半反应之和,镍阳极的氧化,

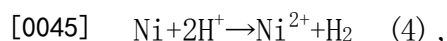


[0041] 以及溶氧的还原,

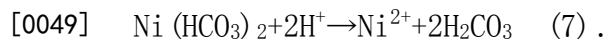
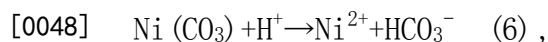
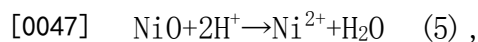


[0043] 要注意反应式(3)之后示出的电势与反应式(2)之后示出的电势的2倍之和是反应式(1)之后示出的整个氧化-还原反应的电势,这表明反应满足热力学条件。此外,激活的镍阳极中的硫降低了让镍溶解在槽液中的电势,这会增大接近反应式(1)所示的热力学驱动力。

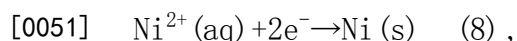
[0044] 尽管认为反应(1)、(2)和(3)是在闲置时氨基磺酸镍槽液中的游离酸质子消耗的主要机制,但是还假设其他机制以单独亦或组合方式起作用。例如,直接酸诱导腐蚀(游离质子还原,并且镍氧化),



[0046] 会消耗游离的槽液质子。另一种可能的机制涉及以下事实,镍阳极的表面上最初可以具有,并且很可能会具有,一个或多个氧化层或碳化层。当这些氧化层或碳化层与电解质接触时,它们被腐蚀而释放 Ni^{2+} ,并且消耗游离质子。例如,当镍阳极接触酸性电解质电镀溶液时,很可能在氧化的或碳化的镍阳极表面上发生以下反应:



[0050] 此外,除在闲置时的镍电解槽中假设发生的这些pH升高的化学机制之外,还假设额外的化学机制在如上所述的电荷经过时(即,在电镀操作期间)有助于pH向上漂移。在于2012年12月5日提交的题为“用于控制电解槽液中的pH的设备和方法”的美国专利申请No.13/706,296中详细描述了这些机制,为了所有目的通过引用的方式将其全部并入本申请中。例如,如本文所述,证实在工作阴极电镀镍,



[0052] 并不具有100%的动力学效率,反而认为具有大约97%至99%的效率,并且伴随着

通过氢气析出消耗氢离子

[0053] $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(\text{g})$ (9),

[0054] 这被认为解释了剩余的1%至3%酸消耗。每种这些机制涉及氢离子的净消耗,随着时间变化这会导致如上所述的pH向上漂移。

[0055] 解决氢离子消耗的一种可行的方法是在槽液中周期性地投配氨基磺酸。图2示出了恢复具有75g/L的氨基磺酸镍和30g/L的硼酸的组分的并且从大于4的pH返回到4的槽液所需的氨基磺酸的量。从图2看出,溶液距离目标pH 4越远,用具有pH小于4的pKa的强酸中和和所需的量显著增大。然而,此附图在原则上暗指能够调节槽液pH,并且通过评估、计算、测量并且用规定剂量的氨基磺酸校正来缓解pH上升。

[0056] 然而,在实施过程中,规定剂量的氨基磺酸带来诸多不便、复杂和困难,这在很大程度上是因为氨基磺酸在溶液中保存时间短,而这是因为氨基磺酸随着时间推移发生水解作用而形成硫酸氢铵盐;

[0057] $\text{H}_3\text{NSO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ (10) .

[0058] 因为(通过反应(10)水性氨基磺酸溶液分解较快,所以必须在使用之前在短时间内从固体形式的氨基磺酸制备水性氨基磺酸溶液。如果不是新鲜制备的,那么通常即使是自动配料控制的,也存在难以预测的挑战,因为水性溶液中的氨基磺酸的实际浓度在不断减小。另一方面,尽管固态的氨基磺酸是稳定的且不吸湿的,但是使用固态试剂进行操作和配料并不可取且不方便。然而,使用固态形式或水性形式的氨基磺酸的任一种方式重复精密分注以缓解pH漂移将会导致氨基磺酸阴离子增加到超过电镀槽液的优选范围,并且最终必然部分或完全替换槽液,例如,采用泄放和进料方案等。因此,由于所有这些原因,从实践的观点看,用氨基磺酸进行精密分注来控制pH漂移非常麻烦并且至少也不方便。

[0059] 因此,由于维持电镀镍槽液pH值在某些优选的pH范围内的重要性,开发了多种方法和设备来缓解并且/或者减小并且/或者最小化并且/或者防止由于槽液中存在溶氧所导致的pH漂移,本文公开了这些方法和设备。在一些实施方案中,优选的pH范围可以在约pH 3.0与pH 5.0之间,或者更具体地在约pH 3.5与pH 4.5之间,或者还更具体地在约pH 3.8与pH 4.2之间。这些方法和设备通常通过在电解溶液进入阳极室之前清除其中溶解的氧气来实现。

[0060] 此外,用于防止或减小pH漂移的这些方法可以在用于电镀一个或多个半导体衬底的方法的背景中实施。此外,用于防止或减小pH漂移的这些设备可以在用于电镀一个或多个半导体衬底的系统和/或设备的背景中实施。因此,现在在图3A至图3D的背景中描述各种电镀系统和设备、方法和操作等。

[0061] 在一些实施方式中,电镀设备和相关方法可以包括在电镀期间用于控制电解质流体动力学使得获得高度均匀的镀层的设备和方法。在具体的实施方案中,公开的实施方式采用建立冲击流(朝着或垂直于工件表面流动)和切变流(有时候称为“横向流”或者以平行于工件表面的速度流动)的组合的方法和设备。

[0062] 因此,例如,一种实施方式是包括以下特征的电镀设备:(a) 电镀室,其被配置成当在大致平坦的衬底上电镀金属时容纳电解质和阳极;(b) 衬底夹具,其被配置成固定大致平面的衬底使得在电镀期间衬底的电镀面与阳极分隔开;(c) 引导离子的电阻元件或板(本文中有时称为CIRP或流体成形板),其包括在电镀期间基本上平行于衬底的电镀面并与其

分隔开的面向衬底表面,所述引导离子的电阻元件包括多个非连通通道,其中非连通通道允许在电镀期间输送电解质穿过引导离子的电阻元件;以及(d)用于建立并且/或者施加剪切力(横向流)到在衬底的电镀面上流动的电解质的机构。尽管晶片基本上是平坦的,但是晶片通常还具有一个或多个微观沟槽并且可以具有不暴露于电解质的表面的一个或多个部分。在各种实施方式中,设备还包括用于在使电镀单元中的电解质在衬底电镀面的方向上流动的同时使衬底和/或引导离子的电阻元件旋转的机构。

[0063] 在某些具体实施中,用于施加横向流的机构是入口,该入口具有例如在引导离子的电阻元件的外周上或附近的适当的流导向及分配装置。该入口沿着引导离子的电阻元件的面向衬底表面引导横向流动的电解质。该入口是偏角度非对称的,部分沿着引导离子的电阻元件的外周,并且具有一个或多个间隙,在电镀期间在引导离子的电阻元件与基本上平面的衬底之间限定横向流喷射歧管。任选地设置其他元件以配合横向流喷射歧管工作。这些元件可以包括横向流喷射流分配喷头和横向流限制环或偏流器,以下将结合附图作进一步描述。

[0064] 在某些实施方案中,所述设备被配置成使电解质在朝着或垂直于衬底电镀面的方向上流动,以便在电镀期间产生从引导离子的电阻元件的孔流出的至少约3cm/s(例如,至少约5cm/s或至少约10cm/s)的平均流速。在某些实施方式中,所述设备被配置成在以下条件下工作:产生穿过衬底的电镀面的中心点约3cm/s或更大(例如,约5cm/s或更大,约10cm/s或更大,约15cm/s或更大,约20cm/s或更大)的平均横向电解质流速。在采用约20L/min的总电解质流速和大约12英寸直径的衬底的电镀单元的某些实施方式中,这些流速(即,从引导离子的电阻元件的孔流出的流速以及横穿衬底的电镀面的流速)是合适的。本文的实施方式可以适用多种衬底尺寸。在某些情况下,衬底的直径约200mm、约300mm或者约450mm。另外,本文的实施方式可以适用多种多样的总流速。在某些具体实施中,总电解质流速在约1-60L/min之间,在约6-60L/min之间,在约5-25L/min之间,或者在约15-25L/min之间。在电镀期间达到的流速会受到某些硬件约束的限制,例如,使用的泵的尺寸和容量。本领域技术人员应当理解,当公开的技术用更大的泵实施时,本文引用的流速可以更大。

[0065] 要注意,在一些实施方式中,电镀设备包括单独的阳极室和阴极室,在阳极室和阴极室的每一个中有不同的电解质成分、电解质循环回路和/或流体动力学。可以采用离子渗透膜来阻止一种或多种成分在这些室之间直接对流传输(质量流运动)并且维持这些室之间所需的分离。膜可以阻挡大量电解质流并且在允许例如阳离子之类的离子通过的同时阻止例如有机添加剂之类的某些物质通过。在一些实施方式中,膜包括DuPont公司的NAFION™或与离子选择有关的聚合物。在其他情况下,膜不包括离子交换材料,而是包括多微孔材料。按照惯例,阴极室中的电解质称为“阴极电解质”,而阳极室中的电解质称为“阳极电解质”。通常,阳极电解质和阴极电解质具有不同的成分,阳极电解质包含很少或不含电镀添加剂(例如,加速剂、抑制剂和/或均平剂),而阴极电解质包含很高浓度的这种添加剂。两个室之间的金属离子和酸的浓度通常也不同。在2000年11月3日提交的美国专利No.6,527,920[代理人档案号NOVLP007]、2002年8月27日提交的美国专利No.6,821,407[代理人档案号NOVLP048]和2009年12月17日提交的美国专利No.8,262,871[代理人档案号NOVLP308]中描述了包括单独的阳极室的电镀设备的实例,每份专利通过引用的方式全部并入本申请中。

[0066] 在一些实施方式中,阳极膜不需要包括离子交换材料。在一些实例中,膜由多微孔材料制成,例如,由Koch Membrane (Wilmington,Massachusetts) 制造的聚醚砜制成。这种类型的膜最主要应用于惰性阳极应用,例如,锡-银电镀和金电镀,但是也可以用于可溶性阳极应用,例如,镍电镀。

[0067] 在某些实施方式中,在本文的其他部分有更完整的描述,阴极电解质被注射到歧管区中,歧管区中供应电解质并累积,然后分配并直接朝着晶片表面基本上均匀地穿过CIRP的多个非连通通道。

[0068] 在以下讨论中,当提到公开实施方式的顶特征和底特征(或者类似术语,例如,上特征和下特征等)或元件时,为了方便只用术语顶和底,并且仅代表本发明的单个参考系或实施方案。其他配置是可行的,例如顶部件和底部件相对于重力倒置并且/或者顶部件和底部件成为左部件和右部件或者右部件和左部件的配置。

[0069] 虽然在多种类型的电镀设备中可以采用本文所述的一些方面,但是为了简单和清楚起见,大部分实例会考虑晶片面向下的“喷泉”式电镀设备。在这种设备中,将要电镀的工件(在本文所述的实例中通常是半导体晶片)一般具有基本上水平的取向(在某些情况下,可以在整个电镀过程的一些部分或整个电镀过程期间相对于真正水平方向变化小的角度),并且可以通电以在电镀期间旋转,从而产生总体垂直向上的电解质对流模式。从晶片的中央到边缘的冲击流质量以及在相对于晶片中央的边缘处具有更大的固有角速度的旋转的晶片的结合形成呈放射状增大的切变(晶片平行)流速。喷泉电镀类电镀槽/设备的构件的一个实例是产自并可购自Novellus Systems,Inc.(San Jose,CA)的Sabre® Electroplating System。另外,例如在2001年8月10日提交的美国专利No.6,800,187[代理人档案号NOVLP020]和2008年11月7日提交的美国专利8,308,931[代理人档案号NOVLP299]中描述了喷泉电镀系统,这些专利的全文以引用方式并入本文中。

[0070] 将要电镀的衬底总体上是平的或者基本上是平的。本文使用的具有例如沟槽、通路、光致抗蚀剂图案等特征的衬底被认为基本上是平的。通常这些特征是处于微观尺度,尽管并非必然总是这种情况。在许多实施方式中,可以遮盖衬底表面的一个或多个部分以防暴露于电解质。

[0071] 图3A和图3B的以下描述提供了一般非限制性内容以帮助理解本文所述的设备和方法。图3A提供了用于电化学处理半导体晶片的晶片夹紧和定位设备100的透视图。设备100包括晶片啮合组件(本文中有时称为“蛤壳”部件)。实际的蛤壳包括杯体102和锥体103,它们使压力能施加在晶片与密封件之间,从而使晶片固定在杯体中。

[0072] 杯体102由连接至顶板105的撑条104支撑。组件(102至105),统称为组件101通过主轴106由马达107驱动。马达107连接到安装支架109上。主轴106传递扭矩到晶片(图未示出)以允许在电镀期间旋转。主轴106中的汽缸(未示出)还提供杯体与锥体103之间的垂直力,从而在晶片与容纳在杯体中的密封构件(唇封件)之间形成密封。为了进行这方面的讨论,包括部件102至109的组件统称为晶片夹具111。然而,要注意“晶片夹具”的概念一般延伸到与晶片接合并允许晶片运动和定位的部件的多种组合和子组合。

[0073] 倾斜组件连接至安装支架109,该倾斜组件包括可滑动地连接至第二板117的第一板115。传动缸113分别在枢轴关节119和121连接至第一板115和第二板117。因此,传动缸113提供使第一板115(并且因此晶片支架111)滑过第二板117的力。晶片支架111的远端

(即,安装支架109)沿着限定第一板115与第二板117之间的接触区的拱形路径(未示出)运动,因此晶片支架111的近端(即,杯体和锥体组件)在虚拟的枢轴上倾斜。这允许晶片有角度地进入电镀槽液。

[0074] 整个设备100通过另一个致动器(未示出)垂直升高或下降,从而将晶片支架111的近端浸入电镀溶液中。因此,双组件定位机构提供沿着与电解质垂直的轨迹的垂直运动以及允许晶片偏离水平取向(与电解质表面平行)的倾斜运动(有角度的晶片的浸渍能力)。在2001年5月31日提交的、2003年4月22日公布的美国专利6,551,487[代理人档案号NOVLP022]描述了设备100的运动性能和相关硬件的更详细描述,该文献全文引入本文以供参考。

[0075] 要注意设备100通常与具有容纳阳极(例如,镍阳极或非金属惰性阳极)和阴极的电镀室的特定电镀单元一起使用。电镀单元还可以包括管件或管件连接,用于使电解质循环穿过电镀单元,并且贴着正被电镀的工件循环。电镀单元还可以包括被设计成在阳极室或阴极室中维持不同的电解质化学成分的膜或其他隔板。在一个实施方式中,一个膜用于限定阳极室,该阳极室包括基本上不含抑制剂、加速剂或其他有机的电镀添加剂的电解质,或者在另一个实施方式中,阴极电解质和阳极电解质的无机电镀成分明显不同。还可以任选地供应用于传递阳极电解质到阴极电解质或者到主电镀槽(例如,包括阀门或回流槽的直接泵送件)的机构。

[0076] 以下描述提供了蛤壳的杯体和锥体组件的更多细节。图3B以剖视图的方式示出了组件100的部分101,包括锥体103和杯体102。要注意,此附图并不意味着是真实绘制的杯体和锥体产品组件,而是为了讨论目的的程式化描述。杯体102通过撑条104由顶板105支撑,撑条和顶板通过螺钉108连接。一般来讲,杯体102提供让晶片145停靠的支撑体。该杯体包括开口,来自电镀单元的电解质可以穿过该开口与晶片接触。要注意晶片145具有前侧142,这是进行电镀的位置。晶片145的外周停靠在杯体102上。锥体103在电镀期间向下压在晶片背侧以固定晶片在适当位置。

[0077] 为了将晶片装载到101中,锥体103经由主轴106从图示位置上升直到锥体103与顶板105接触。从这个位置看,在杯体与锥体之间形成间隙,晶片145可以插入该间隙并且因此装载到杯体中。然后锥体103下降与晶片接合以抵靠杯体102的外周,如图所示,并且与沿着晶片的外周边呈放射状超出唇封件143的一组电触点(图1B未示出)匹配。

[0078] 主轴106传递使锥体103与晶片145接合的垂直力以及使组件101旋转的扭矩。这些传递的力在图3B中用箭头表示。要注意,通常在晶片旋转时(在图3B的顶部如虚线箭头所示)进行晶片电镀。

[0079] 杯体102具有可压缩唇封件143,当锥体103与晶片145接合时,该唇封件形成流体密封性密封。来自锥体和晶片的垂直力压缩唇封件143以形成流体密封性密封。唇封件防止电解质接触晶片145的背侧(唇封件可以在此引导例如镍离子之类的污染的物质直接进入硅)并且防止接触设备101的敏感部件。在杯体的界面与晶片之间还可以存在密封部,该密封部形成流体密封性密封以进一步保护晶片145的背侧(未示出)。

[0080] 锥体103还包括密封件149。如图所示,密封件149在接合时位于锥体103的边缘附近以及杯体的上区附近。这同样保护晶片145的背侧不受可能从杯体上方进入蛤壳的任何电解质的影响。密封件149可以附连到锥体或杯体上,并且可以是单个密封件或多组件密封

件。

[0081] 在开始电镀时,锥体103上升到杯体102上,并且晶片145被引入到组件102。当晶片最初(通常由机械臂)被引入到杯体102中时,晶片的前侧142轻轻地停靠在唇封件143上。在电镀期间,组件101旋转以便辅助实现均匀电镀。在后续附图中,组件101被绘制成更简化的方式,并且关联于在电镀期间用于控制在晶片电镀表面142处的电解质的流体动力学的部件。因此,以下是工件的质量传输和流体切变的概述。

[0082] 图3C示意性地示出了根据本文所述的某些实施方式的具有阳极室和阴极室的电镀单元的实施方式。要注意,图3C所示的实施方式实现了可用于使横向流横穿正在电镀的衬底的表面的某些技术,详见于2013年5月13日提交的题为“用于电镀设备的横向流歧管”的美国专利申请No.13/893,242,为了所有目的该申请通过引用的方式全部并入本文中。按照该在先申请中更全面的描述,在一些实施方式中,电解质流动口被配置成单独地或者与本文所述的流动成形板、横向流歧管和/或偏流器结合辅助横向流。

[0083] 例如,图3C示意性示出的电镀单元包括被配置成与流动成形板和偏流器组件结合用于增强横向流的电解质输入流端口。具体地讲,图3C示出了电镀设备700的组件的剖视图,该电镀设备用于在晶片145上电镀镍,该晶片通过晶片夹具101固定、定位并旋转。设备700包括电镀单元755,该电镀单元是双室单元,具有带阳极760和阳极电解质的阳极室750,以及阴极室760。阳极室750和阴极室760通过阳离子膜740分开,该阳离子膜由支撑构件735支撑。电镀设备700包括如上所述的流动成形板710。偏流器(有时候称为限制环)725在流动成形板710的顶部上,并且辅助形成横向切变流,如上所述。阴极电解质经由流动端口715被引入阴极室(在膜740上方)。阴极电解质从流动端口715穿过本文所述的流动板710并且在晶片145的电镀表面上产生冲击流。除阴极电解质流动端口715之外,额外的流动端口710a在其出口在偏流器725通口或间隙远端的位置引入阴极电解质。在此实例中,流动端口710a的出口形成为流动成形板710中的通道。实现的功能是阴极电解质流被直接引入到形成在流动板与晶片电镀表面之间的伪室中,以便增强横穿晶片表面的横向流,从而使穿过晶片(和流动板710)的流动矢量规范化。

[0084] 电镀系统可以包括电镀单元作为一个或多个模块,该电镀系统还可以从用于减小或防止pH漂移的本文公开的方法和设备获益。例如,图3D示意性地图示了电镀系统307,该电镀系统可以包括多个电镀模块,在这种情况下是三个单独的模块309、311和313。按照以下更全面地描述,每个电镀模块通常包括:电镀单元,其用于在电镀期间包括阳极和电镀溶液;和晶片夹具,其用于在电镀期间在电镀溶液中夹持晶片并且使晶片旋转。图3D所示的电镀系统307进一步包括三个单独的后电填充模块(PEM)315、317和319。根据实施方式,这些模块的每一个在被模块309、311和313之一电填充之后可以实现以下功能的任意一种:边缘斜面清除(EBR)、背侧蚀刻和晶片的酸洗。要注意,实现边缘斜面清除(EBR)的后电填充模块(PEM)会在本文中可替代地简称为EBR模块。电镀系统307还可以包括化学稀释模块321和中央电填充槽323。后者可以是容纳化学溶液的缸,在电填充模块中用作电镀槽。电镀系统307还可以包括配料系统333,该配料系统存储化学添加剂并且给电镀槽输送化学添加剂。如果存在,那么化学稀释模块321可以存储并混合在后电填充模块中用作蚀刻剂的化学品。在一些实施方式中,过滤及泵送单元337对供给中央槽323的电镀溶液进行过滤并且将其泵送到电填充模块。

[0085] 最后,在一些实施方式中,电子单元339可以用作系统控制器,该系统控制器提供使电镀系统307工作所需的电子控制和接口控制。该系统控制器通常包括一个或多个存储设备和一个或多个处理器,所述处理器被配置成执行指令使得电镀系统可以执行其期望的加工操作。包括用于控制根据本文所述的实施方案的工艺操作的指令的机器可读的介质可以连接至系统控制器。单元339还可以给系统提供供电。

[0086] 在操作期间,包括后端机械臂325的机器手可以用于从例如晶片匣329A或329B的晶片匣中选取晶片。后端机械臂325可以使用真空吸附物或一些其他可行的连接机构连接晶片。

[0087] 前端机械臂340可以从例如晶片匣329A或晶片匣329B等晶片匣选择晶片。晶片匣329A或329B可以是前开式一体吊舱(FOUP)。FOUP是设计成牢固且安全地固定晶片在受控环境中并且允许由配备有合适的装载端口和机器人装卸系统的工具移除晶片以用于加工或测量的外壳。前端机械臂340可以使用真空吸附物或一些其他的连接机构固定晶片。前端机械臂340可以与晶片匣329A或329B、传送站350或对准器331连接。后端机械臂325可以从传送站350接近晶片。传送站350可以是狭槽或位置,前端机械臂340和后端机械臂325可以在不穿过对准器331的情况下往来于该狭槽或位置传递晶片。然而,在一些实施方案中,为了确保晶片在后端机械臂325上正确对准以便精确输送到电镀模块,后端机械臂325可以用对准器331对准晶片。后端机械臂325还可以输送晶片到电填充模块309、311或313之一或者三个后电填充模块315、317和319之一。

[0088] 在对准器模块331将用于确保晶片在后端机械臂325上正确对准以便精确输送到电镀模块309、311或313或EBR模块315、317和319(假设这些PEM执行EBR)中的任意一个的情况下,后端机械臂325输送晶片到对准器模块331。在某些实施方式中,对准器模块331包括对准臂,后端机械臂325抵靠对准臂推动晶片。当晶片正确地对着对准臂对准时,后端机械臂325移动到相对于对准臂的预设位置。在其他实施方式中,对准器模块331确定晶片中心使得后端机械臂325从新的位置拾取晶片。然后后端机械臂重新附着晶片并将其输送到电镀模块309、311或313或者EBR模块315、317和319之一。

[0089] 因此,在使用电镀系统307在晶片上形成金属层的典型操作中,后端机械臂325从晶片匣329A或329B输送晶片到对准器模块331用于预电镀定心调节,然后输送到电镀模块309、311或313用于电镀,然后返回到对准器模块331用于预EBR定心调节,然后输送到EBR模块315、317或319用于边缘斜面清楚。当然,在一些实施方式中,如果通常没必要重新对准晶片,那就可以省略定心/对准步骤。

[0090] 如上所述,电镀操作可以涉及将晶片装载到在蛤壳式晶片夹具中并且使蛤壳下降到电镀槽液中,该电镀槽液容纳在进行电镀的电镀模块309、311或313之一的电镀单元中。并且如上所述,电镀槽通常包括充当将被电镀的金属源的阳极(尽管阳极可以是远程阳极)以及通常由中央电填充槽液贮存器323供应的电镀槽溶液连同来自配料系统333的任选的化学添加剂。电镀操作之后的EBR操作通常涉及通过涂覆由化学稀释模块321提供的蚀刻剂溶液从边缘斜面区并且可能从晶片背侧去除不希望有的电镀金属。在EBR之后,通常对晶片进行清洁、冲洗和干燥。最后,在完成电填充过程之后,后端机械臂325可以从EBR模块取回晶片并且将其送回到晶片匣329A或329B。从此开始,晶片匣329A或329B可以提供给其他的半导体晶片加工系统,例如,化学机械抛光系统。

[0091] 还要注意,本文公开的用于防止、减小或最小化pH漂移的设备和装置可以在前述电镀单元、模块和系统的背景中实施。类似地,还要注意,本文公开的用于防止、减小或最小化pH漂移的方法可以在前述电镀单元、模块和系统中的任意一种中执行的电镀方法的背景中实施。

[0092] 减小pH漂移的电镀系统

[0093] 因此,本文公开了用于电镀金属到半导体衬底上的电镀系统,该电镀系统在一个或多个电镀单元中采用用于减小或防止pH漂移的方法或设备。按照以上详细描述,在不局限于特定理论的情况下,在电镀单元的电镀溶液中存在氧气被认为导致在电镀操作期间并且还在闲置期间(电镀操作之间的时间段)pH向上漂移,这导致电镀金属层的质量降低。因此,如本文所公开的,电镀系统可以包括用于减小供电镀操作使用的电解质溶液中的氧气浓度的除氧设备。在一些实施方式中,除氧设备可以在电镀溶液流到电镀系统的一个或多个电镀单元时从电镀溶液去除氧气。

[0094] 例如,图4A示意性地示出了与本文公开的某些实施方式一致的电镀系统400,该电镀系统采用除氧设备480,该除氧设备用于在电镀溶液流到电镀系统的电镀单元410时减小电镀溶液中的氧气浓度。在此实施方式中,电镀单元410包括由多孔膜440分隔开的阳极室420和阴极室430,该多孔膜类似于上述图3C所示并且参照其进行描述的多孔膜。当然,阳极室是用于在电镀操作期间用于固定一个或多个阳极,例如,在图4A中的阳极422和图3C中的阳极460。用于电镀镍到半导体衬底上的电镀系统当然可以在电镀期间在它们的阳极室中具有镍阳极。阴极室430包含电镀单元410中的以下位置:将要电镀的衬底的表面在被晶片夹具固定的同时与电镀溶液接触的位置,以及金属实际沉积到半导体衬底上的位置。另见图3C,具体地讲,见在电镀单元755中的阴极室740,在阴极室740衬底145在被晶片夹具101固定的同时会与电解质溶液接触。在一些实施方式中,要注意,电镀系统400可以被配置成在电镀镍到衬底上的同时使电解质溶液暴露于大气。在这些实施方式中,由于电解质溶液在电镀操作期间会从大气吸收氧气,所以除氧设备480的存在甚至会更加重要。

[0095] 尽管循环穿过阳极室的电解质溶液通常被称为阳极电解质,并且循环穿过阴极室的电解质溶液通常被称为阴极电解质,但是两种溶液可以具有基本上相同的成分,具体取决于实施方式,或者它们可以具有不同的成分。阳极电解质和阴极电解质可以通过流体导管、泵和/或阀门的系统分别进出阳极室和阴极室循环。以下描述了许多可行的配置中的一小部分。流入阳极室的阳极电解质的体积和流速可以与流入阴极室的阴极电解质的体积和流速基本相同,然而,在一些实施方式中,流速可以不同。例如,在一些配置中,较低流速的阳极电解质流入到阳极室中(相对于流入阴极室的阴极电解质)会减小对除氧设备在阳极电解质上进行除氧操作的需要。例如,在一个实施方式中,流入阴极室的阴极电解质的流速可以在约12与48升/分钟之间,而流入阳极室的阳极电解质的流速可以在约1至4升/分钟之间。对于300mm的晶片,电解质(包括阳极电解质和阴极电解质)流入电镀单元的总流速可以在约3与30升/分钟之间,或者更具体地,在约6与24升/分钟之间。对于450mm的晶片,电解质(包括阳极电解质和阴极电解质)流入电镀单元的总流速可以在约7与68升/分钟之间,或者更具体地,在约14与54升/分钟之间。

[0096] 流入阳极室的较低流速可以允许使用较小且较便宜的除氧设备来实现相同程度的氧气浓度减小。可替代地,在一些配置中,通过使较少的阳极电解质流入阳极室,对于给

定的除氧设备可以在阳极电解质溶液中实现较低的氧气浓度,从而降低对特定除氧设备的要求。

[0097] 在一些实施方式中,无论阳极室中的阳极电解质溶液和阴极室中的阴极电解质溶液的各自成分和流速如何,都可以用多孔隔板440将它们分隔开,该多孔隔板在电镀期间允许离子电流通过,但是阻止(至少在一定程度上)阳极室420和阴极室430中包括的电解质溶液通过。换句话说,至少在一定程度上,多孔隔板阻止阳极电解质和阴极电解质混合。当阳极电解质和阴极电解质具有不同的成分时,这很重要,但是即使阳极电解质和阴极电解质并无不同成分,多孔隔板440对于防止(至少在一定程度上)来自阳极室的微粒物质(或许是由阳极分解产生的)进入阴极室很重要,在阴极室,微粒物质会接触并污染将要电镀的衬底的表面。记住这一点之后,阳极室可以宽泛地看成是包括一个或多个金属阳极的电镀单元的区域,该区域与固定晶片的电镀单元的另一个区域(即,阴极室)通过屏障分隔开,其中屏障能防止(至少在一定程度上)来自一个或多个金属阳极的污染物到达阴极室。

[0098] 然而,还应当注意,在一些实施方式中,阳极室会包括附加屏障,该屏障被配置成或设计成阻止在阳极产生的颗粒污染电镀单元或者甚至阳极室自身的其他区域。在某些情况下,这可以防止多孔隔板440变得不堪重负或者难以应付来自阳极的微粒物质。因此,在一些实施方式中,袋子可以用于围住阳极并且封住产生的颗粒,通常在现有技术中这称为“套袋阳极”。在其他实施方式中,附加膜或过滤器,或者宽泛地讲,另一个多孔隔板可以在阳极室中位于非常靠近阳极以使产生颗粒的阳极局域化到可行的程度。

[0099] 更重要的是,也许,在一些实施方式中,多孔隔板440能维持阳极室420与阴极室430之间不同的氧气浓度。例如,如果除氧设备只从输送到阳极室的电解质溶液(即,从阳极电解质)去除氧气,则这可能很重要。例如,以下参照图4B的除氧设备480详细描述具有设计成这样的电解质溶液流动回路的电镀系统。根据实施方式,多孔隔板可以是离子交换膜,或者在一些实施方式中,多孔隔板可以是基本上不含离子交换位点的多微孔膜。

[0100] 在一些实施方案中,除氧设备480(其用于在电解质溶液流到电镀单元410时减小电解质溶液中的氧气浓度)可以专门工作来减小流到阳极室420的电解质溶液中的氧气浓度。在其他实施方案中,除氧设备可以用于减小流到阳极室和阴极室两者的电解质溶液中的氧气浓度。此外,可以在电镀操作期间减少氧气,但是除氧设备480还可以在系统不进行任何电镀操作的闲置时间工作。因此,在一些实施方式中,除氧设备可以被配置成在一些或所有闲置时间内减小流到阳极室的电解质溶液中的氧气浓度。

[0101] 要注意,在一些电镀系统中,在电镀系统不进行电镀的一些或所有闲置时间内,电解质溶液保持流到阳极室。还要注意,尽管或许便于整个电镀工艺流程和有利于生产率,但电解质的这种循环可以实际上增加氢离子在镍阳极表面的消耗速率,从而恶化观察到的pH漂移背后被认为是主要的反应机制,如上所述。具体地讲,参照图1B,以上提到搅拌包括电镀溶液中的镍阳极圆体的烧瓶的效果是急剧增大观察到pH增大的速率。因此,认为循环阳极室中的电解质溶液,甚至当不进行电镀时,会导致增大的pH漂移,并且因此,通常是这种情况,在闲置期间使电解质溶液循环通过它们的阳极室的电镀系统会从本文公开的除氧方法获得甚至更大的好处。因此,在某些实施方式中,除氧设备可以被配置成在一些或所有闲置时间内减小流到阳极室的电解质溶液中的氧气浓度到一定水平,使得电解质溶液在闲置时间内在接触镍阳极时,其pH不会明显增大。

[0102] 根据实施方式的不同,可以采用各种类型的除氧设备。例如,减小电解质溶液中的氧气浓度的一种方法是对电解质溶液鼓泡。鼓泡是涉及使化学惰性气体起泡通入液体以从液体去除溶解的气体的技术。电解质溶液可以鼓泡通入例如氢气、氮气、氩气等,以便带走溶解的氧气。因此,在一些实施方式中,电镀系统的除氧设备可以是,或者可以包括用于向电解质溶液中鼓泡通入基本不含氧气的气体的设备。

[0103] 电镀系统中可以包括的另一种除氧设备是除气器。对于除气器和各种除气技术的讨论详见于2010年1月8日提交的美国专利申请No.12/684,792,该申请的全部内容通过引用的方式并入本文中。要注意,除气器还可以称为接触器,并且这些术语在本文中可互换使用。在一些实施方式中,除气器可以是膜接触除气器并且可以通过结合一个或多个真空泵使用一个或多个膜来减小电解质溶液中的氧气浓度。可商购的膜接触除气器的实例包括购自Membrana (Charlotte,NC)的Liquid-Cel™,同样购自Membrana的Superphobic膜接触器以及购自Entegris (Chaska,MN)的pHasor™。一般而言,这些膜接触除气器通过在将要除气的流体表面施加真空来工作并且从流体主要抽吸出溶解的气体。存在一个或多个膜通过增大将要除气的流体的暴露表面面积从而增加其暴露于真空环境的比率来增大除气操作的效率。因此,膜接触除气器从电解质溶液去除溶解的气体的速率可以例如取决于电镀溶液的流速、让真空穿过施加到除气设备的半透膜的暴露面积和属性以及施加的真空的强度。在膜接触除气器中使用的典型膜允许分子气体流过,但是不允许较大的分子或无法润湿膜的溶液流过。

[0104] 在一些实施方式中,在除气器的流体入口施加流体压力可以促进除氧。例如,图3A所示的实施方式采用与除氧设备480(更多地以下流体回路上)在同一流体回路上游的泵460,以驱动电解质溶液到除氧设备的流体入口中。因此,控制电解质溶液经由泵或其他机构流过包含除氧设备的流体回路的流体动力学可以有助于在除气设备中达到所需的除氧水平。当然,虽然在流体回路中存在除氧设备对于一个或多个泵会指定一些有利的定位,但是电解质溶液的流体回路显然无论怎样都必须在原位具有一些形式的抽吸机构,以便使流体循环。

[0105] 一个或多个过滤器可以位于电镀单元上游的电解质流回路中,以便阻止颗粒或气泡进入电镀单元中,在电镀单元中颗粒或气泡会在进行电镀的金属层中形成缺陷。在一些实施方式中,例如如图4A所示,过滤器470可以位于电镀单元410正上游的流体回路中,使得在没有过滤器470的至少一些保护的情况下不存在可以使电镀单元410暴露于颗粒或气泡生成的干涉部件。在一些实施方式中,过滤器可以具有大约1 μ m的孔径,并且在某些这种实施方式中,可以泵送12-48升/分钟的电解质通过过滤器以便去除颗粒污染。

[0106] 具体地讲,泵有时候负责在泵送的流体中产生气泡,并且所以在泵460下游的过滤器470可以减少或阻止气泡进入电镀单元410中。类似地,如果用于给电解质溶液鼓泡的设备用作除氧设备480,那么在除氧设备480下游的过滤器470可以有助于减少或阻止气泡进入,并且,类似地,如果除氧设备480是例如膜接触除气器之类的除气器,那么过滤器470可以有助于去除由施加在除气器的膜上的流体压力产生的任何颗粒。在任何情况下,无论采用什么特定类型的一种或多种除氧设备,所述设备优选地位于一个或多个电解质流回路中的某一位置,所述设备在此不会引入气泡或颗粒到电镀单元中,并且特别是不会引入到阴极室中。

[0107] 除氧设备,不论其类型,应当具有减小溶氧浓度到所需水平的能力,通常达到减小(或消除)通常当电解质溶液接触电镀单元的阳极室中的阳极时观察到的pH向上漂移的水平。因此,不论除氧设备是(或包括)除气器,或者更具体地讲,膜接触除气器,还是用于给电解质溶液鼓泡的设备(例如,使用基本无氧的气体),在一些实施方式中,除氧设备可以被配置成减小电解质溶液中的氧气浓度到约1PPM或更小的水平。在某些这种实施方式中,除氧设备可以被配置成减小电解质溶液中的氧气浓度到约0.5PPM或更小的水平。然而,还应当注意并理解,在一些实施方式中,氧气浓度可以维持在电镀系统内不同位置的变化的特定水平。因此,例如,在一些实施方式中,除氧设备被配置成减小电解质溶液中的氧气浓度到一些预定水平,可以减小氧气浓度到紧邻除氧设备的下游的电镀系统的区域中的水平,但是不必然贯穿整个电镀系统。具体地讲,除氧设备可以被配置成在除氧设备下游的阳极室中达到预定的氧气浓度(例如,1PPM或更小,或者0.5PPM或更小),但是不必然在阴极室中。以下将详细讨论通往这些室的流体流回路/通路。

[0108] 电镀系统,例如图4A所示的系统400,也可以采用槽液贮存器450,该槽液贮存器容纳储备容积的电解质溶液,该电解质溶液可以通过一个或多个流体回路往来于电镀单元410循环。再者,以下详细讨论了具体的流体回路配置,但是图4A示出了有两个流体回路将槽液贮存器450流体地连接到电镀单元410,因为循环流体在从槽液贮存器450流到电镀单元410并返回时可以用两个路径。如图4A所示,槽液贮存器450可以位于电镀单元410外部,或者可以与形成电镀单元的物理结构形成为一体。无论在什么位置,槽液贮存器通常包括:一个或多个流体入口,其接收来自一个或多个流体导管(例如,管道)的流体;以及一个或多个流体出口,其通过一个或多个流体导管送出流体。流体入口可以在电镀单元下游,并且流体出口可以在电镀单元上游等等。槽液贮存器可以用作电解质流体的存储设施,但是也可以提供其他功能。在一些实施方式中,槽液贮存器450可以提供例如除氧功能或其他电解质流体处理功能。

[0109] 电镀系统通常具有用于使电解质溶液往来于电镀室以及上述各种部件(泵、过滤器、除氧设备等)流动的至少一个流体回路。然而,在一些实施方式中,电镀系统可以采用多流体回路以用于在电镀单元与各种部件之间引导电镀溶液流动,并且这些流体回路可以具有各种不同的配置和流体地连接拓扑结构。

[0110] 例如,在具有分离的阳极室和阴极室的电镀系统中,可以存在本文中称为阳极室循环回路的流体回路,该阳极室再循环回路使阳极室流体地连接到电镀系统的各种部件,并且类似地,可以存在使阴极室流体地连接到电镀系统的各种部件的阴极室再循环回路。在具有这种阳极室再循环回路的实施方式中,该回路可以流体地连接到阳极室的一个或多个流体入口和流体出口,并且被配置成在电镀镍到衬底上时使电解质溶液流过阳极室。类似地,在具有阴极室再循环回路的实施方式中,该回路可以流体地连接到阴极室的一个或多个流体入口和流体出口,并且被配置成在电镀镍到衬底上时使电解质溶液流过阴极室。阳极室再循环回路在本文中可以简称为“阳极回路”,并且类似地,阴极室再循环回路在本文中可以简称为“阴极回路”。

[0111] 应当理解,阳极回路和阴极回路可以共享电镀系统内的各种流体导管,然而,区别在于:沿着阳极回路的路径的流体流流到阳极室但是不流到阴极室,并且类似地,沿着阴极回路的路径的流体流流到阴极室但是不流到阳极室。图4A示出了一个实例。在图中,电镀系

统400具有分别通过阳极室再循环回路425(或“阳极回路”)和阴极室再循环回路435(或“阴极回路”)流体连接到电镀系统400的其他部件的分离的阳极室420和阴极室430。在图中用箭头表示流体流经过流体回路和各种流体导管的方向。如图所示,阳极室再循环回路425包括流体导管节段1001、1011、1012和1002,并且阴极室再循环回路435包括流体导管节段1001、1021、1022和1002,所以应当注意,两个循环回路共享某些流体导管(1001和1002),不过阳极室再循环回路425引导流体到阳极室而不是到阴极室,对于阴极室再循环回路435而言是反过来。(为了简单起见,导管1001以统一方式出现并且用单个附图标记表示,尽管在附图中分成部件460、470和480,并且可能(尽管未必)实施为三个物理管道/导管。应当记住,图4A是示意性的。)阴极回路中还包括流体歧管437,代表电解质溶液流入阴极室430的进入点。在一些实施方式中,流体歧管437可以有助于分配电解质溶液到阴极室430中,然而,显然并不要求存在流体歧管。

[0112] 因此,在具有阳极室循环回路和阴极室循环回路的系统中,用于在电镀单元中支持电镀操作的电镀系统的各种部件可以经由阳极室循环回路亦或阴极室循环回路或两者连接到电镀单元。例如,图4A的电镀系统400的槽液贮存器450可以经由阳极回路425和阴极回路435两者流体地连接到电镀单元410,以上详细定义并描述了这些回路。从图4A可以看出,槽液贮存器的流体出口示意性地通过流体导管1001流体地连接到阳极回路和阴极回路两者。类似地,图4A示意性地示出了流体地连接到导管1002的槽液贮存器450的流体入口,该导管从阳极回路425和阴极回路435两者运送电解质流体。然而,根据实施方式,槽液贮存器的流体入口和出口反而可以只连接到阳极回路而不连接到阴极回路,或者只连接到阴极回路而不连接到阳极回路。

[0113] 在采用一个或多个除氧设备来抵制pH漂移的电镀系统中,一个或多个除氧设备在电镀系统的流体回路中的位置会是重要的考虑因素。例如,在图4A中,除氧设备480(分别)位于阳极回路425和阴极回路435两者中,(分别)在阳极室420和阴极室430两者上游,但是在槽液贮存器450下游。这种除氧设备480可以包括除气器,例如,接触膜除气器,或者用于在电解质溶液中鼓泡通入基本无氧气体的设备,或者两者,以下将作详细描述。

[0114] 然而,在其他实施方式中,除氧设备可以仅仅位于阳极回路亦或仅仅位于阴极回路中。例如,图4B示意性地示出了电镀系统400,十分类似于图4A所示的电镀系统。类似于图4A的系统,图4B的电镀系统400包括:电镀单元410,其具有由多孔膜440分隔开的阳极室420和阴极室430;槽液贮存器450;泵460;过滤器470;阳极回路425;阴极回路435等。然而,在图4A中,除氧设备480位于阳极回路和阴极回路两者中,但是在本图中除氧设备480仅仅位于阳极回路425中。因此,穿过除氧设备480并经过除氧设备处理的电解质溶液会流到阳极室420而不流到阴极室430(当然忽略电解质溶液穿过多孔隔板440的任何向后扩散)。因此,可以说图4B的除氧设备480位于阳极室420上游和槽液贮存器450下游的阳极回路425中,而不在阴极回路435中。再者,这种除氧设备480可以包括除气器,例如,接触膜除气器,或者用于在电解质溶液中鼓泡通入基本无氧气体的设备,或者两者,以下将作详细描述。

[0115] 图4A和图4B所示的实施方式的另一个区别点是过滤器470相对于除氧设备480以及阳极回路425和阴极回路435的位置。在两个实施方式中,过滤器470位于阳极回路425和阴极回路435中,这在某些情况下是有利的,因为单个过滤器部件可以用于过滤流到阳极室420的电解质溶液以及流到阴极室430的电解质溶液。因此,例如,在图4A中,由于过滤器470

位于泵460和槽液贮存器450的下游,但是位于阳极室420和阴极室430的上游,所以过滤器可以防止阳极室和阴极室两者免受贮存器450中产生的或来自泵460的任何颗粒、碎屑、气泡等的影响。

[0116] 然而,此外,在图4A中,过滤器470也在除氧设备480的下游,并且因此过滤器可以防止阳极室和阴极室两者免受除氧设备产生的颗粒、碎屑和气泡(例如,来自鼓泡设备的气泡,来自除气器的膜的微粒物质等,以上作出了详细描述)的影响。因此,过滤器470可以被描述成位于在阳极室420上游并且在除氧设备480和槽液贮存器450下游的阳极室再循环回路425中。

[0117] 相反,在图4B示意性图示的实施方式中,尽管过滤器470仍然位于两个回路上并且因此对流过这两个室的电解质进行过滤,除氧设备480仅仅位于阳极回路425中,并且因为这样的位置,所以除氧设备在过滤器470下游。因此,在图4B所示的实施方式中,从除氧设备480出来的电解质溶液在进入阳极室420之前无法没有受益于过滤器470的过滤。根据除氧设备480在要求过滤的电解质溶液中产生气泡或颗粒的程度,这可能是或不是个问题。如果需要这种过滤,或者至少有些益处,那么能够在除氧设备480下游的阳极回路425中设置额外的过滤器。

[0118] 然而,尽管事实是除氧设备480仅仅位于阳极回路425中会使除氧设备在过滤器470的下游,如图4B所示,但是这种放置可能有其他有益效果。例如,因为pH漂移背后的主要机制被认为(按照以上的解释)涉及在与阳极室中容纳的镍阳极接触的电解质溶液中溶解氧气的程度,所以在阳极回路中除氧通常比在阴极回路中除氧更重要。因此,使除氧设备480位于阳极回路425中而不是阴极回路435中可能会更有效,所以除氧精力可以集中在流到阳极室420的电解质溶液。例如,在某些实施方式中,当只需要处理流到阳极室的溶液时,可以使用较小且性价比更高的除氧设备。此外,在某些实施方式中,通过使除氧精力集中在使流到阳极室的电解质溶液的体积更小,从而可以实现较低的氧气浓度。例如,在一些实施方式中,使除氧设备480位于阳极回路中阳极室上游而不是阴极室上游,如图4B所示,允许流到阳极室的阴极电解质中的氧气浓度下降到低于约0.5PPM,或者甚至低于约0.4PPM,或者甚至低于约0.3PPM,或者甚至低于约0.2PPM,或者甚至低于约0.1PPM。

[0119] 流过电镀系统的流体回路的流体流,例如,流过阳极室再循环回路和阴极室再循环回路的流体流,可以受到由泵的系统、阀门或其他类型的流体流控制设备的控制,并且可以通过各种类型的流量计等感测或测量流体流。此外,可以通过位于电镀系统内并且被配置成测量电解质溶液的氧气浓度和/或电解质溶液的pH值的一个或多个氧气传感器和/或pH传感器感测、测量并且/或者确定流过各种流体回路和导管的电解质溶液以及阳极室和/或阴极室中的电解质溶液的氧气浓度和/或pH值。此外,电镀系统可以包括用于使除氧设备响应于pH传感器(或pH计)输出的值工作的逻辑,并且类似地,电镀系统可以包括用于使除氧设备响应于氧气传感器输出的值工作的逻辑。

[0120] 此外,用于电镀系统的系统控制器可以监测、操作和/或控制各种传感器(例如,流体流量、氧气、pH)、用于流体流量控制的各种设备(例如,泵、阀门)、用于清除并且/或者控制氧气的设备或者在电镀系统中可以存在的其他设备和部件。图4A或图4B中并未明确示出系统控制器(尽管在根据这些附图配置的电镀系统实施方式中可以存在系统控制器),但是参照图3D的电子单元339,该电子单元可以用作电镀系统307的系统控制器,如上所述。以下

将更加详细地描述系统控制器。

[0121] 在一些实施方案中,就氧气传感器而言,可以在电镀系统的一个或两个或三个或更多个位置,并且特别地,在电解质溶液的流体回路、阳极室和/或阴极室中监测电解质溶液的氧气浓度。再次参照图4A和图4B,电镀系统400可以在槽液贮存器450、阳极室420、阴极室430、阳极回路425、阴极回路435或者在电镀系统中的其他位置包括一个或多个氧气传感器。氧气传感器可以是商购的氧气探针,例如由In-Situ, Inc (Ft. Collins, CO) 制造的氧气探针。在其他实施方式中,可以采用手持式氧气计,例如,由YSI, Inc. (Yellow Springs, OH) 制造的可商购氧气计。

[0122] 在一些实施方案中,就pH传感器而言,可以在电镀系统的一个或两个或三个或更多个位置,并且特别地,在电解质溶液的流体回路、阳极室和/或阴极室中监测电解质溶液的pH值。再次参照图4A和图4B,电镀系统400可以在槽液贮存器450、阳极室420、阴极室430、阳极回路425、阴极回路435或者在电镀系统中的其他位置包括一个或多个pH传感器。可以通过在线pH计直接测量pH值,或者可以通过使用离线槽液测量数据来测量或估计pH值。可商购的离线pH计的一个合适的实例是SympHony SP70P。

[0123] 就系统控制器而言,合适的系统控制器可以包括用于(近似)控制在电镀系统中循环的电镀溶液的氧气浓度和/或pH值并且总体上完成电镀一个或多个半导体衬底的操作和相关工艺的硬件和/或软件。控制器可以按照包括用户输入的各种输入工作,而且按照例如来自电镀系统中一个或多个位置处的氧气或pH传感器的感测的输入工作。响应于各种输入,系统控制器执行用于使电镀系统以特定方式工作的控制指令。例如,控制器可以调节抽吸的水平、一个或多个阀门的位置和流过一个或多个流体回路的流体流速、由一个或多个除氧设备执行的除氧水平、或者调节电镀系统的其他可控制的特征。例如,系统控制器可以被配置成操作一个或多个除氧设备以达到小于或约等于某一值的氧气浓度,例如,小于或约等于1PPM,或者更具体地,小于或约等于0.5PPM。系统控制器通常包括一个或多个存储装置和一个或多个处理器,所述处理器被配置成执行存储在机器可读介质上的指令使得电镀系统会根据公开的实施方案工作。包括用于控制根据公开的实施方案的工艺操作的指令的机器可读的介质可以连接至系统控制器。

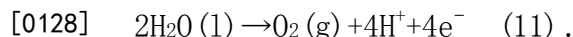
[0124] 具有在pH漂移之后调节pH的设备的电镀系统

[0125] 虽然预防性措施(例如,减小阳极室中的电解质溶液的氧气浓度)表示减小pH漂移的策略,但是另一个方法是使电镀系统配备调节设备,该设备用于在一旦检测到或预测会发生一定量的pH漂移时调节电解质溶液的pH值。并且,这两种方法的组合甚至可以更好地发挥作用。

[0126] 因此,本文公开了pH调节设备,该调节设备可以整合在电镀系统中并且结合除氧设备使用以防止、减小或校正pH漂移,并且从而提高电镀金属层的质量。要注意,于2012年12月5日提交的题为“用于控制电镀槽液中的pH的设备和方法”的美国专利申请No.13/706,296已经详细描述了这种pH调节设备(及相关方法),因此,为了所有目的该申请通过引用的方式全部并入本文中,但是特别是为了描述上述pH调节设备在具有除氧设备的电镀系统中的实施和使用的目的。要注意,术语或短语“槽液”、“电镀槽”、“电镀槽溶液”、“电镀溶液”、“电镀液”、“电解质电镀液”和“电解质溶液”在本文中可互换使用。

[0127] 按照前述专利申请的详细描述,其中公开的某些pH调节设备可以通过使电镀槽液

的一个或多个成分电解而在溶液中产生游离的氢离子来降低电解质溶液的pH。例如,水通常用作镀镍电解质溶液的溶剂,浸渍在槽液中的吸电子阳极处的水电解,每两个水分子电解产生四个氢离子和一个氧气分子:



[0129] 在电镀镍中,与阳极反应11对应的阴极反应通常是镍的还原(在自身的水中,或者更普遍的是在辅助阴极)。

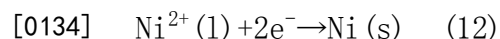
[0130] 用于吸收反应11产生的电子的阳极可以是惰性辅助阳极,并且惰性辅助阳极可以实施为各种形状、尺寸和构造。惰性辅助阳极可以由多种材料制成的并且/或者涂有各种材料,并且可以在电镀单元内的多个位置暴露于槽液。这里称为辅助阳极,因为电镀单元通常已经具有另一个阳极电极,该阳极电极通常是主阳极,该主阳极是活性(非惰性)金属阳极,该金属阳极作为将要电镀在一些目标阴极表面(通常是晶片衬底)上的金属的源。一个或多个主活性镍阳极可以是例如如图4A和图4B所示的镍阳极圆体422。此外,由于通过在辅助阳极表面上或附近发生的反应来产生槽液中的游离氢离子(例如,反应式11的电解),所以辅助阳极在本文中通常称为产酸表面或“AGS”。

[0131] 如上所述,电镀镍中的阴极电镀效率通常大约是97-99%,所以通常低于且小于主阳极金属半反应的效率(通常接近100%的效率),从而导致总体低效,并且导致槽液中的金属含量增大并且pH增大。如果使用惰性阳极而不是金属阳极进行反应11,那么在主阳极产生金属的阳极效率会是零(0%),并且槽液中的金属含量会减小并且pH会随着时间推移而减小。因此,这两种主阳极方法(活性与惰性)随着时间推移在槽液pH和金属含量两方面导致相反的结果。后一种情况(活性金属阳极)的净总效率非常接近平衡,但并不完美。通过在电镀时使用少量AGS惰性阳极反应,可以相当快速地恢复金属和酸/pH平衡。因为阴极电镀低效随着时间或加工条件的变化并不必然恒定,也不能以绝对把握轻松预测在很长时间段(几个月或一年)的变化,所以需要不仅预测随时间变化传送到AGS所需的电荷量的装置,而且需要对金属和槽液的pH进行一些周期性测量来控制槽液成分。本文公开的一些实施方式因此启用了一种技术,其中较少量的电荷(与电镀在工件上的电荷相比)使用AGS构造(与金属沉积阴极连接上的惰性阳极氧气电极)传送以从通常97-99%的效率恢复平衡,并且相关的pH升高并且金属减少,并且包括与低效预测结合定期使用AGS,并且/或者测量槽液中的pH和/或金属含量,并且定期开启AGS系统直到槽液中的pH和/或金属含量恢复到目标值。

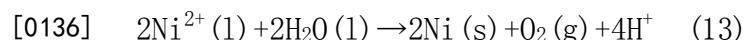
[0132] 为了使AGS在执行产酸功能,在产酸期间,AGS通常相对于AGS反电极(AGS阴极)加上足够大的正偏压,使得AGS能从电解质溶液的合适成分吸收电子(在从成分释放电子之后)并且在AGS表面产生游离的氢离子。吸收的/释放的电子然后可以横穿外部电路,然后传递到AGS阴极表面,电解质溶液的另一个成分可以在AGS阴极表面吸收(从而减少)这些电子。(AGS)反电极(或AGS阴极)可以是在电镀操作中使用的反电极且是同一个反电极,或者可以不同于在电镀操作中使用的反电极。然而,由于在电镀中,衬底通常相对于主(通常是活性金属)阳极加上负偏压,使得来自电解质溶液的金属离子被还原并电镀在衬底表面上,在产酸期间,可能需要进行一些电器重构(或许通过切换各种电器继电器),使得AGS可以相对于该反电极加上足够大的正偏压从而产酸。在任何情况下,AGS工作以降低电解质溶液的pH。因此,电镀金属并调节电解质溶液pH的方法可以包括:使衬底表面和反电极暴露于电解质溶液;相对于所述反电极在所述衬底表面加上足够大的负偏压,使得金属离子被还原并

电镀到衬底表面上;并且相对于所述反电极在所述AGS上施加足够大的正偏压,使得产生游离的氢离子。在一些实施方式中,按照以上参照反应式11的描述,通过在AGS电解水分子使氢离子变成游离态可以实现pH调节。

[0133] 阳极AGS吸收的电子可以通过导电路径被引导到与电解质溶液接触的阴极表面,并且可以用于还原电解质溶液中溶解的金属阳离子。溶解的金属离子的还原使未带电的单质金属析出在前述阴极表面上,从而降低槽液中的金属离子浓度。反应12示出了 Ni^{2+} 的反应:



[0135] 因此,在一些实施方式中,通过将一部分金属离子电化学还原成析出在反电极上的非离子金属物质可以有效降低电解质溶液中的金属离子的浓度。此外,在一些实施方式中,用于从电解质溶液析出金属的电荷量可能大致与AGS处释放的电子的总电荷有关。此外,在一些实施方式中,电化学还原一部分溶解的金属离子会大致或基本上与AGS处通过在产生游离氢离子而传递的电荷成比例。因此,在一些实施方式中,在AGS发生的电解与在阴极表面上电镀金属基本上平衡。因为这种潜在的平衡,至少在原理上,产生氢离子并使用一部分或所有游离电子来还原金属离子并电镀单质金属的过程在本文中通常称为金属到酸(MTA)过程。使用这个短语是因为,在某种程度上,前述过程导致槽液中用金属离子有效地交换氢离子,如反应13所示:



[0137] 当然,应当理解,按照本文使用的术语,金属到酸交换并非必须是完美的、完整的,或者甚至并非必须具有与构成MTA过程的过程成确定的比例。或者说,只要在AGS处释放的相当大一部分电子用于将金属离子还原成固体形式,从而降低电解质溶液中的金属离子的浓度,那么这个过程在本文中通常称为MTA过程。在任何情况下,用于调节pH的MTA过程是有利的,因为上述漂移问题通常很大程度上是产生的过多溶解的金属离子(例如, Ni^{2+})造成的,MTA过程有可能以恰当的比例用金属离子理想地交换氢离子,以倒转由上述反应1至反应7产生的不平衡。并且,作为附加的潜在有益效果,对于不管是什么原因具有比正在电镀的金属更贵的外来金属离子的电镀槽液(例如, Cu^{2+} 离子在含 Ni^{2+} 的氨基磺酸盐电镀槽中),析出过量的原生金属离子(例如, Ni^{2+})会伴随着析出这些外来的更贵的金属离子(Cu^{2+})。因此,在发生这种情况的实施方式中,MTA过程甚至可以进一步改善电镀槽液的成分。因此,MTA过程使电镀槽液的寿命延长,潜在地减少泄放-进给要求,并且排除对任何氨基磺酸配料方案的需求。

[0138] 在一些实施方式中,典型的MTA过程可以以恒电流方式进行,电镀槽流体的电流运行在约0.01安培/升(A/L)至约10A/L之间,或者在约0.05A/L至约5A/L之间,或者在约1A/L至约4A/L之间。根据实施方式,MTA过程的合适量或持续时间可以描述为优选地通过MTA过程转移的总电荷量(例如,以库仑计)。在一些实施方式中,对于将要恢复目标pH值的给定电镀槽液体积,pH的测量值可以用于估计在MTA过程中将要转移的适当的目标电荷量。在一些实施方式中,对于将要恢复目标pH值或目标金属含量的给定电镀槽液体积,金属含量的测量值可以用于估计在MTA过程中将要转移的适当的目标电荷量。可以通过实验确定或者通过文字数据(literature data)和计算来确定目标电荷量与当前pH值之间的关系。可以通过在线pH计直接测量当前pH值,或者可以通过使用离线槽液测量数据来测量或估计当前pH

值。在任何情况下,当前的pH值或金属含量可以提供估计适于给定电镀槽的MTA过程的量或持续时间的机制。

[0139] 然而,pH值或金属含量并不是估计合适的MTA量或持续时间的唯一途径。在一些实施方式中,自从最后一次MTA过程开始的系统闲置时间和/或自从最后一次MTA操作开始通过电镀过程传递的电荷可以提供适当依据来估计优选地在后续MTA操作中转移的电荷量。通过后续MTA操作将要转移的目标电荷量在本文中称为“MTA电荷逆差”,并且“MTA电荷逆差”与系统闲置时间和/或传递的电镀电荷之间的关系通常取决于特定的电镀槽液化学成分以及电镀设备的设计。在一些实施方式中,作为传递的电镀电荷或系统闲置时间的函数的将要转移的目标“MTA电荷逆差”已经表征给特定的系统,所以通过追踪这些量,在电镀操作期间可以累积“MTA电荷逆差”,使得当有机会执行MTA过程时(例如,因为电镀的预定间隔),就已知优选执行的MTA过程的合适量或持续时间。在某些这种实施方式中,一旦满足预定的最小MTA电荷逆差,MTA过程就可以在电镀设备的计划控制机构(例如,操作软件)中排队等候,并且一旦出现合适的电镀操作间隙,就可以执行合适量或持续时间的MTA过程以匹配已知的MTA电荷逆差(或至少执行一定的最大允许时间,无论哪一个首先发生)。

[0140] 根据实施方式,本文公开的pH调节和/或MTA过程和设备总体上可用于使用活性阳极的任何电镀系统,该电镀系统的阴极电镀效率低于阳极溶解效率,或者可用于采用在电镀或闲置时间内表现出pH向上漂移的电解质溶液化学成分的任何电镀系统。因此,本文公开的设备和方法总体上潜在地适用于在低于pH 0(相对于标准氢电极为0V)的析氢电位的电位进行电镀的金属的电镀,并且如果金属还原电位低于水在将要使用的槽液pH形成氢的稳定电位,那么总体上更适用。这类材料中的金属的一些实例包括镍、钴、镧、锌、镉、铬、铈、锡和铅以及这些材料的合金。其应用可受益于本文公开的pH调节和/或MTA过程和设备的电镀化学成分实例包括,但不限于:铁和铁合金电镀硫酸盐、氨基磺酸盐、氯化物、和/或氟硼酸盐槽液、镀镧氨基磺酸盐基槽液、酸性溴化物基镀镉槽液和酸性氯化物镀锌槽液。

[0141] 在槽液中形成金属离子的络合物(这使还原电位比未络合状态更移向负值)还会导致净低效以及在工件阴极的共析氢反应,在电镀其他较贵的金属时同样如此。例如,所以使用铜的强络合溶液(相对于标准氢电极的标准还原电位约0.34V)在足够强的络合环境中会变成负的标准氢电极。

[0142] 如本文所述,多种材料可以用于形成AGS。在一些实施方式中,这些材料可以类似于用于本领域公知的尺寸稳定的惰性电极(DSA's)的那些材料。在一些实施方式中,合适的材料包括导电的、不腐蚀材料或者在所关注的电镀槽中基本上不腐蚀的耐腐蚀材料。在某些这种实施方式中,耐腐蚀材料可以涂有惰氧性催化剂(oxygen evolving noble catalyst)。在一些实施方式中,耐腐蚀的底层衬底材料可以包括一种或多种金属,例如,钛、钽、铌和锆。在一些实施方式中,主体是由这些耐腐蚀材料中的一种或多种形成的,并且该主体涂有(或部分涂有)能促进在AGS产生氢离子的反应的催化剂涂层(例如,通过改善H₂O电解的动力学)。当然,重要的是制成AGS的主体的耐腐蚀材料与催化剂涂层兼容,不论这种材料是金属材料还是一些其他类型的材料。上述列举的金属是合适地兼容的。用于增强水解的合适的催化剂涂层包括铂,或者选自铂、铌、钽、铌和钽的氧化物中的一种或多种金属氧化物。可商购的合适的催化剂涂层包括,但不限于:Siemens Optima[®]阳极涂层,其由混合的金属氧化物,例如铌和钽的氧化物(Optima IOA-HF)或铂(Optima IOA-PTA)组成。

[0143] 此外,如上所述,就尺寸、形状、位置和取向等而言,许多配置适用于AGS,并且以下在有关图5A、图5B和图5C的上下文中详细讨论了多种具体的AGS实施方式。当然,详细描述这些实施方式是为了说明本文公开的发明构思,应当理解的是,这些发明构思不应当被理解成局限于具体描述的AGS配置的范围。由于是AGS的表面增强产生氢离子的反应(例如,通过改善 H_2O 电解的动力学),所以在某些情况下通常优选每单位体积具有大的表面积的结构。在一些实施方式中,网片状结构提供了这种每单位体积有大的表面积。还要注意,尽管AGS是与电镀单元中存在的通常的阳极表面和阴极表面(即,阴极晶片衬底和阳极金属离子源)分开工作的阴极表面,AGS可以通过分享通常在电镀单元中存在的电源来加上阳极电位,尽管在一些情况有修改。例如,以下会有更详细的描述,在一些实施方式中,AGS可以通过通常给衬底提供负阴极偏压的相同导线和电源加上偏置正阳极电位。在某些情况下,这可以通过切换或反置电源的极性或者通过使用继电器来改变电源与衬底引线的连通性来实现。

[0144] 根据实施方式,AGS一般可以结合pH调节和/或控制过程形成电阻一组衬底的方法的子部分来看待,或者一般可以看成衬底电镀设备或系统的与pH调节和/或控制相关的元件。因此,对于在电镀系统中提供可使用的几个可行的AGS实施方案的描述和说明是有帮助的。再者,然而,应当理解,描述了以下公开的电镀系统以便总体上说明,但是用具体的术语来说明,多种潜在的与AGS相关的配置和pH控制应用。公开的具体硬件并不旨在限制公开的与AGS相关的发明构思的范围。此外,应当理解,以下在有关图5A、图5B和图5C的上下文中描述的任何AGS配置和实施方式可以结合上述以及图4A和图4B所示的除氧设备使用。

[0145] AGS通常与容纳阳极的电镀单元一起使用,该阳极在电镀期间用作衬底的反电极,并且还作为将要电镀到衬底上的金属的源。在一些实施方式中,这个阳极还可以充当AGS的反电极。在其他实施方式中,AGS可以相对于不同的反电极加上偏压。AGS本身可以与电镀单元形成为一体或不形成为一体,以下将有更详细的说明。在一些实施方式中,存在整装的AGS系统,该系统具有自己的电极、pH计、电源和控制器,该AGS系统可以与主电镀工具的设备控制器通信(根据需要,例如,追踪晶片或穿过槽液的电荷)。系统元件的一部分(即,系统的选择列出的元件)可以位于壁上、安装在壁中或悬挂在壁上方并且浸入电镀槽的液体中(例如,允许电极和/或pH计浸没在电镀槽的电解质中)。系统的选择的子列表的元件可以包括:1) AGS惰性尺寸稳定的阳极;2) 适于通过电镀槽液中包括的金属来提取的阴极(例如,由槽液金属制成的阴极,或涂有铂的衬底,该衬底随后可以镀上槽液金属,然后蚀刻槽液电镀金属,并且有时经过暴露的Pt表面再生);3) 连接电极的电气连接件;和4) pH探针。不浸入槽液中的系统零件可以包括:电源,其用于在电极之间传递电流;与pH探针通信的控制器,该控制器将pH探针的信号转换成监测槽液的pH的pH读数,以及采集来自探针的信号并且确定如何且何时控制/启动电源的功率/电流,电流和电荷与时间的关系。电镀单元还可以包括一个或多个流体连接器,这些流体连接器被配置成建立电镀单元与充当电镀槽流体的贮存器的外部容器之间的流体连接。在一些实施方式中,AGS和可能的它的反电极可以位于这个外部容器中。流体连接器还可以被配置成使电镀槽流体循环贯穿电镀单元并且尽可能对着正在电镀的衬底表面引导电镀槽流体。此外,在一些实施方式中,电镀单元可以包括膜或其他隔板,该膜或其他隔板被设计成在一定程度上流体地分离阳极室和阴极室,使得可以在两个室中维持不同的电镀槽流体化学成分。

[0146] 在具有多个电镀单元的电镀系统中,在这些电镀单元的每个电镀槽中进行衬底电镀可以通过采用如上所述的产酸表面(AGS)的槽液pH维持和/或调节过程来实现。在一些实施方式中,自动电镀设备中或与其连接上的数据处理系统追踪在各个电镀单元中正在进行的持续电镀以及每个电镀单元中容纳的槽液的槽液成分和/或pH。当数据处理系统确定特定的电镀单元内容纳的电镀槽流体的pH值超出(或很可能超出)必要的和/或期望的pH范围时,数据处理系统可以对给定的电镀槽启动基于AGS的pH调节过程。数据处理系统在确定给定的电镀单元在所述范围之外或很可能在所述范围之外时可以依据的考虑因素包括,但不限于:在特定电镀单元中的一个或多个直接测量的pH值,对自从进行最后一次pH修正过程开始在特定的电镀单元中电镀的衬底的数量统计或估计,对自从进行最后一次pH修正操作开始通过在特定的电镀单元中进行的电镀过程所传递的总电荷的统计或估计,自从进行最后一次pH修正操作开始特定的电镀单元闲置的时间长短,和/或与特定的电镀单元对应的累积的MTA电荷逆差(如上所述)。如果数据处理系统确实确定电镀单元的槽液pH值在或很可能在所需的pH范围之外,那么数据处理系统可以根据进一步的考虑因素启动或不启动基于AGS的pH修正过程,所述考虑因素可以包括,但不限于特定的电镀单元的槽液pH值在所需范围之外的远近以及在范围之外的特定电镀单元是否正在电镀衬底,如果正在进行电镀,很可能调整延迟pH修正至少直到完成这个衬底。在一些实施方式中,MTA过程与(例如,在衬底冲洗、改造和衬底移除步骤期间的)后衬底电镀步骤并行进行仅非常短的时间段。

[0147] 数据处理系统在其确定是否启动基于AGS的pH修正时可能考虑的另一组考虑因素涉及电镀系统中其他电镀单元的状态。在一些实施方式中,相对于单个电镀槽基于AGS的pH修正的启动时序可以包括其他电镀单元的测量的槽液pH值、其他电镀单元累积的MTA电荷逆差(如上所述),识别具有有最高pH或最高MTA电荷逆差的电镀槽的电镀单元,维持或达到可接受的衬底加工生产量是否要求立即电镀衬底,并且相关地,是否存在可立即获得用于接受供电镀的衬底的任何其他电镀单元。

[0148] 在一些实施方式中,如果数据处理系统决定启动基于AGS的pH调节过程,那么系统开始会指定将要进行pH修正的电镀单元为暂时不可用的。在进行这样的指定之后,会在指定的电镀单元上开始基于AGS的pH调节过程,并且电镀延迟。在完成pH调节之后,由于pH值现在在可接受的范围内,因此数据处理系统会重新指定可用于电镀的这些电镀单元,并且这些电镀单元会保持这种指定状态直到这些特定的电镀单元再次满足pH调节的标准。

[0149] 尽管在数据处理系统的上下文中已经描述了就启动基于AGS的pH修正的决策,然而,本领域技术人员容易理解的是,具有成组的多于一个的电镀单元的任何电镀设备的操作者可以人工执行就启动基于AGS的pH修正进行的前述考虑和决策。在一些实施方式中,优选的是使用如上所述的数据处理系统使决策过程和前述考虑因素的分析自动化,然而,在其他实施方式中,人工分析和控制会是有利的且优选的。

[0150] 可以采用AGS的另一个多单元电镀系统配置涉及电镀槽液贮存器,该电镀槽液贮存器通过系统的两个或更多个或所有电镀单元经由流体连接共享。虽然每个电镀单元通常具有进行电镀的自己的电镀槽液,但是在一些实施方式中,通过与共同的共享贮存器的流体连接可以给每个单独的电镀槽提供电镀槽流体储备。在采用共享贮存器的一些实施方式中,基于AGS的pH调节过程可以实际在共享贮存器自身内进行,而不是在各个电镀单元内进行。在某些这种实施方式中,这可以消除各个电镀单元需要具有它们自身专用的AGS这样的

需求,但是更重要的是,这可以消除各个电镀单元需要离线进行(即,指定为不可用于电镀)以便使它们的pH值回到所需的范围内这样的要求。因此,在这类配置中,不是监测并调节各个电镀单元内的pH值,而是可以根据需要在使各个电镀单元的电镀操作不延迟的情况下监测并连续调节共享的槽液贮存器的pH值,与此同时,各个电镀单元内的pH值凭借这些电镀单元与共享贮存器的流体连接而维持在规定的范围内。然而,还要注意,整合并使用电解质溶液的槽液贮存器不限于多单元电镀系统配置,单个单元的配置也可以采用槽液贮存器,如图4A和图4B示出的槽液贮存器450所示。此外,根据实施方式,出于许多上述同样的原因,或许可以将AGS放置在槽液贮存器450中,例如,这种放置可以允许在不指定电镀单元410不可用于电镀(如上所述)的情况下对电镀单元410中的电解质溶液进行pH调节。

[0151] 如上所述,就尺寸、形状、位置、取向等方面而言,许多配置对于AGS本身是可行的。显然,不可能提供可行的并且与本文公开的发明构思一致的所有可行的配置的详细描述。因此,同样如上所述,现在参照图3A、图3B和图3C描述的实施方式应当看成是在本发明的范围内的发明构思的说明而非限制。并且,此外,要注意的是,在某些情况下,参照图3A、图3B和图3C描述的AGS配置可以在具有除氧设备的电镀系统中实施,如图4A和图4B所示。

[0152] 图5A示意性地示出了产酸表面(AGS)的一个实施方式,该产酸表面被设计成具有圆片状构造,使得可以将AGS插入图示的电镀单元510中代替半导体衬底。在一些实施方式中,圆片包括具有催化剂涂层的主体,当在圆片上施加足够大的正电压时,催化剂涂层会使电镀槽液中的一种或多种成分中释放氢离子。在某些这种实施方式中,在催化剂涂层的表面上通过电解从水分子释放氢离子。在一些实施方式中,圆片的主体可以包括导电的、在电镀槽中基本不腐蚀的耐腐蚀材料,例如,钛、钽、铌或锆。在一些实施方式中,涂层可以包括铂或选自铱和钽的氧化物的一种或多种金属氧化物。在一些实施方式中,圆片的直径可以选自约100mm、200mm、250mm、300mm、350mm、400mm和约450mm。在一些实施方式中,直径的范围可以适于圆片,其中可行的范围的上限和下限选自上述直径的任意组合。在一些实施方式中,圆片的厚度可以选自约0.5mm、1mm、2mm、3mm、4mm和5mm。在一些实施方式中,厚度的范围可以适于圆片,其中可行的范围的上限和下限选自上述直径的任意组合。

[0153] 图5A还示出了将要插入AGS圆片500的杯体/锥体蛤壳组件520。在其开口构形522中,蛤壳组件准备就绪以接收AGS圆片500,如图中箭头502所示。在插入AGS圆片500之后,蛤壳被操作到其封闭构形524,如虚线双箭头504所示。在关闭之后,由于AGS圆片500固定在原位,蛤壳组件520下降到电镀单元510中,具体地讲,下降到电镀槽512中,如箭头506所示。此时,AGS准备就绪用于执行例如如上所述的金属到酸(MTA)方法。

[0154] 在此实施方式中,镍是正在电镀的金属(这里是图中所示的镍阳极514),所以MTA过程的总体效果是用 Ni^{2+} 阳离子交换 H^{+} 离子,以上有详细描述。此外,由于在此实施方式中,镍阳极514用作AGS圆片500的反电极,所以MTA过程导致固体镍电镀回到镍阳极514上,镍阳极514有效地充当阴极。因此,在MTA过程期间,AGS圆片500会相对于镍阳极(在MTA期间再次充当AGS的阴极反电极)514加上正偏压,该正偏压与在电镀期间在蛤壳中固定的衬底上施加的偏压相反。因此,图5A所示的电源530具有使施加在AGS圆片和镍阳极上的电压差的极性倒转的能力。在图5A中,极性倒转示意性地看成是在电源530中发生,然而,应当理解的是,可以使用外部电气切换机构来提供这种极性倒转。

[0155] 图5A还示出了槽液贮存器540和再循环泵542,它们共同增加可用于电镀单元510

的电镀槽流体的体积。还要注意,如以上参照图2所述,单个槽液贮存器可以提供备用体积的电镀槽流体到多个电镀单元510。在图5A所示的实施方式中,尽管存在槽液贮存器,但是在电镀单元510本身中执行基于AGS的pH调节。

[0156] 在一些实施方式中,可以在自动化工具设备中采用图5A示出的AGS圆片500。例如,在MTA过程中可以利用AGS圆片500,用于调节图3D的电镀系统307的各个电镀单元309、311、313的pH值。参见图3D,在某些这种实施方式中,可以像假晶片一样搬运和存储AGS圆片500,并且当特定的单元309、311、313被指定进行pH修正时(根据上述考虑因素),AGS圆片可以通过后端机器人325移动到被指定进行pH修正的特定单元,并且在MTA过程中使用AGS圆片来调节指定单元中的槽液pH值。

[0157] 产酸表面(AGS)还可以用作电镀设备的大体上集成的零件,或者更具体地讲,大体上一体地附接到电镀单元的一些内部部分上。例如,AGS可以存留在图3D所示的电镀设备的各个电镀单元309、311、313中的每一个中,并且因此与每个单元内的电镀槽液接触并且能进行pH调节。因此,一般而言,电镀设备可以被配置成使得其包括电镀单元,该电镀单元被配置成包括:电镀槽液;底座,其用于在电镀槽液中固定衬底;衬底电接触,其被配置成在衬底固定在底座上时供应偏压到衬底上;反电极电接触,其被配置成当反电极电接触与反电极接触时供应偏压到反电极;AGS,其被配置成当相对于反电极电接触供应足够大的正偏压时在槽液中产生游离的氢离子;以及一个或多个电源设备,被配置成相对于反电极电接触供应负偏压到衬底的电接触(足以从槽液还原并电镀金属离子到衬底表面上)并且相对于反电极电接触供应正偏压到AGS(足以在AGS产生游离的氢离子)。

[0158] 图5B是电镀设备550的示意图,该电镀设备具有用于执行pH调节过程的集成AGS元件560。在图中,集成AGS元件是附接到电镀单元510的内壁上的AGS环560形式。图5B所示的环形AGS550的一个潜在有益效果是,由于AGS呈放射状向外放置在电镀单元510中,所以该AGS产生的氧气气泡趋向于从衬底位置呈放射状散开,从而干扰衬底并且可能在衬底表面上产生畸形的可能性更小。因此,在足够彻底地分散氧气气泡的一些实施方式中,衬底在MTA操作期间可以留在槽液中并且与电镀单元分开。具有如图5B所示的环形AGS的一些实施方式可以另外包括在环形AGS550上方的膜。膜可以用于进一步保护衬底免受AGS环在MTA过程期间产生的氧气气泡的影响。图5B示出的电镀设备550的其他部件包括电镀单元510、蛤壳组件520、电源550、槽液贮存器540和泵542。槽液贮存器540和再循环泵542提供上述参照图5所述的功能相同的功能。

[0159] 为了电镀衬底,固定衬底(不可见)的蛤壳组件520下降(如箭头506所示)到电镀槽512中,并且电源530用于(经由图未示出的反电极电接触)相对于充当反电极的镍阳极514(经由图未示出的衬底电接触)在衬底上施加正偏压。为了执行如上所述的MTA的pH调节,对电镀进行总结,衬底升起到槽液外,并且在AGS环550上相对于镍阳极514施加正偏压(即,具有与用于电镀的极性相反的极性),从而导致在AGS环550产生酸。在图5B所示的环形AGS构造中,除增加槽液的 H^+ 浓度之外,执行MTA过程使过多的 Ni^{2+} 重新沉积回到镍阳极514上,类似于图5A示出的AGS圆片构造所发生的。

[0160] 在图5B所示的实施方式中,由在电镀期间在衬底上施加负偏压的同一个电源设备/电源530施加正(即,反向)偏压。因此,图5B所示的电源设备/电源530充当双用途电源设备,该电源设备被配置成在衬底电接触上相对于反电极电接触(在此情况下是镍阳极514)

施加负偏压,并且还在AGS环上相对于镍阳极514施加正偏压。此外,在采用双用途电源设备的一些实施方式中,电镀设备可以包括控制各种电气连接的一个或多个电气继电器,以便实现在AGS和衬底上施加不同极性的偏压。因此,在一些实施方式中,可以存在用于控制双用途电源设备/电源与衬底电接触之间的电气连接的第一继电器,以及用于控制双用途电源设备与AGS之间的电气连接的第二继电器。在某些这种实施方式中,在电镀期间,关闭第一继电器并开启第二继电器,使得在衬底电接触上相对于反电极电接触施加负偏压,并且在MTA过程期间,开启第一继电器并且关闭第二继电器,使得在产酸表面上相对于反电极电接触施加正偏压。图5B示意性地示出了这类配置,其中电镀继电器532充当前述第一继电器,并且MTA继电器534充当前述第二继电器。要注意,虽然使用单个双用途电源设备具有某些优点(潜在的低成本、紧凑等),采用多于一个电源设备/电源的配置也是可行的。例如,电镀设备550可以包括第一电源设备和第二电源设备,该第一电源设备被配置成在衬底电接触上相对于反电极电接触施加负偏压,并且该第二电源设备被配置成在产酸表面上相对于反电极电接触施加正偏压。成组的电气继电器也可以用于控制多个电源设备配置中的电气连接和偏压施加,类似于这些继电器在图5B中采用的方式。

[0161] 在一些实施方式中,计算机通过检测的槽液pH来控制分离的AGS(惰性阳极)和阴极(反电极),从而确定何时开启以及修正pH需要多久。槽液与一个或多个电镀单元中的电解质连通。通过在AGS系统的电极周围允许气泡上升并且/或者用膜(多孔)分开可以避免将气泡引入到电镀单元中,从而防止气泡进入到电镀单元流中。

[0162] 因此,在一些实施方式中,AGS还可以用于设备,该设备具有与一个或多个电镀单元中包括的流体体积不同的电镀槽流体的体积,该设备对所述一个或多个电镀单元执行pH维护和/或调节。对于包括pH调节设备的这种AGS,该设备与一个或多个电镀单元之间的一个或多个流体连接允许交换槽液流体,使得该设备中形成的氢离子可以转移到一个或多个电镀单元中。因此,例如,在一些实施方式中,这种设备可以是产酸槽液贮存器(AGBR),其包括:容器,其被配置成容纳一定体积的电镀槽流体;流体连接器,其被配置成在该容器与电镀单元之间建立流体连接;与容器设置在一起的AGS和反电极电接触;以及一个或多个电源设备,其被配置成相对于反电极电接触供应足以产生游离的氢离子的正偏压到AGS。正如本文公开的AGS的其他实施方式,通过电解水分子可以在AGS产生游离的氢离子,在这种情况下,在AGBR内的一定体积的电镀槽流体中进行。在一些实施方式中,AGBR与电镀单元之间的流体连接器可以包括:入口导管,其被配置成接收来自电镀单元的电镀槽流体的流(连续或周期性地);出口导管,其被配置成送出电镀槽流体的流到电镀单元;以及再循环泵,其流体地连接到入口导管和/或出口导管,并且被配置成在入口导管和/或出口导管内供应流体压力。由于这种AGBR被设计成增加与其连接上的一个或多个电镀单元中的氢离子浓度,所以在出口导管内流动的电镀槽流体的pH总体上低于在入口导管内流动的电镀槽流体的pH(如果开启或开启过AGS)。要注意,在一些实施方式中,AGBR可能是在保持来自电极(AGS和/或阴极反电极)的气泡或颗粒不会产生问题的同时使电极(AGS和/或阴极反电极)与电镀单元的电解质流体连接上的便捷方法。

[0163] 图5C示出了AGBR设备560,并且示意性地示出了多个前述特征。在图中,AGBR包括:容器566,其被配置成容纳一定体积的电镀槽流体568;AGS562和反电极564,都设置在该容器内并且与槽流体接触;电源设备/电源570,其被配置成相对于反电极564供应正偏压到

AGS562以便在槽流体568内产生氢离子；再循环泵542；和流体连接器544和546，其将AGBR设备560连接到电镀单元510。在一些实施方式中，有效地充当阴极的反电极可以由镍和/或钛组成。

[0164] 在图5C中与AGBR设备560连接上的电镀单元510及其相关组件与图5B中示意性示出的类似。图5C中包括：蛤壳组件520；单元510内的电镀槽液512；蛤壳组件520，其准备用于下降到电镀槽液512中（如箭头506所示）；电镀槽512内的镍阳极514；以及电源设备/电源530，被配置成相对于镍阳极514供应正偏压到蛤壳组件520内的衬底（未示出）。然而，一个关键差异在于图5C的电镀单元510自身内部不包括AGS。相反，通过与产酸槽液贮存器560连接的流体连接件544和546来调节并维持电镀槽液512内的pH值。

[0165] 虽然图5C示出了与电镀单元510在物理上分开并与其独立的产酸槽液贮存器（AGBR）560，在一些实施方式中，电镀单元和AGBR可以在物理上相邻或者彼此连接上，只要AGBR中容纳的槽流体的体积区别于（虽然连接到）电镀单元510中容纳的体积即可。此外，在一些实施方式中，AGBR可以实际上位于电镀单元510内，同样地，只要AGBR中容纳的槽流体的体积区别于电镀单元510中容纳的体积即可。在其他实施方式中，AGBR可以位于与电镀单元510连接上的电镀流体再循环回路中，类似于图5C所示。因此，根据所述配置，AGBR可以合理地看成是电镀设备550的部件，而在其他实施方式中，它可以看成是单独的装置。

[0166] 此外，在一些实施方式中，AGBR可以用作例如图2所示的自动电镀设备200之类的多单元电镀设备中的部件。如上所述，设备200的电镀单元207可以流体地连接到共享的电镀槽贮存器（图2中未示出），并且在一些实施方式中，这个共享的贮存器可以容纳AGS和反电极，例如，图5C中所示的AGS和反电极。如上所述，在某些这种实施方式中，共享的贮存器中存在AGS和反电极可以消除各个电镀单元要求具有自己专用的AGS这样的需求。但是更重要的是，这可以消除各个电镀单元在它们的pH值进入所需范围内时需要放弃电镀操作这样的要求。因此，在多单元电镀设备中充当AGBR的共享贮存器可以提供某些优点。

[0167] 由于AGBR560具有存放在一定体积的电镀槽流体568内的AGS562和反电极564，该电镀槽流体不同于与其流体地连接上的电镀单元510的电镀槽流体，AGBR560通常采用自己专用的辅助电源/电源设备570，其不同于在电镀单元510中用于电镀的电源550。在一些实施方式中，采用专用电源570允许与在电镀单元510中进行的电镀操作并行地（同时）进行在AGBR560中的MTA过程。然而，在一些实施方式中，未必需要或者甚至未必优选专用辅助电源。

[0168] 例如，在多单元电镀设备（例如，图3D的307）中，如果用于AGBR的额外电源并不经济合理，就可以从当前并未使用其电源的电镀单元309、311、313“借用”其电源用于电镀工件。这种“借用”可以通过继电器开关的系统来完成，该系统能使“借用”的电源的正导线连接到AGBR的AGS，并且使“借用”的电源的接地线或负导线连接至AGBR的反电极。在一些实施方式中，上述数据处理系统可以用于执行“借用”电源并激活适当的电子继电器和/或开关所需的必要调度。

[0169] 要注意，不同于以上参照图5A和图5B讨论的AGS实施方式，在AGBR560的操作中，过多的 Ni^{2+} 阳离子存在电镀槽512中，尽管通过MTA过程从槽液中去除，但是它们并未重新沉积回到电镀单元510中的镍阳极514上。相反，从槽液512去除的 Ni^{2+} 阳离子沉积在AGBR容器566内的反电极564上。然而，通常情况是，与典型的镍阳极的容量相比，并未重新收集到阳极

514上的镍的量相对非常小。

[0170] 减小氧气浓度的方法

[0171] 本文还公开了一种在半导体衬底上电镀金属的方法,该方法减小在电镀操作中使用的电解质溶液的至少一部分的氧气浓度。在一些实施方式中,电镀的金属是镍,并且在一些实施方式中,电解质溶液中的氧气浓度减小到约1PPM或更少。在一些实施方式中,电解质溶液中的氧气浓度减小到约10PPM或更少,或者更具体地,减小到约5PPM或更少,或者还更具体地,减小到约2PPM或更少,或者再更具体地,减小到约0.5PPM或更少。

[0172] 这些方法可以在例如如上所述的电镀单元中执行。因此,在一些实施方式中,电镀单元可以具有包括金属阳极(例如,镍阳极)的阳极室、阴极室以及阳极室与阴极室之间的多孔隔板。多孔隔板在上文有所描述,这样它们可以被配置成在电镀期间允许离子电流通过但是至少在某种程度上抑制电解质溶液通过。

[0173] 因此,在例如图6所示的一些实施方式中,电镀方法600可以包括:减小步骤610,其减小电解质溶液中的氧气浓度;流动步骤620,其使具有减小的氧气浓度的电解质溶液流入到电镀单元的阳极室中;接触步骤630,其使氧气浓度已减小的电解质溶液与容纳在阳极室中的镍阳极接触;以及电镀步骤640,其从电解质溶液电镀镍到阴极室中的衬底上。在一些实施方式中,阴极室中的电解质溶液可以维持在某一预定范围内的pH,例如,在约pH 3.0至pH 5.0之间,或者更具体地,在约pH 3.5至pH 4.5之间,或者还更具体地,在约pH 3.8至pH 4.2之间。在一些情况下,可以同时执行步骤610、620、630和640中的任意两个或更多个。在各种实施方式中,在电镀系统闲置期间,也就是说当没有进行电镀时,并行地执行步骤610、620和630。在一些实施方式中,每当衬底存在并处于电镀条件下时,在间歇地执行电镀步骤640的同时,连续执行步骤610、620和630。这样,在电镀/衬底循环之间的系统闲置时,电解质的氧气浓度保持低水平并且电解质的pH保持稳定。

[0174] 此外,在一些实施方式中,电镀方法可以进一步包括使电解质溶液流到具有一定氧气浓度的阴极室,使得流到阳极室的电解质溶液中的氧气浓度小于流到阴极室的电解质溶液的氧气浓度。图4B示意性地示出了电镀系统400,其中在操作期间,分别流到阳极室420和阴极室430的电解质溶液的浓度可以是如上所述,因为除氧设备480位于阳极室再循环回路425中,而不在阴极室再循环回路435中,如以上参照图4B作出的详细描述。

[0175] 在本文所述的电镀方法中使用的电解质溶液的特性也可以发生变化。例如,根据实施方式,电解质溶液的氧气浓度可以是约10PPM或更小、约5PPM或更小、约2PPM或更小、约1PPM或更小、约0.5PPM或更小、约0.2PPM或更小。上述还讨论的pH范围,按照上述讨论,合适的pH范围可以在约pH 3.5至pH 4.5之间,或者在约pH 3.0至pH 5.0之间,或者在约pH 3.8至pH 4.2之间。同样地,根据实施方式,电解质溶液的温度在电镀操作期间可以维持在约20摄氏度以上,或者约30摄氏度以上,或者约35摄氏度以上,或者约40摄氏度以上,或者约45摄氏度以上,或者约50摄氏度以上,或者约55摄氏度以上。具体地讲,对于电镀镍,电解质溶液的温度在电镀操作期间可以维持在约35摄氏度以上,或者约40摄氏度以上,或者约45摄氏度以上,或者约50摄氏度以上,或者约55摄氏度以上,或者约60摄氏度以上,或者在约30至60摄氏度之间,或者在约35至55摄氏度之间,或者在约40至50摄氏度之间。

[0176] 就电解质溶液成分而言,在电镀镍中,可以使用几种合适的氨基磺酸镍电镀槽溶液,例如,可得自Enthone Inc.、DOWNikalBP和Shitaya的电镀槽溶液。下表列出了细节:

[0177] 表I

[0178]

工作条件/槽液成分	Enthone NI200		DOW Nikal BP		Shitaya	
	标称值	范围	标称值	范围	标称值	范围
镍	75g/L	70 至 80g/L	90g/L	60 至 120g/L		
氨基磺酸镍	323g/L	260 至 390g/L	320g/L	210 至 430g/L	350g/L	250 至 450g/L
温度	55℃	50 至 60℃	57℃	50 至 62℃	47℃	
pH	4.0	3.5 至 4.5	4.0	3.5 至 4.5	4.0	3.5 至 4.5
硼酸	30g/L	25 至 40g/L	40g/L	38 至 56g/L	35g/L	30 至 40g/L
添加剂*/ 润湿剂**	30g/L*		10ml/l**	5 至 15ml/l		
阳极活化剂	63ml/L	48 至 85ml/L	15ml/L	10 至 20ml/L	6g/L	2 至 10g/L

[0179] 要注意,大部分商用电镀镍溶液包括“阳极活化剂”,例如氯化镍和/或溴化镍,用于促进均匀的阳极腐蚀。在电镀镍溶液中还可以使用“增白剂”,但是在一些实施方式中,这并不是必要的,甚至也不是优选的。在一些实施方式中,为了晶粒细化的普通目的,可以添加例如增白剂镍添加剂。糖精是过去在氨基磺酸镍槽液中已经使用的一个这种实例。在电镀铜中典型使用的许多有机“添加剂”通常不用于电镀镍。然而,硼酸通常作为阴极缓冲剂存在,浓度小于约45g/L以避免结晶。

[0180] 多种技术和方法可用于减小流到阳极室和/或阴极室的电解质溶液中的氧气浓度。在一些实施方式中,减小电解质溶液中的氧气浓度可以包括对电解质溶液除气。在一些实施方式中,减小电解质溶液中的氧气浓度可以包括用基本上不含氧气的气体在电解质溶液中鼓泡。基本上不含氧的气体可以是惰性气体,例如,氮气和/或氩气。

[0181] 一些电镀方法可以包括:当一些电镀单元内的工艺条件超出其预定的工作范围时,发送消息或警报或警告等给电镀系统的操作者,不论是人工操作者还是自动系统控制器等。因此,例如,一些电镀方法可以包括以下步骤:感测电镀单元中的电解质溶液的pH;并且当感测的pH大于约4.5,或者在一些实施方式中,大于约4.2,或者在一些实施方式中大于约5.0时,发送警报。

[0182] 同样地,一些电镀方法可以包括:当确定电镀单元内的一些工艺条件超出其预定的工作范围时,调节工艺参数、条件等。因此,例如,一些电镀方法可以包括以下步骤:感测电镀单元中的电解质溶液的pH;并且当感测的pH大于约4.5,或者在一些实施方式中大于约4.2,或者在一些实施方式中大于约5.0时,在电解质溶液流入阳极室之前进一步减小电解质溶液中的氧气浓度。在其他实施方式中,电镀方法可以包括以下步骤:感测阳极室中的电解质溶液的氧气浓度;并且当感测的氧气浓度大于约1PPM,或者在一些实施方式中大于约0.5PPM,或者在一些实施方式中大于约2PPM,或者在一些实施方式中大于约5PPM,或者在一些实施方式中大于约10PPM时,在电解质溶液流入阳极室之前进一步减小电解质溶液中的

氧气浓度。

[0183] 更一般地说,本文公开的技术可以看成是在从电解质溶液电镀金属(例如,镍)到具有阳极室和阴极室的电镀单元的半导体衬底上时防止电解质溶液的pH增大到大于预定的最大pH值的方法。这种方法可以包括以下步骤:在使电解质溶液流入到电镀单元的阳极室中之前减小电解质溶液中的氧气浓度到约等于或低于预定的最大氧气浓度水平。根据实施方式,合适的预定最大pH值可以是pH 5.0或pH 4.5或pH 4.2,并且合适的预定最大氧气浓度水平可以是10PPM、或5PPM、或2PPM、或1PPM、或0.5PPM、或0.2PPM、或0.1PPM。

[0184] 在各种实施方式中,减小阳极电解质中的氧气浓度的方法与减小阳极电解质的pH的直接方法结合使用。这种直接方法包括参照图5A至图5C描述的采用AGS(产酸表面)的方法。举例来说,在正常的晶片加工期间连续执行利用操作610、620和630的方法。每当在电镀晶片时,执行操作640。所述方法周期性地切换到从如上所述产酸表面产生酸的模式。当pH恢复到规范(或者另外确定产酸过程进行到足够程度)时,产酸过程可以停止一定的时间段。

[0185] 实验

[0186] 为了说明在电镀单元中除氧对pH漂移的影响,测量与镍阳极保持接触(即,在没有电荷通过的条件下)的闲置的电解质槽溶液在10天的时间段内的pH值。结果如图7所示。从附图可以看出,在没有除氧时,电解质溶液的pH在7天内从3.8增加至4.5。这种电解质溶液在流到阳极室时的溶解的氧气浓度是~4.8PPM。

[0187] 相比之下,当进行除氧时,流到阳极室的电解质溶液的溶解的氧气浓度减小到~0.7PPM。如图7所示,结果是,在同样的7天时间内,电解质溶液的pH只表现出非常小的逐渐上升,从pH 4.1上升到pH4.4。因此,如图7所示,除氧已经表现出明显减小由闲置的电镀镍槽溶液显示的pH漂移。

[0188] 此外,可以预期的是,流到阳极室的阴极电解质溶液中溶解的氧气浓度的进一步减小会导致比图7所示的甚至更小的pH漂移。除其他原因之外,这得到了以下事实的支持:图1C的氮气净化实验(溶解的氧气~0.2PPM)导致pH在10天时间内没有变化。

[0189] 其他实验

[0190] 尽管为了促进理解清楚描述了上述方法、系统、设备和成分的一些细节,但是本领域技术人员应当认识到,在所附权利要求书的范围内可以进行某些变化和修改。应该指出的是,存在这些实施本文公开的方法、系统、设备和成分的许多替代方式。因此,公开的实施方式应当看成是说明性的而不是限制性的,每个所附权利要求的范围并不限于本文描述的实施方式的具体细节。

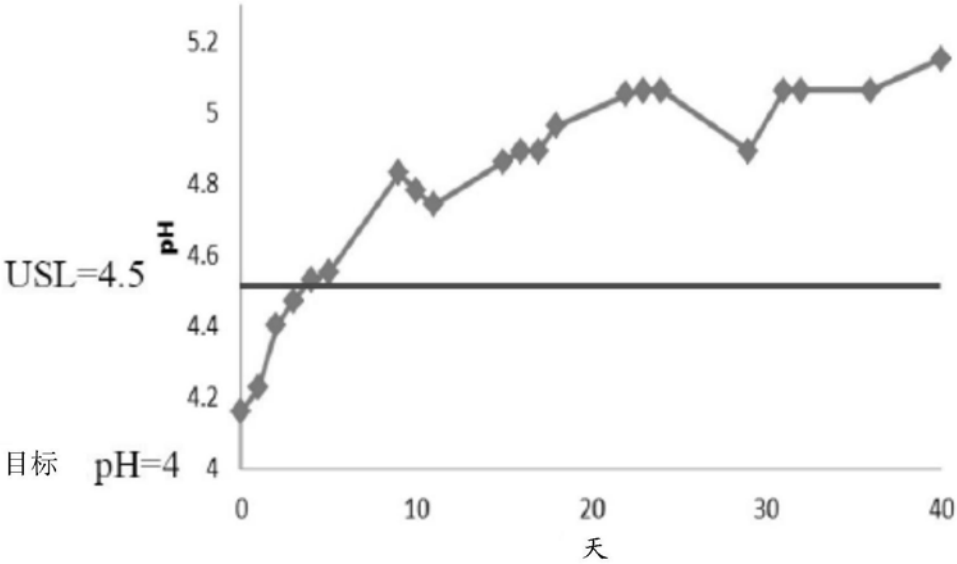


图1A

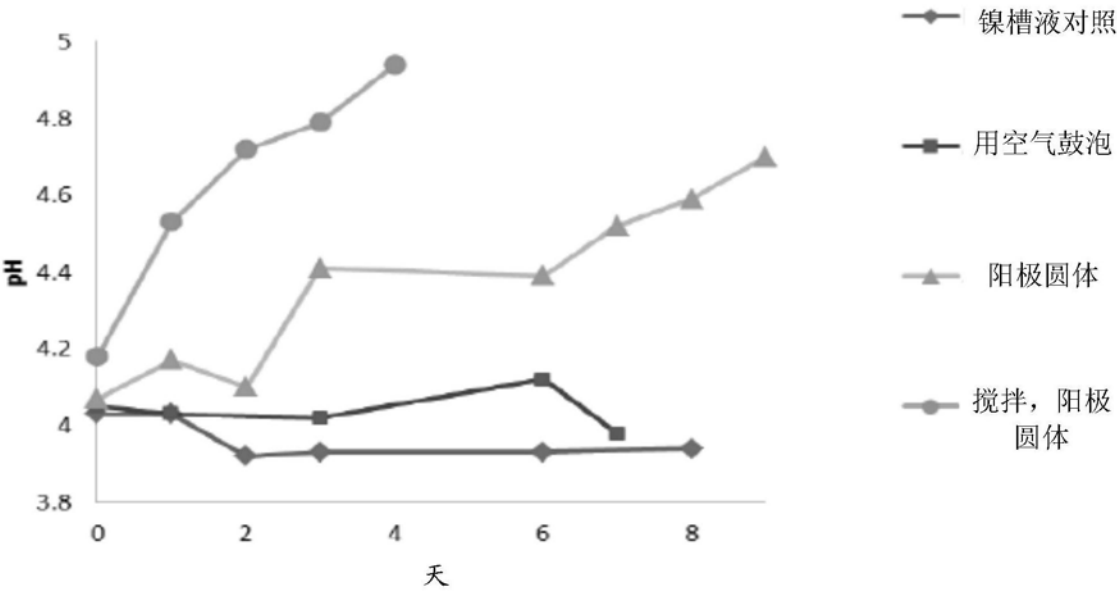


图1B

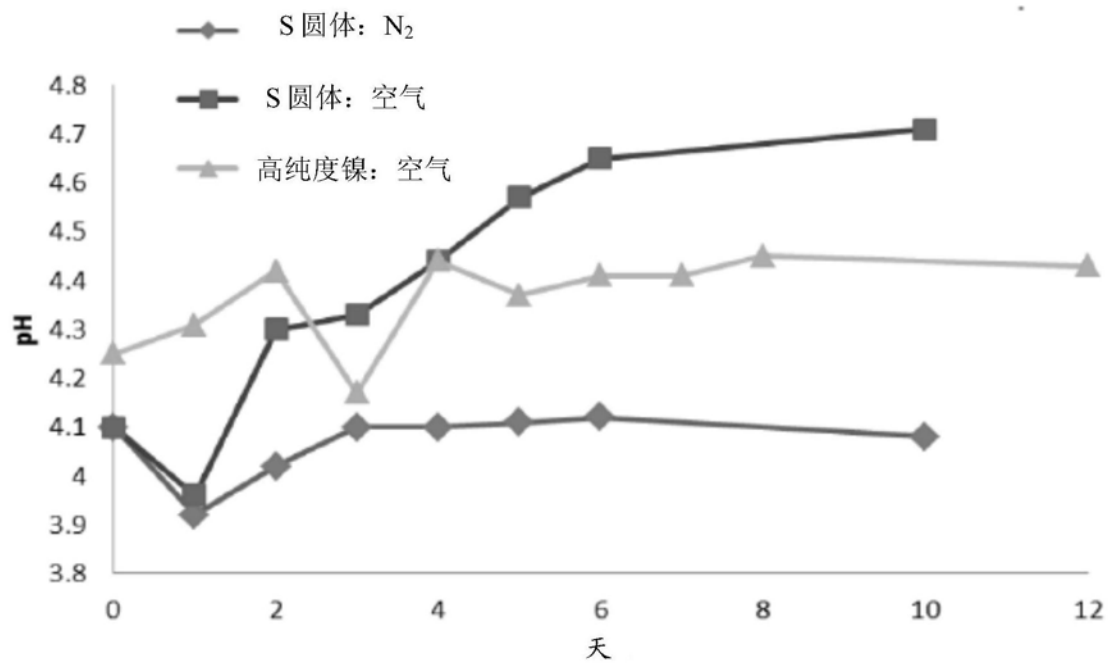


图1C

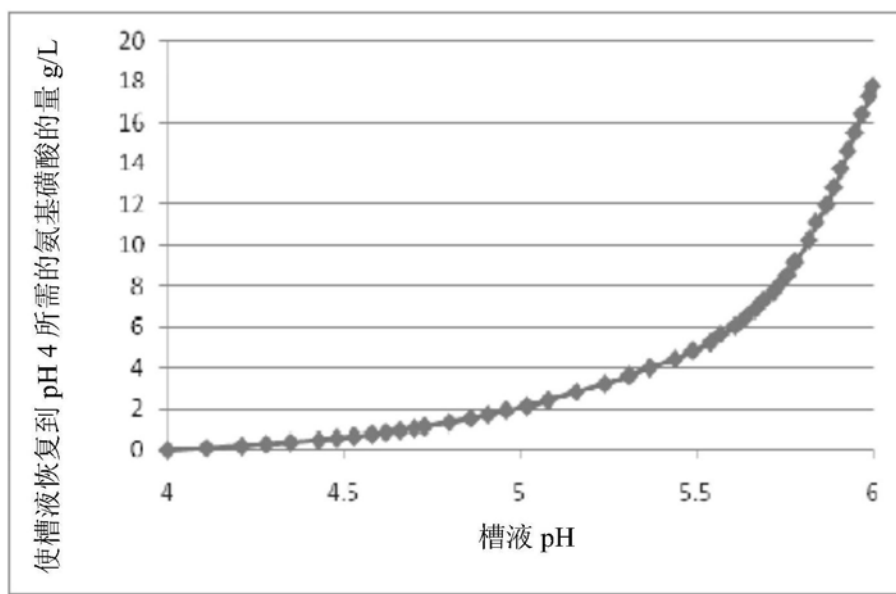


图2

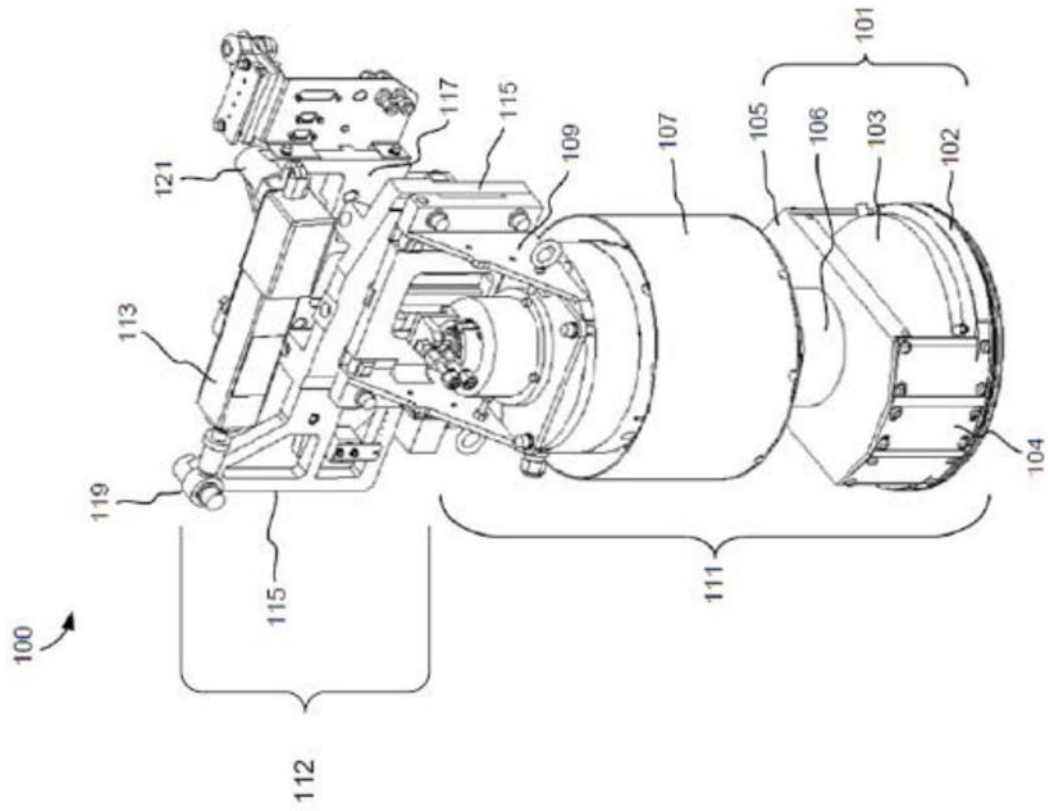


图3A

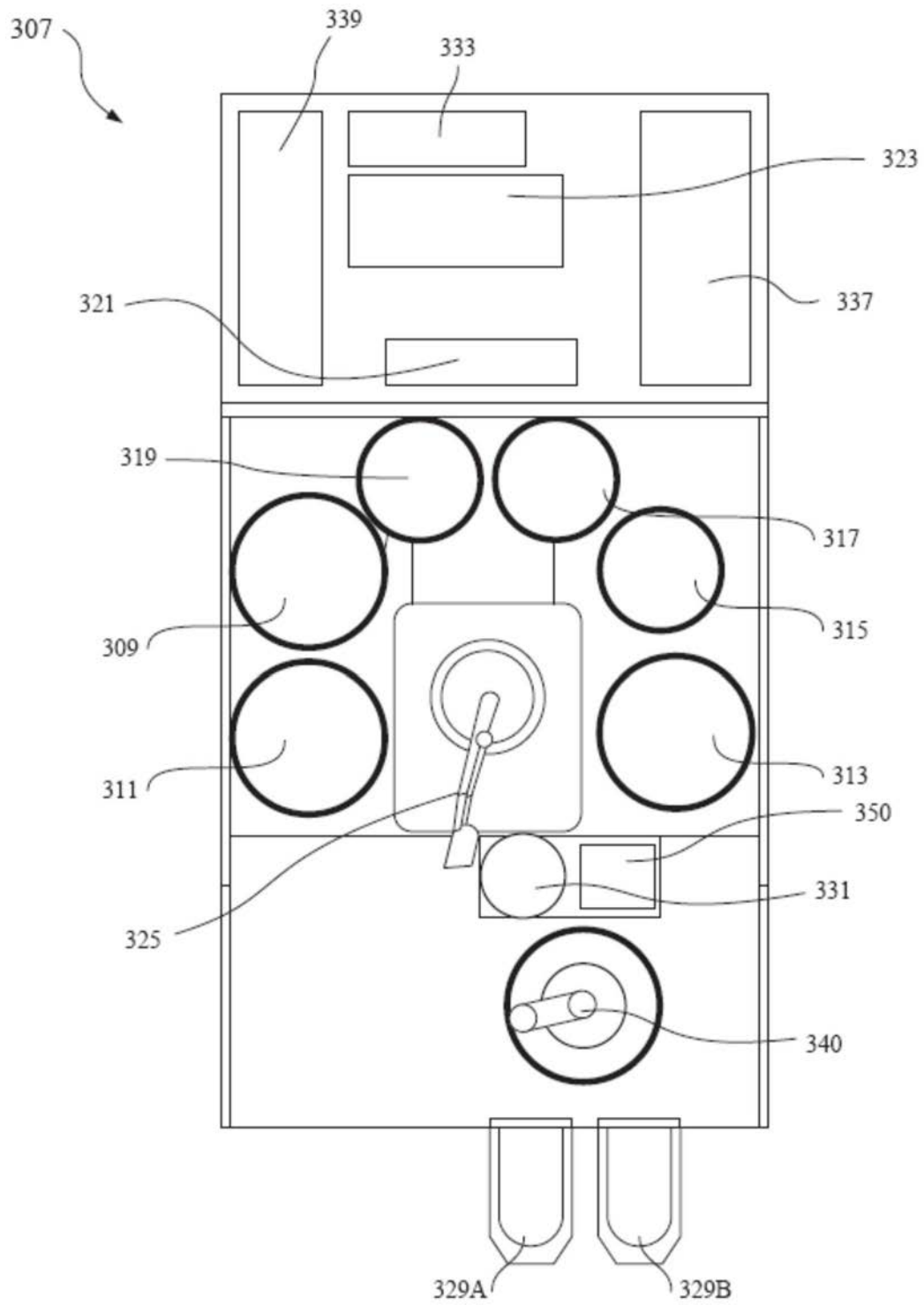


图3D

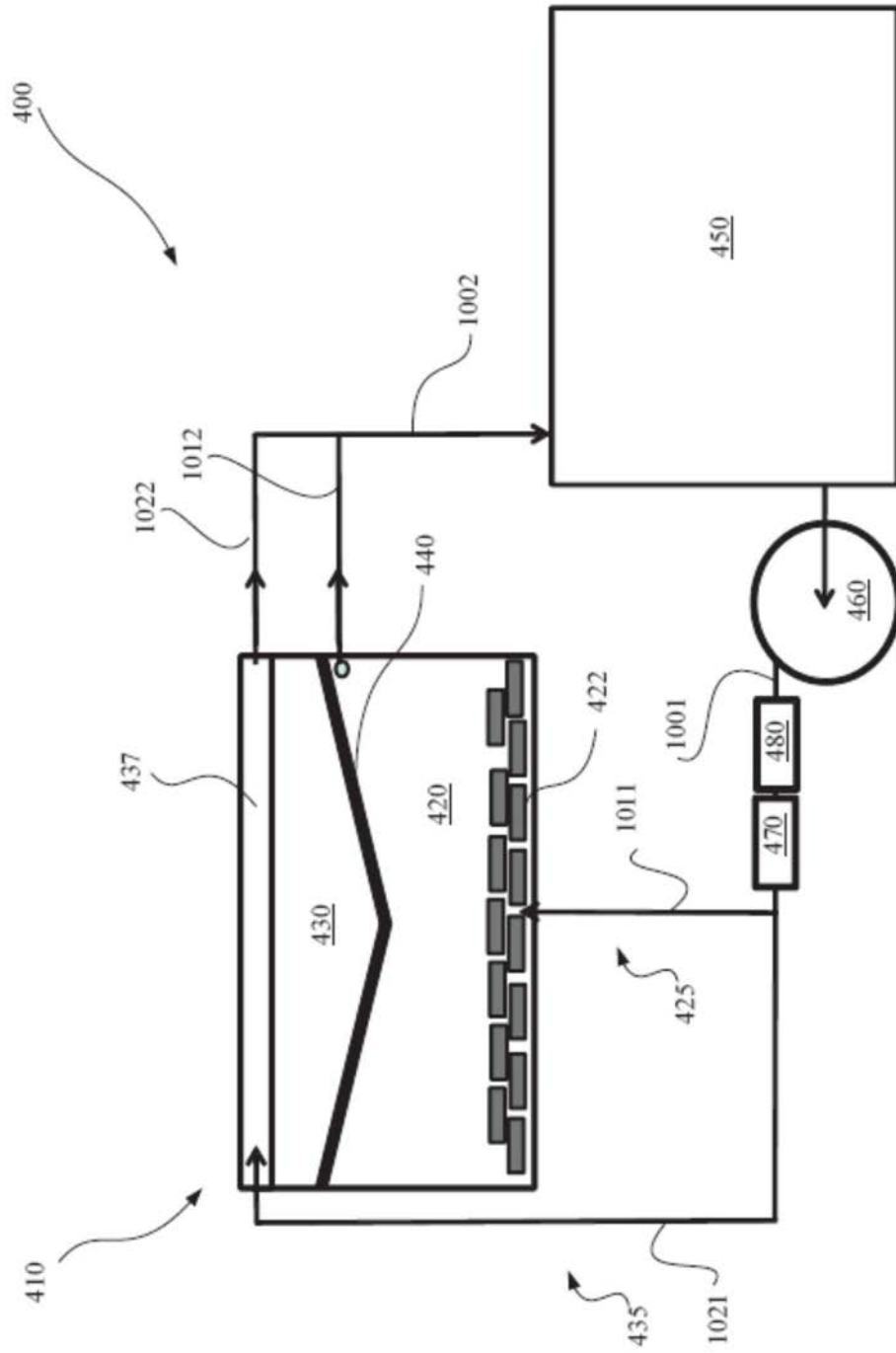


图4A

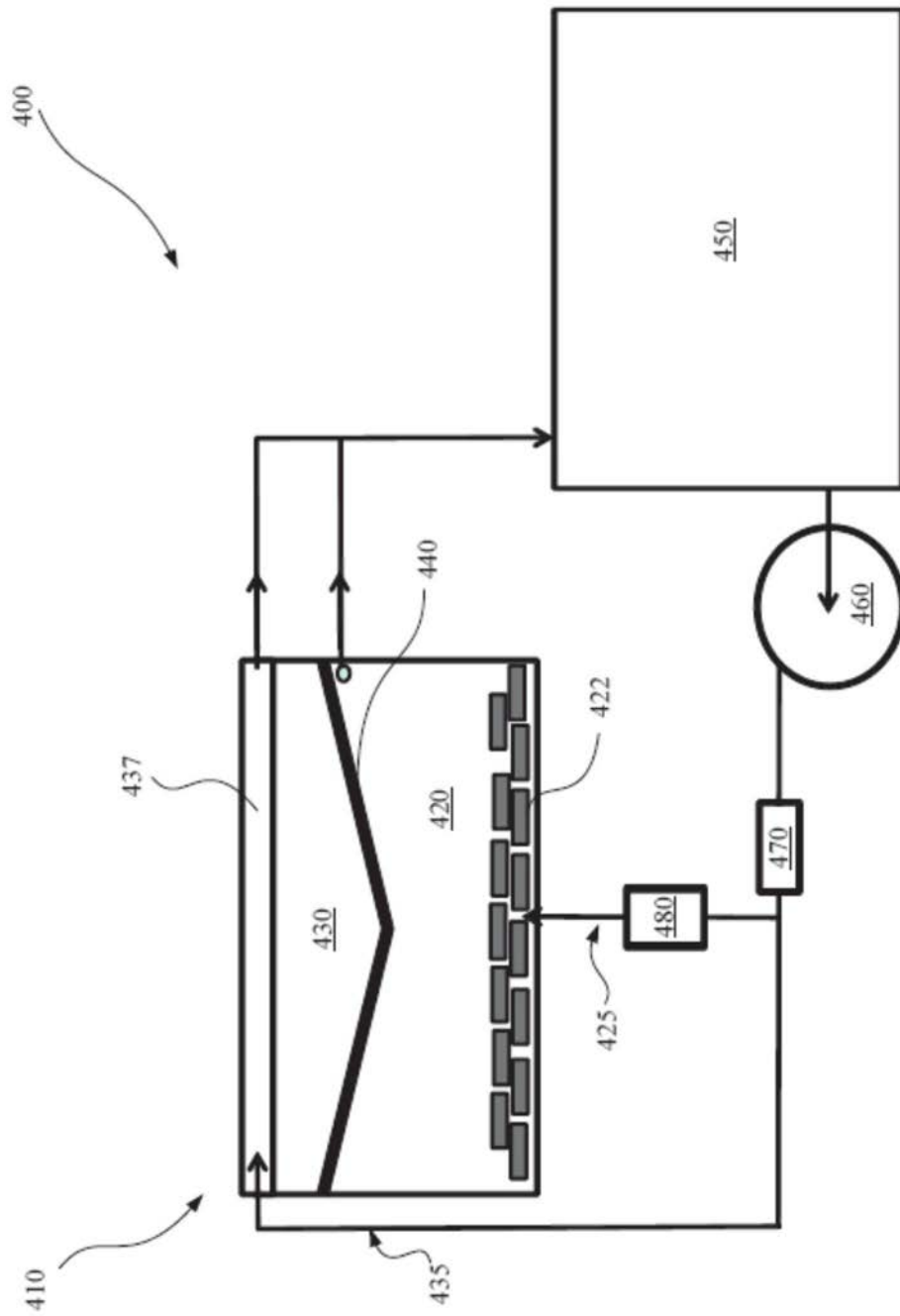


图4B

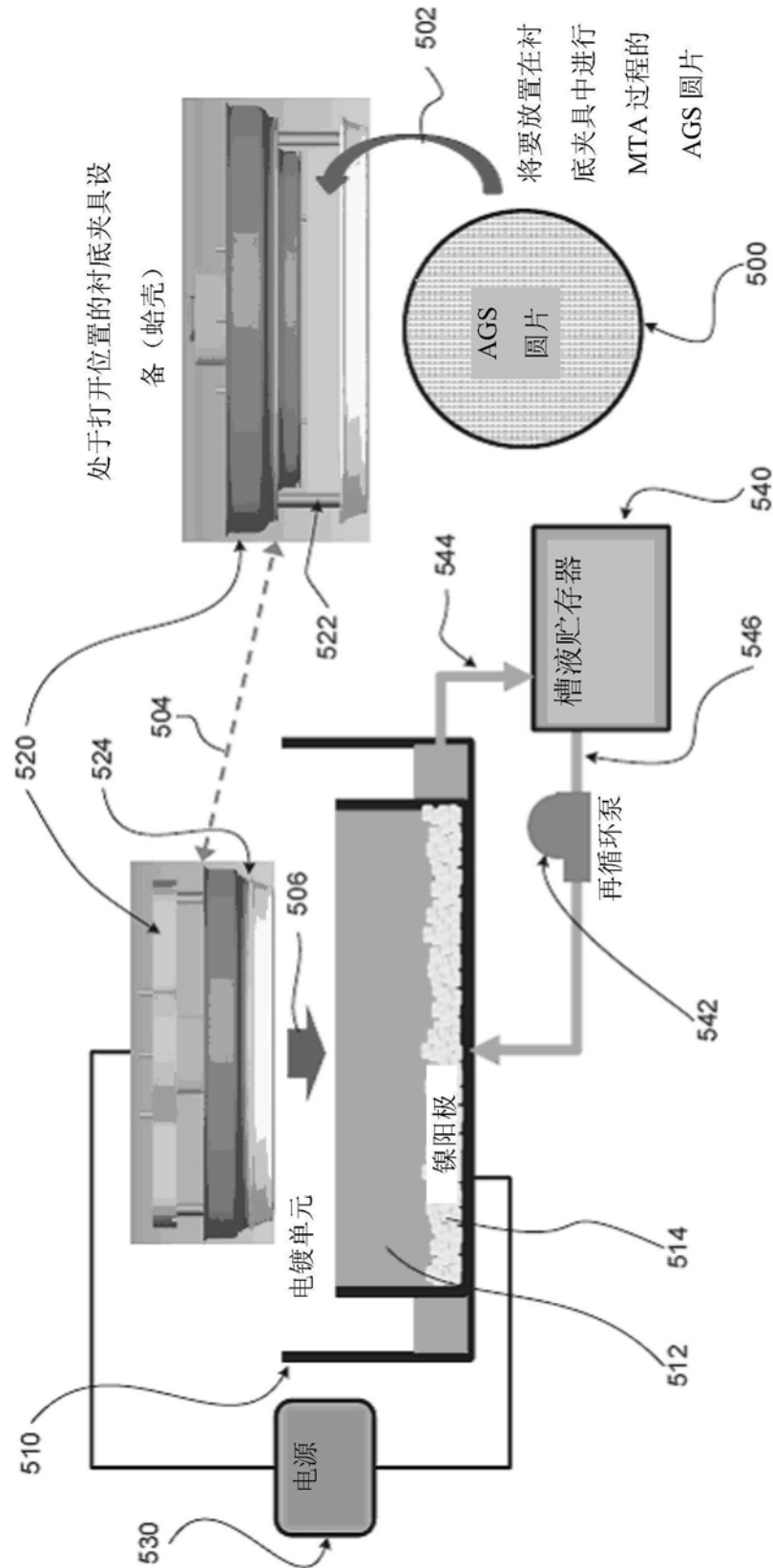


图5A

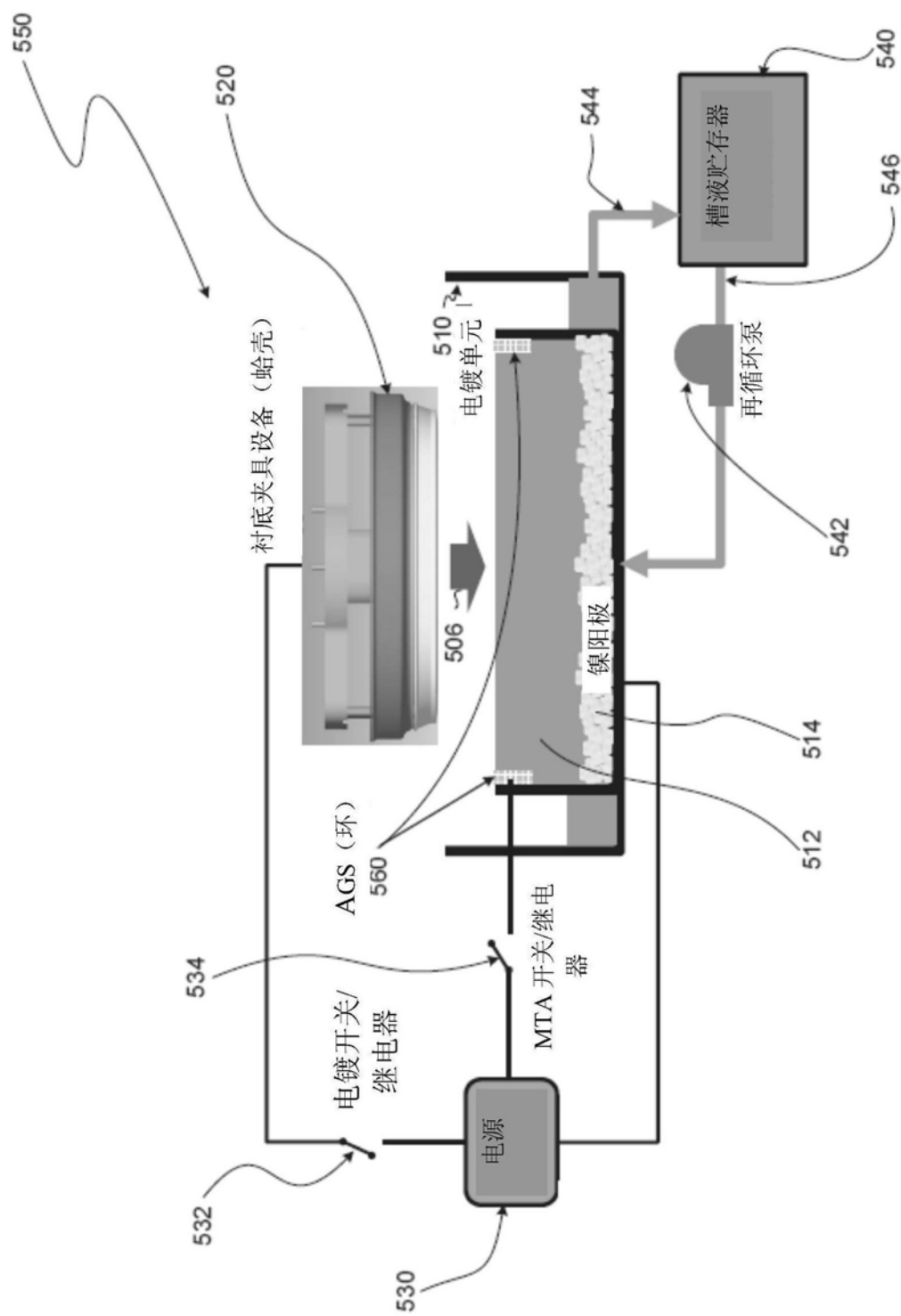


图5B

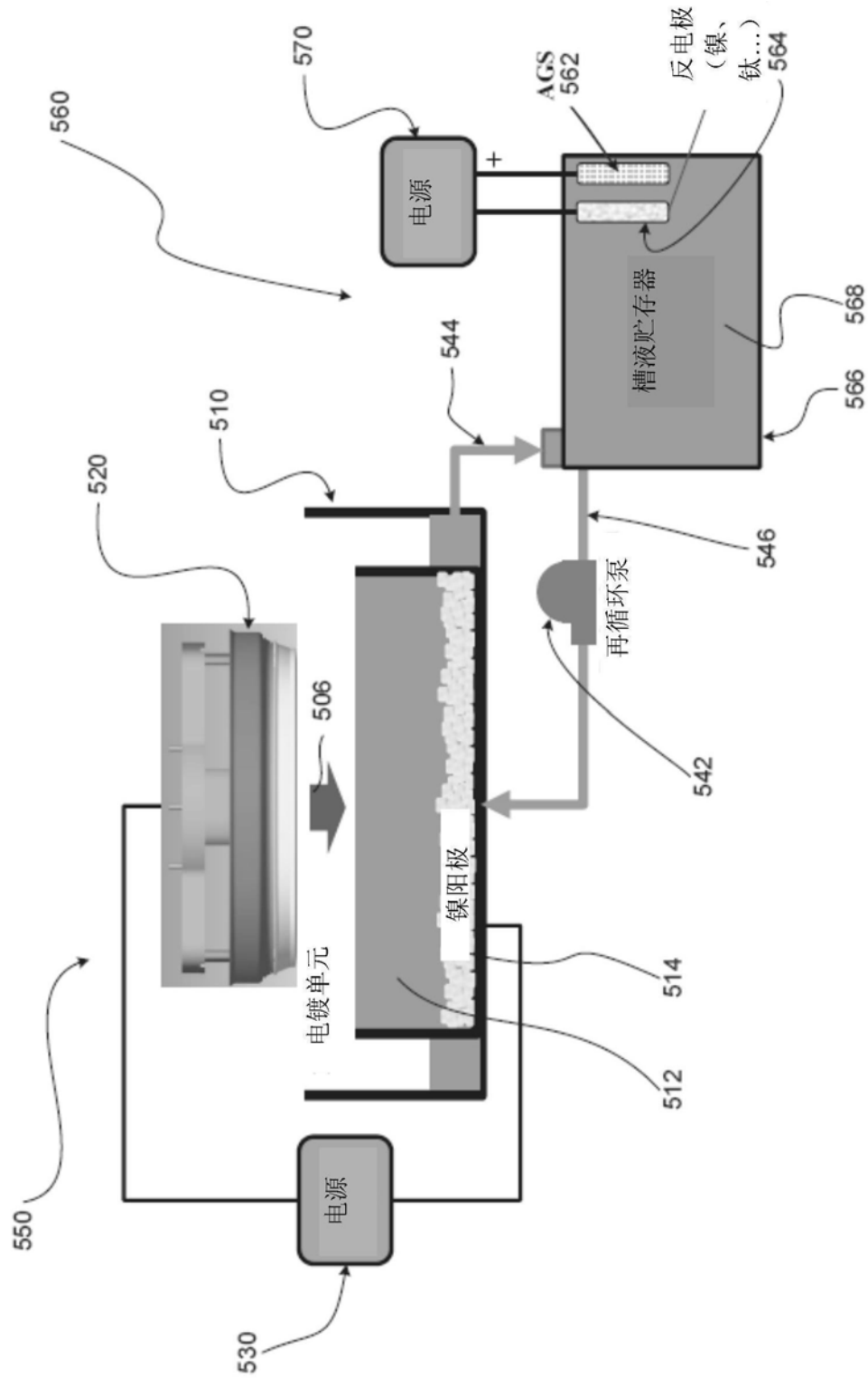


图5C

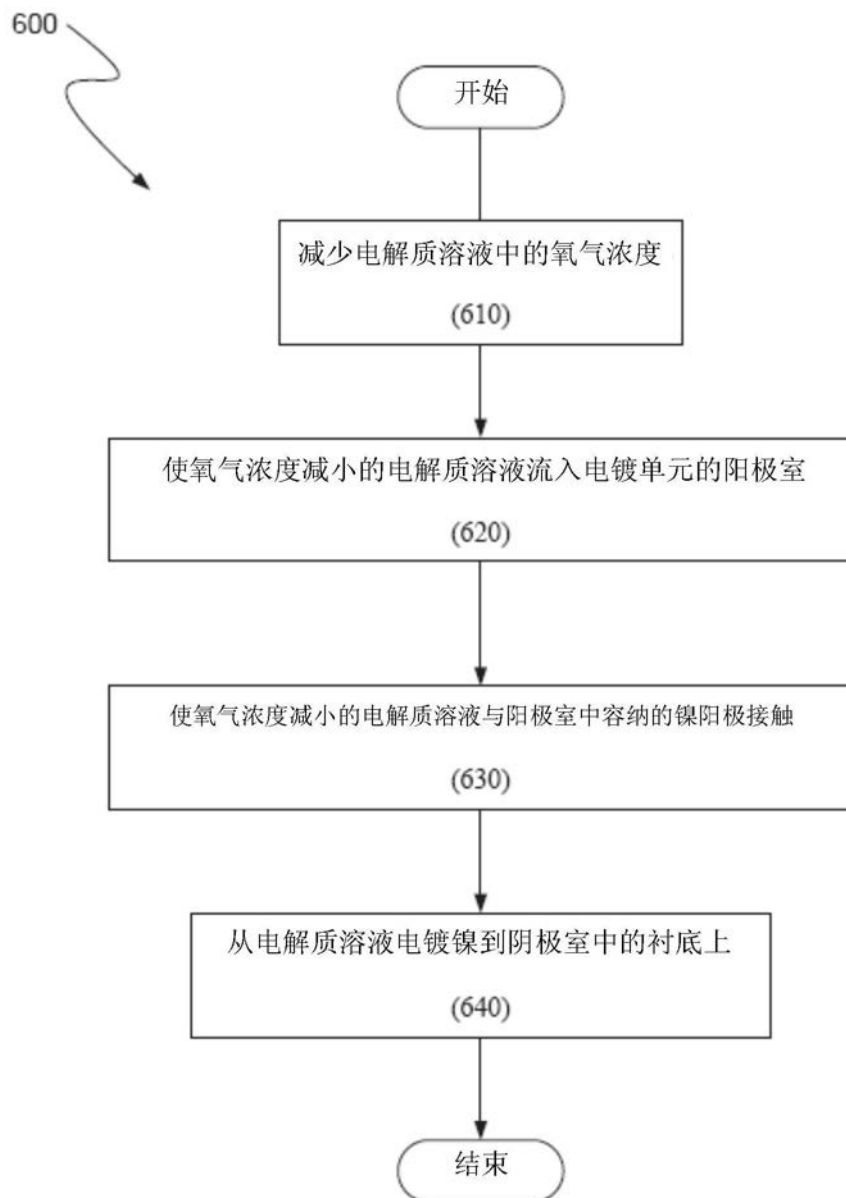


图6

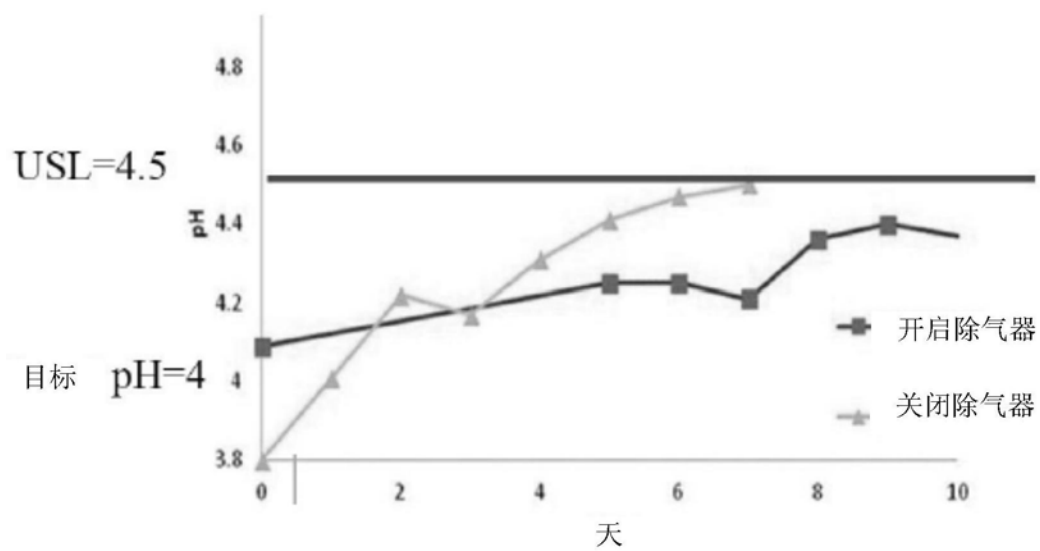


图7