



(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2021년09월02일

(11) 등록번호 10-2297508

(24) 등록일자 2021년08월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C25D 21/00 (2006.01) **C25D 21/12** (2006.01)
 (21) 출원번호 **10-2014-0073074**
 (22) 출원일자 **2014년06월16일**
 심사청구일자 **2019년06월13일**
 (65) 공개번호 **10-2014-0146015**
 (43) 공개일자 **2014년12월24일**
 (30) 우선권주장
 14/275,750 2014년05월12일 미국(US)
 61/835,418 2013년06월14일 미국(US)
 (56) 선행기술조사문헌
 JP2003129298 A
 (뒷면에 계속)

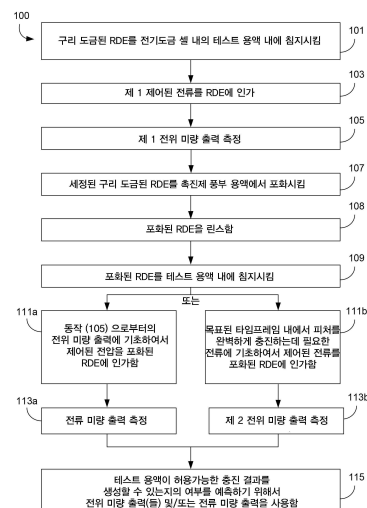
(73) 특허권자
램 리써치 코퍼레이션
 미국 94538 캘리포니아주 프레몬트 쿠싱 파크웨이 4650
 (72) 발명자
브로건 리
 미국, 오리건 97062, 투알라틴, 에스더블유 투알라틴 로드 11865, 에이퍼티. 12
메이어 스티븐 티.
 미국, 오리건 97034, 레이크 오스웨고, 썬다운 코트 17867
 (뒷면에 계속)
 (74) 대리인
특허법인인벤싱크

전체 청구항 수 : 총 59 항

심사관 : 김명갑

(54) 발명의 명칭 **필드 대 피쳐 콘트라스트를 사용하는 TSV 조 평가****(57) 요약**

본 명세서의 실시예들은 특정 테스트 조가 기판 상의 피처를 성공적으로 충전할 수 있는지의 여부를 결정하기 위한 방법들 및 장치에 관한 것이다. 다양한 경우들에서, 기판은 반도체 기판이며, 피처는 TSV (관통 실리콘 비아) 이다. 전반적으로, 2 개의 실험들이 사용되는데, 제 1 실험은 충전 프로세스 동안에 기판의 필드 영역에 존재하는 상태들을 시뮬레이션하며, 제 2 실험은 충전 프로세스 동안에 기판 상의 피처 내에 존재하는 상태들을 시뮬레이션한다. 이러한 실험들로부터의 출력이 다양한 기법들에서 사용되어서 특정 조가 적합하게 충전된 피처를 생성할 것인지를 예측한다.

대표도 - 도1

(72) 발명자

토름 매튜

미국, 오리건 97219, 포틀랜드, 에스더블유 캐피톨
하이웨이 10706, #68

리차드슨 조셉

미국, 오리건 97140, 셔우드, 에스더블유 클라우디
아 코트 20685

포터 데이비드 더블유.

미국, 오리건 97140, 셔우드, 에스더블유 그린 헤
론 드라이브 17231

푸 하이잉

미국, 워싱턴 98607, 카마스, 에스이 피프스 웨이
19707

(56) 선행기술조사문헌

JP59137853 A

JP59137853 X2

KR1020050111766 A

KR1020120063473 A

US20070215490 A1

명세서

청구범위

청구항 1

해당 (of interest) 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 평가하는 방법으로서,

제 1 실험을 수행하는 단계로서:

전극을 상기 해당 전기도금 조와 접촉시키는 단계,

전류 밀도 파형을 상기 전극에 인가하는 단계로서, 상기 인가된 전류 밀도 파형은 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금되는 때에 기관의 필드 영역 (field region) 에서 경험되는 전류 밀도를 근사화하는 (approximate), 상기 전류 밀도 파형을 인가하는 단계, 및

상기 제 1 실험 동안 제 1 전위 미량 출력 (first potential trace output) 을 기록하는 단계에 의해서, 상기 제 1 실험을 수행하는 단계;

제 2 실험을 수행하는 단계로서:

제 2 전극이 실질적으로 최고로 (fully) 촉진될 때까지 상기 제 2 전극을 촉진제 (accelerator) 를 포함하는 촉진 용액과 접촉시키는 단계,

상기 제 2 전극으로부터 상기 촉진 용액을 린싱 (rinsing) 하는 단계,

제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형을 상기 제 2 전극에 인가하는 단계로서, 상기 제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형은 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금되는 때에 상기 기관 상의 피처 (feature) 내에서 경험되는 전류 밀도 또는 전위를 근사화하는 (approximate), 상기 제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형을 인가하는 단계, 및

제 2 전류 밀도 파형이 인가된 경우에 상기 제 2 실험 동안 제 2 전위 미량 출력 (second potential trace output) 을 기록하고, 전위 파형이 상기 제2 전극에 인가된 경우에 상기 제 2 실험 동안 전류 미량 출력 (current trace output) 을 기록하는 단계에 의해서, 상기 제 2 실험을 수행하는 단계; 및

상기 제 1 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력, 상기 전류 미량 출력 및 캘리브레이션 데이터로 구성된 그룹으로부터 선택된 2 개 이상의 파라미터들에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계를 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 2

제 1 항에 있어서,

상기 전기도금 명세는 허용가능한 타임프레임 (timeframe) 내에서 보텀-업 (bottom-up) 메커니즘을 통해서 상기 기관 상의 피처를 완전하게 충전할 수 있는 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들의 능력에 대한 것인, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 3

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 실험 동안 인가된 상기 전류 밀도 파형은 목표 충전 프로세스에서 상기 기관 상에 재료를 전기도금하는데 사용되는 전류 밀도 파형에 대응하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 4

제 3 항에 있어서,

상기 제 1 실험 동안 인가된 상기 전류 밀도 파형은 목표 충전 프로세스에서 상기 기관 상에 재료를 전기도금하는데 사용되며 필드 전류 밀도 보정 계수만큼 수정된 전류 밀도 파형에 대응하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 5

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 실험 동안 상기 제 2 전극의 회전 레이트는 상기 목표 충전 프로세스 동안 상기 기관의 회전 레이트보다 높은, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 6

제 3 항에 있어서,

상기 제 2 실험 동안 상기 해당 전기도금 조의 온도는 상기 목표 충전 프로세스 동안 상기 해당 전기도금 조의 온도보다 높은, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 7

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 실험으로부터의 상기 제 1 전위 미량 출력은 상기 제 2 실험에서 인가된 상기 전위 파형을 선택하는데 사용되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 8

제 7 항에 있어서,

상기 전위 파형은 상기 제 1 실험 동안의 전기도금의 최종 기간 동안 경험된 전위에 기초하여 선택되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 9

제 8 항에 있어서,

상기 전위 파형은 상기 제 1 실험 동안의 전기도금의 최종 기간 동안의 상기 제 1 전위 미량 출력의 평균 전위에 기초하여 선택되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 10

제 7 항에 있어서,

상기 제 1 실험으로부터의 상기 제 1 전위 미량 출력은 예측된 전위를 계산하는데 사용되며,

상기 예측된 전위는 상기 제 1 실험에서 전기도금이 최종 전기도금 기간 이후에도 계속된다면 경험될 전위에 대응하며,

상기 제 2 실험에서의 상기 전위 파형은 상기 예측된 전위에 기초하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 11

제 2 항에 있어서,

상기 제 2 전류 밀도 파형은 상기 허용가능한 타임프레임 내에서 상기 피처를 완전하게 충전하기 위한 전류 밀도에 기초하여서 선택되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 12

제 1 항에 있어서,

상기 전극 및 상기 제 2 전극은 동일한 전극이며,

상기 방법은 상기 전극을 상기 촉진 용액에 접촉하기 이전에 상기 제 1 실험 동안 상기 전극 상에 전착된 재료를 제거하는 단계를 더 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 13

제 1 항에 있어서,

상기 결정하는 단계는 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력으로부터의 적절한 시간에서의 전류 밀도를 임계 전류 밀도와 비교하는 단계를 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 14

제 1 항에 있어서,

상기 결정하는 단계는 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력이 임계치 전류 밀도에 도달하는 시간을 임계 시간과 비교하는 단계를 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 15

제 1 항에 있어서,

상기 결정하는 단계는 전하 밀도를 계산하도록 제 1 시간과 제 2 시간 간에서 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력을 적분하는 단계와, 상기 전하 밀도를 임계 전하 밀도와 비교하는 단계를 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 16

제 1 항에 있어서,

상기 결정하는 단계는 상기 제 1 실험 동안의 제 1 시간에서의 상기 제 1 전위 미량 출력으로부터의 전위와 상기 제 2 실험 동안의 제 2 시간에서의 상기 제 2 전위 미량 출력으로부터의 전위 간의 비를 계산하는 단계와, 상기 비를 임계 비와 비교하는 단계를 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 17

제 1 항에 있어서,

허용가능한 충전 결과들을 생성하는 것으로 알려진 전해질들 및 허용가능하지 않은 충전 결과들을 생성하는 것으로 알려진 전해질들에 대해서 상기 제 1 실험 및/또는 상기 제 2 실험을 수행함으로써 상기 캘리브레이션 데이터 (calibration data) 가 생성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 18

제 17 항에 있어서,

상기 캘리브레이션 데이터는 임계 전류 밀도, 임계 전하 밀도, 임계 시간, 및 전위들의 임계 비로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 파라미터들을 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 19

제 2 항에 있어서,

상기 허용가능한 타임프레임은 1 시간 이하인, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 20

제 1 항에 있어서,

상기 제 1 실험에서 상기 전극을 상기 해당 전기도금 조와 접촉시키기 이전에 상기 전극 상에 금속을 전기도금하는 단계와,

상기 제 2 전극을 상기 촉진 용액에 접촉시키기 이전에 상기 제 2 전극 상에 금속을 전기도금하는 단계를 더 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 21

제 1 항에 있어서,

상기 촉진 용액 내의 촉진제의 농도는 상기 해당 전기도금 조 내의 촉진제의 농도의 적어도 10 배인, 전기도금 명세 만족여부 평가 방법.

청구항 22

해당 전기도금 조 내의 첨가제들을 모니터링하는 방법으로서,

(a) 제 1 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 규정된 전류 밀도를 상기 제 1 전극에 인가하는 단계로서,

상기 규정된 전류 밀도는 기관이 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금되는 때에 상기 기관의 필드 영역에서 경험되는 전류 밀도를 나타내며,

상기 제 1 전극의 표면은 실질적으로 최고로 (fully) 촉진되지 않는, 상기 규정된 전류 밀도를 인가하는 단계;

(b) 상기 규정된 전류 밀도를 인가할 때에 상기 제 1 전극의 전위 미량 출력을 기록하는 단계;

(c) 제 2 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 제 2 규정된 전류 밀도 또는 규정된 전위를 상기 제 2 전극의 실질적으로 최고로 촉진된 표면에 인가하는 단계로서,

상기 제 2 규정된 전류 밀도 또는 상기 규정된 전위는 상기 기관이 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금되는 때에 상기 기관 상의 피처 내에서 경험되는 전류 밀도 또는 전위를 나타내는, 상기 제 2 규정된 전류 밀

도 또는 상기 규정된 전위를 인가하는 단계;

(d) 상기 제 2 규정된 전류 밀도 또는 상기 규정된 전위를 인가한 때에 상기 제 2 전극의 제 2 전위 미량 출력 및/또는 전류 밀도 미량 출력을 기록하는 단계; 및

(e) 상기 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력 및 상기 전류 밀도 미량 출력 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 상기 첨가제들이 규정된 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계를 포함하는, 전기도금 조 내의 첨가제 모니터링 방법.

청구항 23

해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 평가하는 장치로서,

분석 챔버;

상기 해당 전기도금 조로부터의 테스트 조 용액 및 하나 이상의 추가적 (additional) 용액들을 상기 분석 챔버에 제공하기 위한 하나 이상의 유입구들;

상기 분석 챔버로부터 유체를 제거하기 위한 유출구;

동작 전극;

전원; 및

제어기를 포함하며,

상기 제어기는,

(a) 상기 테스트 조 용액이 상기 분석 챔버 내에 존재하는 동안, 규정된 전류 밀도를 상기 동작 전극에 인가하고 상기 동작 전극의 전위 미량 출력을 기록함으로써 제 1 실험을 수행하게 하고;

(b) 상기 동작 전극을 촉진제로 실질적으로 완전히 포화시키기에 충분한 기간 동안 상기 동작 전극을 촉진 용액에 접촉시키게 하고;

(c) 상기 테스트 조 용액이 상기 분석 챔버 내에 존재하는 동안, (i) 제 2 규정된 전류 밀도를 상기 동작 전극에 인가하고 상기 동작 전극의 제 2 전위 미량 출력을 기록함으로써, 또는 (ii) 규정된 전위를 상기 동작 전극에 인가하고 전류 밀도 미량 출력을 기록함으로써 제 2 실험을 수행하게 하고; 그리고

(d) 상기 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력, 상기 전류 밀도 미량 출력 및 캘리브레이션 데이터 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 상기 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족 여부 평가 장치.

청구항 24

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는,

상기 (a) 동작 이전에,

표준화된 전기도금 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키고 상기 동작 전극이 표준화된 전기도금 용액에 접촉되는 동안 상기 동작 전극 상에 금속을 전기도금하게 하고;

상기 분석 챔버로부터 상기 표준화된 전기도금 용액을 제거하게 하고; 그리고

상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족 여부 평가 장치.

청구항 25

제 24 항에 있어서,

상기 제어기는,

상기 (a) 동작 이후에 그리고 상기 (b) 동작 이전에,

상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하게 하고,

상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버로부터 제거하게 하고; 그리고

상기 (b) 동작 이후에 그리고 상기 (c) 동작 이전에,

상기 동작 전극을 린싱하여서 비흡착된 촉진 용액을 제거하게 하고, 그리고

테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 26

제 25 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 동작 전극에 역방향 전류가 인가되게 함으로써 상기 재료를 도금제거 (deplate) 하기 위해 상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 27

제 25 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 분석 챔버 내로 화학적 에칭 용액이 유동되게 함으로써 상기 동작 전극으로부터 상기 재료를 화학적으로 에칭하기 위해 상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 28

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 동작 (b) 에서 상기 촉진 용액이 상기 분석 챔버 내로 유동하게 하여 상기 동작 전극을 상기 촉진 용액과 접촉하게 하고, 그리고

상기 동작 (c) 이전에 상기 촉진 용액을 상기 분석 챔버로부터 제거하고 상기 분석 챔버를 린스 용액으로 린싱하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 29

제 23 항에 있어서,

상기 전기도금 명세는 허용가능한 타임프레임 (timeframe) 내에서 보텀-업 (bottom-up) 메카니즘을 통해서 기관 상의 피처를 완전하게 충전할 수 있는 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들의 능력에 대한 것인, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 30

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (d) 동작으로 하여금 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력으로부터의 적절한 시간에서의 전류 밀도를 임계 전류 밀도와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 31

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (d) 동작으로 하여금 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력이 임계 전류 밀도에 도달한 시간을 임계 시간과 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 32

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (d) 동작으로 하여금 전하 밀도를 계산하도록 제 1 시간과 제 2 시간 간에서 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력을 적분하고 상기 전하 밀도를 임계 전하 밀도와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 33

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (d) 동작으로 하여금 상기 (a) 동작에서의 제 1 시간에서의 상기 제 1 전위 미량 출력으로부터의 전위와 상기 (c) 동작에서의 제 2 시간에서의 상기 제 2 전위 미량 출력으로부터의 전위 간의 비를 계산하고 상기 비를 임계 비와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 34

제 23 항에 있어서,

상기 캘리브레이션 데이터는 임계 전류 밀도, 임계 전하 밀도, 임계 시간, 및 전위들의 임계 비로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 파라미터들을 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 35

제 23 항에 있어서,

카운터 전극, 및 상기 카운터 전극을 상기 동작 전극으로부터 분리시키는 멤브레인을 더 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 36

제 23 항에 있어서,

상기 동작 전극은 회전형 디스크 전극인, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 37

제 23 항에 있어서,

유체가 유동할 수 있는 채널을 더 포함하며,

상기 동작 전극은 상기 채널 내/상에 위치하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 38

제 23 항에 있어서,

상기 하나 이상의 유입구들 중 적어도 하나는 금속을 반도체 기관들 상에 전기도금하기 위한 전기도금 장치에 연결되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 39

제 23 항에 있어서,

불활성 가스를 상기 분석 챔버 내로 제공하기 위한 가스 유입구를 더 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 40

제 23 항에 있어서,

상기 제어기는 진공 상태들을 상기 분석 챔버에 적용하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 41

해당 전기도금 조를 분석하는 방법으로서,

- (a) 제 1 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 제 1 전극에 전류를 인가하는 단계로서, 상기 제 1 전극의 표면은 실질적으로 최고로 촉진되지 않는, 상기 제 1 전극에 전류를 인가하는 단계;
- (b) 상기 인가된 전류에 응답하여서 생성된 상기 제 1 전극의 전기적 출력을 기록하는 단계;
- (c) 제 2 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 제 2 전극의 실질적으로 최고로 촉진된 표면에 전위 또는 제 2 전류를 인가하는 단계;
- (d) 상기 전위 또는 상기 제 2 전류를 인가할 때에 상기 제 2 전극의 제 2 전기적 출력을 기록하는 단계; 및
- (e) 상기 전기적 출력 및 상기 제 2 전기적 출력에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조가 규정된 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계를 포함하는, 전기도금 조 분석 방법.

청구항 42

제 41 항에 있어서,

상기 제 1 전극 및 제 2 전극은 동일한 전극이며,

상기한 표면 금속들이 상기 제 1 전극 및 상기 제 2 전극 상에 전착되는, 전기도금 조 분석 방법.

청구항 43

해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 평가하는 장치로서,

분석 챔버;

상기 해당 전기도금 조로부터의 테스트 조 용액 및 하나 이상의 추가적 (additional) 용액들을 상기 분석 챔버

에 제공하기 위한 하나 이상의 유입구들;

상기 분석 챔버로부터 유체를 제거하기 위한 유출구;

동작 전극;

전원; 및

제어기를 포함하며,

상기 제어기는,

(a) 상기 동작 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 동작 전극에 규정된 전류 밀도를 인가하게 하고, -상기 규정된 전류 밀도는 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금될 때 기관의 필드 영역에서 경험되는 전류 밀도를 나타내고, 상기 동작 전극의 표면은 (a) 동안 실질적으로 최고로 촉진되지 않음-;

(b) 상기 규정된 전류 밀도를 인가할 때 상기 동작 전극의 전위 미량 출력을 기록하게 하고;

(c) 상기 동작 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 동작 전극의 실질적으로 최고로 촉진된 표면에 규정된 전위 또는 제 2 규정된 전류 밀도를 인가하게 하고, -상기 규정된 전위 또는 상기 제 2 규정된 전류 밀도는 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금될 때 상기 기관 상의 피처 내에서 경험되는 전위 또는 전류 밀도를 나타냄-;

(d) 상기 규정된 전위 또는 상기 제 2 규정된 전류 밀도를 인가할 때 상기 동작 전극의 제 2 전위 미량 출력 및/또는 전류 밀도 미량 출력을 기록하게 하고; 그리고

(e) 상기 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력, 및 상기 전류 밀도 미량 출력 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조의 상기 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 44

해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 평가하는 장치로서,

분석 챔버;

상기 해당 전기도금 조로부터의 테스트 조 용액 및 하나 이상의 추가적 (additional) 용액들을 상기 분석 챔버에 제공하기 위한 하나 이상의 유입구들;

상기 분석 챔버로부터 유체를 제거하기 위한 유출구;

동작 전극;

전원; 및

제어기를 포함하며,

상기 제어기는,

(a) 상기 동작 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 동작 전극에 전류를 인가하게 하고, -상기 동작 전극의 표면은 (a) 동안 실질적으로 최고로 촉진되지 않음-;

(b) 상기 동작 (a) 에서 인가된 상기 전류에 응답하여 생성된 상기 동작 전극의 제 1 전기적 출력을 기록하게 하고;

(c) 상기 동작 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안 상기 동작 전극의 실질적으로 최고로 촉진된 표면에 전위 또는 제 2 전류를 인가하게 하고;

(d) 상기 전위 또는 상기 제 2 전류를 인가할 때 상기 동작 전극의 제 2 전기적 출력을 기록하게 하고; 그리고

(e) 상기 제 1 전기적 출력 및 상기 제 2 전기적 출력 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조가 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정하게

하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 45

제 44 항에 있어서,

상기 동작 (a) 에서 상기 동작 전극에 인가된 상기 전류는 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금될 때 기관의 필드 영역에서 경험되는 전류 밀도를 근사화하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 46

제 45 항에 있어서,

상기 동작 (c) 에서 상기 동작 전극에 인가된 상기 전위 또는 상기 제 2 전류는 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금될 때 상기 기관 상의 피처 내에서 경험되는 전위 또는 전류 밀도를 각각 근사화하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 47

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 동작 (c) 이전에, 상기 동작 전극의 상기 표면이 실질적으로 완전히 촉진되도록 상기 동작 전극을 촉진 용액과 접촉시키게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 48

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는,

상기 (a) 동작 이전에,

표준화된 전기도금 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키고 상기 동작 전극이 표준화된 전기도금 용액에 접촉되는 동안에 상기 동작 전극 상에 금속을 전기도금하게 하고, 상기 분석 챔버로부터 상기 표준화된 전기도금 용액을 제거하게 하고, 그리고 상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 49

제 48 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (b) 동작 이후에 그리고 상기 (c) 동작 이전에, 상기 동작 전극 상에 전기도금된 금속을 제거하게 하고, 상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버로부터 제거하게 하고, 촉진 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키게 하고 상기 동작 전극의 상기 표면이 실질적으로 완전히 촉진되도록 상기 촉진 용액과 상기 동작 전극을 접촉하게 하고, 상기 분석 챔버로부터 상기 촉진 용액을 제거하게 하고, 비흡착된 촉진 용액을 제거하도록 상기 동작 전극을 린싱하게 하고, 그리고 상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 50

제 49 항에 있어서,

상기 동작 전극 상에 상기 전기도금된 금속은 (i) 상기 금속을 도금제거 (deplate) 하도록 상기 동작 전극에 역방향 전류를 인가함으로써, 또는 (ii) 상기 금속을 화학적으로 에칭하도록 상기 동작 전극을 화학적 에칭 용액과 접촉시킴으로써 제거되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 51

제 44 항에 있어서,

상기 전기도금 명세는 허용가능한 타임프레임 (timeframe) 내에서 보텀-업 (bottom-up) 충전 메커니즘을 통해서 기관 상의 피처를 완전하게 충전할 수 있는 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들의 능력에 대한 것인, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 52

제 51 항에 있어서,

상기 허용가능한 타임프레임은 1 시간 이하인, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 53

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (e) 동작으로 하여금 상기 제 2 전기적 출력으로부터의 적절한 시간에서의 전류 밀도를 임계 전류 밀도와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 54

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (e) 동작으로 하여금 상기 제 2 전기적 출력으로부터의 전류 밀도가 임계 전류 밀도에 도달한 시간을 임계 시간과 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 55

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (e) 동작으로 하여금 전하 밀도를 계산하도록 제 1 시간과 제 2 시간 간에서 상기 제 2 전기적 출력을 적분하고 상기 전하 밀도를 임계 전하 밀도와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 56

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 (e) 동작으로 하여금 제 1 시간에서의 상기 제 1 전기적 출력으로부터의 제 1 전위와 제 2 시간에서의 상기 제 2 전기적 출력으로부터의 제 2 전위 간의 전위 비를 계산하고 상기 전위 비를 임계 전위 비와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 57

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는, 상기 동작 (c) 로 하여금 상기 제 1 전기적 출력 및/또는 상기 제 2 전기적 출력으로부터의 정보를 임계 시간, 임계 전류 밀도, 임계 전하 밀도, 및/또는 임계 전위 비와 비교하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 58

제 44 항에 있어서,

카운터 전극, 기준 전극, 및 상기 카운터 전극을 상기 동작 전극으로부터 분리시키는 멤브레인을 더 포함하는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

청구항 59

제 44 항에 있어서,

상기 제어기는 진공 상태들을 상기 분석 챔버에 적용하게 하도록 구성되는, 전기도금 명세 만족여부 평가 장치.

발명의 설명

기술 분야

배경 기술

- [0001] 다마신 프로세싱은 집적 회로들 상에 금속 라인들을 형성하기 위한 방법이다. 다마신 프로세싱은 다른 방법들보다 소수의 프로세싱 단계들을 요구하며 높은 수율을 제공하기 때문에 통상 사용된다. 내부 배선을 통해서 수직으로 정렬된 전자 디바이스들의 상호접속을 제공함으로써 3차원 (3D) 패키지들 및 3D 집적 회로들을 생성하는데 TSV들 (Through-Silicon-Vias) 이 통상 다마신 프로세싱과 함께 사용된다. 이러한 3D 패키지들 및 3D 집적 회로들은 다중-칩 전자 회로의 복잡도 및 전체 수치를 크게 줄일 수 있다. TSV들 내에 또는 다마신 프로세싱 동안에 형성된 집적 회로의 표면 상의 도전성 라우트들 (conductive routes) 이 통상적으로 구리로 충전된다.
- [0002] TSV는 실리콘 웨이퍼 또는 다이를 완전하게 통과하는 수직 전기적 접속부이다. 통상적인 TSV 프로세스는 TVS 홀들을 형성하고 컨포멀 확산 베리어 층 및 도전성 시드 층을 증착하고 이어서 금속으로 TST 홀들을 충전하는 것을 포함한다. 통상적으로, 구리는 예를 들어서 3D 패키지들 및 3D 집적 회로들에서와 같은 복잡한 집적 시에 경험되는 고 전류 밀도를 지원하기 때문에, 구리가 TSV 충전 시에 도전성 금속으로 사용된다. 또한, 구리는 높은 디바이스 속도를 지원한다. 또한, 구리는 양호한 열적 전도도를 가지며 고순도 상태로 이용가능하다.
- [0003] TSV 홀들은 통상적으로 고 종횡비를 가지며, 이는 이러한 구조물 내에 구리를 무공극 (void-free) 증착하는 것은 어렵다. 구리의 화학 기상 증착 (CVD) 은 복잡하고 고가의 프리커서들을 요구하며, 물리 기상 증착 (PVD) 은 통상 공극 및 제한된 스텝 커버리지를 낳는다. 전기도금은 구리를 TSV 구조물 내에 전착하는 보다 통상적인 방법이지만; 또한 전기도금도 TSV의 크기가 크고 종횡비가 높기 때문에 여러 가지 과제를 갖고 있다.
- [0004] 통상적인 TSV 일렉트로필링 프로세스들 (electrofilling processing) 에서, 기관은 음으로 전기적으로 바이어스되며 도금 용액과 접촉하며, 도금 용액은 일반적으로 구리 이온들의 소스로서 구리 설페이트 (copper sulfate) 또는 구리 메탄 술포네이트 (copper methane sulphonate) 를 포함하며 도전성을 제어하기 위한 황산 (sulfuric acid) 또는 메탄 술포닉 산 (methane sulfonic acid) 및 억제제들, 촉진제들 및 평탄화제들 (levelers) 로서 알려진, 다양한 기능적 부류들의 염화물 이온들 및 유기 첨가제들을 포함한다. 이러한 도금 조 성분들의 농도는 통상적으로 이 성분들이 도금된 기관 내에 포함됨에 따라서 프로세싱 과정에 걸쳐서 변하고 시간이 지남에 따라서 열화된다. 따라서, 일관되게 만족스러운 충전 결과를 달성하기 위해서, 시간에 따라서 도금 조의 조성을 모니터링할 필요가 있다. 이로써, 예를 들어서 도금 조 첨가제의 농도가 너무 낮다고 발견된 경우에, 도금

조 내의 첨가제의 농도를 증가시키는 적합한 조치가 취해질 수 있다.

[0005]

도금 조를 모니터링하기 위해서 넓게 사용되는 통상적인 방법들은 SVC (scanning voltammetric coulometry), 전기화학 적정 (electrochemical titrations), 분광학적 방법들 (예를 들어서, 가시광선, IR 및 UV 용액 분석), 및 목표 동작 농도에 근사한 농도들에서 다양한 알려진 조 성분들 (예를 들어서, 금속, 산 (acid), 및 각 첨가제)의 농도를 독립적으로 평가하고자 하는 다양한 형태의 HPLC를 통상적으로 사용한다. 예를 들어서, VC (voltammetric coulometry) 방법에서는, 백금 회전 디스크 전극 (RDE)이 동작 전극으로서 사용된다. CV (cyclic voltammogram)의 양극성 (anodic) 스트리핑 (stripping) 파 (wave) 동안에 통과된 전하를 적분함으로써 신호가 생성된다. 통상적으로, 용액 내의 목표 종들의 농도가 수정되는 일련의 유사한 실험들이 수행된다. 용액은 일반적으로 다른 (비목표) 조 종들의 농도에 대해서는 대체적으로 민감하지 않을 것이다.

[0006]

일 실례로서, 보다 촉진된 표면은 보다 신속한 구리 도금을 보일 것이며, 시스템은 스트리핑 동안에 보다 많은 전하를 통과시킬 것이다. 이로써, 과잉 농도의 억제제 및 상대적으로 보다 높은 농도의 촉진제를 갖는 용액은 상대적으로 적은 촉진제를 갖는 용액보다 보다 큰 전착 및 스트리핑 전하를 보이는 경향을 가질 것이다. 이로써, 이러한 타입의 용액은 이 용액의 전기화학적 반응을 알려진 레벨의 촉진제를 갖는 일련의 용액들 내에서 보이는 반응과 비교함으로써 용액 내의 촉진제의 농도를 측정하는데 사용될 수 있다. 촉진제 농도 및 억제제 농도는 도금을 촉진 또는 억제할 수 있는 도금 조의 능력이 표준 용액들에 대해서 평가되는 표준물 첨가 방법들을 사용하여서 결정된다. 또한, 다른 방법들이 사용될 수도 있지만, 이 방법들은 (존재하는 알려진/인지된 종들 및 미지의 종들을 모두 갖는) 도금 조 내의 혼합된 종들의 전위 (potential)을 그의 현 상태에서 표시하지 못한다. 이러한 통상적인 방법들은 (몇몇 경우들에서는 분해 생성물들 (breakdown products)이 간섭하여서 거짓 신호 (false signal)를 생성할지라도) 도금 조 내의 촉진제 또는 억제제의 총 양에 관한 합리적으로 정확한 결정치들을 제공할 수 있다. 그러나, 이러한 통상적인 방법들은 통상적으로는 매우 정확할지라도, 도금 조 화학 물질에서의 작은 변화들 (예를 들어서, 매우 낮은 레벨의 도금 조 분해 생성물들의 형성)을 검출할 정도로 충분하게 정확하지 않으며 미지의 종들, 잠재적으로 프로세스에 악영향을 주는 종들 또는 다른 해로운 종들의 존재를 표시하지 못한다. 이러한 조성 변화가 상대적으로 작을지라도 이러한 변화는 TSV 충전 프로세스의 실패를 가져올 수도 있다.

[0007]

예를 들어서, 작은 양의 촉진제의 분해도 불완전한 충전 결과를 생성물에 제공할 수 있다. 또한, 긴 시간 인터벌들 동안에 억제를 유지하는 것을 책임지는 특정 종들의 손실도 불완전한 충전 결과를 낳을 수 있다. 미량의 양의 평탄화제 종들의 추가도 마찬가지로 불완전한 TSV 충전 결과를 낳을 수 있다. 또한, 다양한 미지의 재료들의 존재도 충전 실패를 낳을 수 있다. 이러한 문제들 각각은 통상적인 방법들에 의해서 검출될 수 없는 농도 변화/레벨에서 발생할 수 있다. 달리 말하면, TSV 충전 프로세스는 통상적인 조성 모니터링 방법들이 민감한 것보다 도금 조 성분 변화에 더욱 민감하다. 따라서, 통상적인 계측 방법들은 특정 도금 조가 허용가능한 보텀-업 충전 (bottom-up fil) 결과를 생성하여서 표준 이하의 디바이스의 생산 또는 고가의 기관의 완전한 손실을 낳는지의 여부를 정확하게 예측할 수 없다.

[0008]

개별 웨이퍼 내에서 그리고 도금 튜에서의 다수의 웨이퍼들을 도금하는 과정에 걸쳐서 충전 프로세스의 품질에 대한 보다 확실한 제어가 요구된다. 구체적으로, 특정 도금 조가 규정된 전기도금 명세 (specification)를 만족할 것인지 (예를 들어서, 성공적인 보텀-업 충진을 낳는지) 여부를 표시하되, 임의의 특정 첨가제 성분, 첨가제 농도 또는 조성에 대한 특정 사항들에 의존하지 않고, 상이한 종들의 존재에 대해서 개별적으로 테스트할 필요가 없는 방법이 요구된다. 개시된 기법들은 이러한 요건들을 만족시키며 특히 용액 내에 존재할 수 있는 특정 종들의 정체를 모르면서 실행될 수 있다.

발명의 내용

[0009]

본 명세서에서의 특정 실시예들은 전기도금 용액이 규정된 전기도금 명세 (electroplating specification)를 만족시킬 수 있는지의 여부를 결정하기 위한 방법들 및 장치에 관한 것이다. 특정 경우들에서, 이 전기도금 명세는 기관의 리세스된 피처 내에서의 허용가능한 보텀-업 충전 결과를 낳는지에 관한 것이다. 본 명세서에서의 실시예들의 일 양태에서, 방법은 전위 미량 출력을 획득하도록 목표 전기도금 프로세스에서 사용되는 도금 상태들의 세트를 매우 근사화하도록 설계된 전류-제어된 실험을 수행하는 단계를 포함하며, 이 전류-제어된 실험은 해당 용액 (테스트 용액) 내의 금속 도금된 전극을 사용하여서 수행되며, 이 방법은 전위 제어된 실험에서 사용될 전위 프로파일을 지정하도록 상기 전류-제어된 실험의 전위 출력을 사용하는 단계와, 전류 밀도 미량 출력을 획득하도록 상기 지정된 전위 프로파일을 사용하여서 상기 전위-제어된 실험을 수행하는 단계를 포함하며,

상기 전위-제어된 실험은 상기 해당 용액 내의 제 2 금속 도금된 전극을 사용하여서 수행되며, 상기 제 2 금속 도금된 전극은 실질적으로 최고로 (fully) 촉진된 표면을 가지며, 이 방법은 상기 해당 용액이 기관 상의 리세스된 피처를 성공적으로 충전할 수 있는지의 여부를 예측하도록 상기 전위 미량 출력 및 전류 밀도 미량 출력 중 하나 이상을 분석하는 단계를 포함한다.

[0010] 몇몇 경우들에서, 상기 금속 도금된 전극과 제 2 금속 도금된 전극을 동일한 전극이다. 상기 금속 도금된 전극은 전위-제어된 실험에서 사용되기 이전에 세정될 수 있다. 이 세정은 이 전극 표면 상에 도금된 금속을 제거하는 단계를 포함한다. 몇몇 경우에, 이 제거는 전기화학적 애노다이제이션 (anodization) 에 의해서 달성될 수 있다. 다른 경우에, 제거는 금속 도금된 전극의 표면의 화학적 에칭을 통해서 이루어질 수 있다. 세정된 전극의 표면은 물 또는 다른 세정 용액으로 린스될 수 있다.

[0011] 제 2 금속 도금된 전극은 실질적으로 최고로 촉진된 표면을 달성하도록 촉진제 풍부한 용액에 노출될 수 있다. 몇몇 경우들에서, 촉진제 풍부한 용액으로의 노출은 제 2 금속 도금된 전극이 금속으로 도금되는 때에 (즉, 사전 도금 동작 동안에) 발생할 수 있다. 제 2 금속 도금된 전극은 또한, 그의 실질적으로 최고로 촉진된 표면을 달성한 후에 그리고 전위-제어된 실험에서 사용되기 이전에, 린스될 수 있다.

[0012] 몇몇 실시예들에서, 전류-제어된 실험에서 획득되고 전위-제어된 실험에서 사용되는 지정된 전위 프로파일은 예를 들어서 전류-제어된 실험에서의 최종 기간 동안의 전위 미량 출력의 평균 값을 갖는 정적 프로파일이다. 다른 실시예들에서, 지정된 전위 프로파일은 전류-제어된 실험의 모든 기간 동안 또는 일부분 동안 (예를 들어서, 최종 기간 동안) 의 전위 미량 출력에 기초한 선형으로 진행되는 동적 프로파일이다.

[0013] 분석 동작은 하나 이상의 기술들에 기초하여서 상기 전류-제어된 실험 및 상기 전위-제어된 실험의 출력들을 분석하는 동작을 포함한다. 일 분석 기술은 특정 시간에서의 전위-제어된 실험의 출력을 임계치와 비교하는 것을 포함할 수 있다. 다른 분석 기술은 전위-제어된 실험의 출력이 임계 전류 밀도를 통과하는 시간을 임계 시간과 비교하는 것을 포함한다. 다른 분석 기술은 전위-제어된 실험 동안의 특정 타임프레임에 걸친 (전극 표면의) 면적당 통과된 전하의 양을 면적당 전하의 임계량과 비교하는 것을 포함할 수 있다. 이 기술은 적합한 타임프레임에 걸쳐서 전위-제어된 실험의 출력을 적분하는 것을 포함한다. 다른 기술들이 역시 사용될 수 있다.

[0014] 개시된 실시예들의 다른 양태에서, 전기도금 용액이 허용가능한 보텀-업 충전 결과를 생성할 수 있는지의 여부를 결정하기 위한 방법은 전류-제어된 실험 및 전위-제어된 실험보다는 2 개의 전류-제어된 실험들을 포함한다. 이 경우에, 이 방법은 제 1 전위 미량 출력을 획득하도록 목표 전기도금 프로세스에서 사용되는 도금 상태들의 세트를 매우 근사화하도록 설계된 제 1 전류-제어된 실험을 수행하는 단계를 포함하며, 이 제 1 전류-제어된 실험은 해당 용액 (테스트 용액) 내의 금속 도금된 전극을 사용하여서 수행되며, 이 방법은 제 2 전위 미량 출력을 획득하도록 제 2 전류-제어된 실험을 수행하는 단계를 포함하며, 상기 제 2 전류-제어된 실험은 상기 해당 용액 내의 제 2 금속 도금된 전극을 사용하여서 수행되며, 상기 제 2 금속 도금된 전극은 실질적으로 최고로 (fully) 촉진된 표면을 가지며, 상기 제 2 전류-제어된 실험 동안 인가된 전류 밀도 프로파일은 리세스된 피처의 완벽한 충진을 적시에 (in timely fashion) 생성하는데 필요한 전류 밀도 프로파일이며, 이 방법은 상기 해당 용액이 기관 상의 리세스된 피처를 성공적으로 충전할 수 있는지의 여부를 예측하도록 상기 제 1 전위 미량 출력 및 제 2 전위 미량 출력 중 하나 이상을 분석하는 단계를 포함한다.

[0015] 실험들의 출력들을 분석하는 기술은 시간 t_1 에서 제 1 전위 미량 출력의 시간 t_2 에서 제 2 전위 미량 출력에 대한 비를 계산하고 이 비를 임계 비와 비교하는 것을 포함할 수 있다. 시간들 (t_1 및 t_2) 및 임계 비는 경험적으로 결정될 수 있다. 이 분석 기법은 기관 상의 필드 영역과 피처 간의 상대적 분극을 비교하는 것을 가능하게 한다. 피처의 분극이 적절한 시간(들)에서 필드 영역의 분극에 비해서 충분히 작을 경우에, 도금 콘트라스트 비가 유지될 수 있으며 충전은 성공적으로 완료될 것이다.

[0016] 이 실험들을 수행하는데 사용되는 전기화학적 셀은 동작 전극, 카운터 전극 및 기준 전극을 포함하며, 기준 전극은 동작 전극에서의 전위를 결정할 수 있다. 카운터 전극은 멤브레인에 의해서 동작 전극과 분리될 수 있다. 상이한 실시예에서, 카운터 전극과 동작 전극은 염 브리지 (salt bridge) 에 의해서 연결된 개별적 용기들 내에 포함될 수 있다. 전기화학적 셀은 또한 통상적으로 시스템의 전기화학적 응답을 측정 및 기록하기 위한 메카니즘을 포함한다. 몇몇 경우에서, 실험들을 수행하는데 사용되는 전기화학적 셀은 다중-스테이션 프로세스 툴 내에 포함된다. 다양한 구현예들에서, 전기화학적 셀은 또한 개시된 방법들의 하나 이상의 양태들을 수행하도록 설계 또는 구성된 제어기를 포함한다.

[0017] 개시된 실시예들의 일 양태에서, 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세 (electroplating

specification)를 만족하는지의 여부를 평가하는 방법이 제공되며, 이 방법은 제 1 실험을 수행하는 단계로서: 전극을 상기 해당 전기도금 조와 접촉시키는 단계, 전류 밀도 파형을 상기 전극에 인가하는 단계로서, 상기 인가된 전류 밀도 파형은 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금되는 때에 기관의 필드 영역 (field region)에서 경험되는 전류 밀도를 근사한 (approximate), 상기 전류 밀도 파형을 인가하는 단계, 및 상기 제 1 실험 동안에 제 1 전위 미량 출력 (first potential trace output)을 기록하는 단계에 의해서, 상기 제 1 실험을 수행하는 단계; 제 2 실험을 수행하는 단계로서: 제 2 전극이 실질적으로 최고로 (fully) 촉진될 때까지 상기 제 2 전극을 촉진제 (accelerator)를 포함하는 촉진 용액과 접촉시키는 단계, 상기 제 2 전극을 상기 촉진 용액으로부터 린싱 (rinsing) 하는 단계, 제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형을 상기 전극에 인가하는 단계로서, 상기 제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형은 상기 해당 전기도금 조 내에서 전기도금되는 때에 상기 기관 상의 피처 (feature) 내에서 경험되는 전류 밀도 또는 전위를 근사한 (approximate), 상기 제 2 전류 밀도 파형 또는 전위 파형을 인가하는 단계, 및 제 2 전류 밀도 파형이 인가된 경우에 상기 제 2 실험 동안에 제 2 전위 미량 출력 (second potential trace output)을 기록하고, 전위 파형이 인가된 경우에 상기 제 2 실험 동안에 전류 미량 출력 (current trace output)을 기록하는 단계에 의해서, 상기 제 2 실험을 수행하는 단계; 및 상기 제 1 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력, 상기 전류 미량 출력 및 캘리브레이션 데이터로 구성된 그룹으로부터 선택된 2 개 이상의 파라미터들에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification)를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계를 포함한다.

[0018] 몇몇 실시예들에서, 상기 전기도금 명세는 허용가능한 타임프레임 (timeframe) 내에서 보텀-업 (bottom-up) 메카니즘을 통해서 상기 기관 상의 피처를 완전하게 충전할 수 있는 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들의 능력에 대한 것이다. 상기 제 1 실험 동안에 인가된 상기 전류 밀도 파형은 목표 충전 프로세스에서 상기 기관 상에 재료를 전기도금하는데 사용되는 전류 밀도 파형에 대응할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 제 1 실험 동안에 인가된 상기 전류 밀도 파형은 목표 충전 프로세스에서 상기 기관 상에 재료를 전기도금하는데 사용되되 필드 전류 밀도 보정 계수만큼 수정된 전류 밀도 파형에 대응한다.

[0019] 몇몇 경우들에서, 상이한 대류 상태들 (convective condition)이 각 실험 동안에 달성된다. 예를 들어서, 상기 제 2 실험 동안에 상기 제 2 전극의 회전 레이트는 상기 목표 충전 프로세스 동안에 반도체 기관의 회전 레이트보다 높을 수 있다. 다른 실례에서, 상기 제 2 실험 동안 상기 해당 전기도금 조의 온도는 상기 목표 충전 프로세스 동안 상기 해당 전기도금 조의 온도보다 높을 수 있다.

[0020] 제 1 실험의 출력은 제 2 실험에 대한 영향을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 상기 제 1 실험으로부터의 상기 제 1 전위 미량 출력은 상기 제 2 실험에서 인가된 상기 전위 파형을 선택하는데 사용된다. 예를 들어서, 상기 전위 파형은 상기 제 1 실험 동안의 전기도금의 최종 기간 동안에 경험된 전위에 기초하여서 선택될 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 전위 파형은 상기 제 1 실험 동안의 전기도금의 최종 기간 동안의 상기 제 1 전위 미량 출력의 평균 전위에 기초하여서 선택될 수 있다. 특정 다른 실시예들에서, 상기 제 1 실험으로부터의 상기 제 1 전위 미량 출력은 예측된 전위를 계산하는데 사용되며, 상기 예측된 전위는 상기 제 1 실험에서 전기도금이 최종 전기도금 기간 이후에도 계속된다고 가정할 경우에 경험될 전위에 대응하며, 상기 제 2 실험에서의 상기 전위 파형은 상기 예측된 전위에 기초한다. 제 2 실험이 제 2 전류 밀도 파형을 인가하는 것을 포함하는 경우에, 상기 제 2 전류 밀도 파형은 상기 허용가능한 타임프레임 내에서 상기 피처를 완전하게 충전하기 위한 전류 밀도에 기초하여서 선택될 수 있다.

[0021] 상기 전극 및 상기 제 2 전극은 동일한 전극일 수 있다. 이 방법은 상기 전극을 상기 촉진 용액에 접촉하기 이전에 상기 제 1 실험 동안에 상기 전극 상에 전착된 재료를 제거하는 단계를 더 포함할 수 있다.

[0022] 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification)를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계는 몇 개의 상이한 분석 옵션들 중 하나 이상을 포함할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 결정하는 단계는 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력으로부터의 적절한 시간에서의 전류 밀도를 임계 전류 밀도와 비교하는 단계를 포함한다. 이러한 또는 다른 경우들에서, 상기 결정하는 단계는 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력이 임계치 전류 밀도에 도달하는 시간을 임계 시간과 비교하는 단계를 포함할 수도 있다. 몇몇 실시예들에서, 상기 결정하는 단계는 전하 밀도를 계산하도록 제 1 시간과 제 2 시간 간에서 상기 제 2 실험으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력을 적분하는 단계와, 상기 전하 밀도를 임계 전하 밀도와 비교하는 단계를 포함한다. 다른 경우들에서, 상기 결정하는 단계는 상기 제 1 실험 동안의 제 1 시간에서의 상기 제 1 전위 미량 출력으로부터의 전위와 상기 제 2 실험 동안의 제 2 시간에서의 상기 제 2 전위 미량 출력으로부터의 전위 간의 비를 계산하는 단계와, 상기 비를 임계 비와 비교하는 단계를 포함할 수 있

다.

- [0023] 다양한 실시예들에서, 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정하는데 캘리브레이션 데이터가 사용된다. 허용가능한 충전 결과들을 생성하는 것으로 알려진 전해질들 및 허용가능하지 않는 충전 결과들을 생성하는 것으로 알려진 전해질들에 대해서 상기 제 1 실험 및/또는 상기 제 2 실험을 수행함으로써 상기 캘리브레이션 데이터 (calibration data) 가 생성될 수 있다. 상기 캘리브레이션 데이터는 임계 전류 밀도, 임계 전하 밀도, 임계 시간, 및 전위들의 임계 비로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 파라미터들을 포함할 수 있다.
- [0024] 상기 허용가능한 타임프레임은 해당 피처의 형상 및 크기에 따라서 변할 수 있다. 다양한 경우들에서, 상기 허용가능한 타임프레임은 약 1 시간 이하일 수 있다. 상기 전극과 제 2 전극은 금속으로 사전 도금될 수 있다. 예를 들어, 이 방법은 상기 제 1 실험에서 상기 전극을 상기 해당 전기도금 조와 접촉시키기 이전에 상기 전극 상에 금속을 전기도금하는 단계와, 상기 제 2 전극을 상기 촉진 용액에 접촉시키기 이전에 상기 제 2 전극 상에 금속을 전기도금하는 단계를 더 포함할 수 있다. 다른 경우들에서, 제 2 전극 상에 금속을 전기도금하는 단계는 상기 제 2 전극이 촉진 용액에 접촉하고 있는 동안에 발생할 수 있다. 상기 촉진 용액 내의 촉진제의 농도는 상기 해당 전기도금 조 내의 촉진제의 농도의 적어도 약 10 배일 수 있다. 몇몇 경우에, 상기 촉진 용액 내의 촉진제의 농도는 상기 해당 전기도금 조 내의 촉진제의 농도의 적어도 약 100 배일 수 있다.
- [0025] 개시된 실시예들의 다른 양태에서, 해당 전기도금 조 내의 첨가제들을 모니터링하는 방법이 제공되며, 이 방법은 (a) 제 1 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안에 규정된 전류 밀도를 상기 제 1 전극에 인가하는 단계로서, 상기 규정된 전류 밀도는 기관이 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금되는 때에 상기 기관의 필드 영역에서 경험되는 전류 밀도를 나타내며, 상기 제 1 전극의 표면은 실질적으로 최고로 (fully) 촉진되지 않는, 상기 규정된 전류 밀도를 인가하는 단계; (b) 상기 규정된 전류 밀도를 인가할 때에 상기 제 1 전극의 전위 미량 출력을 기록하는 단계; (c) 제 2 전극이 상기 해당 전기도금 조와 접촉하는 동안에 제 2 규정된 전류 밀도 또는 규정된 전위를 상기 제 2 전극의 실질적으로 최고로 촉진된 표면에 인가하는 단계로서, 상기 제 2 규정된 전류 밀도 또는 상기 규정된 전위는 상기 기관이 상기 해당 전기도금 조에서 전기도금되는 때에 상기 기관 상의 피처 내에서 경험되는 전류 밀도 또는 전위를 나타내는, 상기 제 2 규정된 전류 밀도 또는 상기 규정된 전위를 인가하는 단계; (d) 상기 제 2 규정된 전류 밀도 또는 상기 규정된 전위를 인가한 때에 상기 제 2 전극의 제 2 전위 미량 출력 및/또는 전류 밀도 미량 출력을 기록하는 단계; 및 (e) 상기 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력 및 상기 전류 밀도 미량 출력 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 상기 첨가제들이 규정된 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 결정하는 단계를 포함한다.
- [0026] 개시된 실시예들의 또 다른 양태에서, 해당 전기도금 조 내의 첨가제들이 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 평가하는 장치가 제공되며, 이 장치는 분석 챔버; 상기 해당 전기도금 조로부터의 테스트 조 용액 및 하나 이상의 추가적 (additional) 용액들을 상기 분석 챔버에 제공하기 위한 하나 이상의 유입구들; 상기 분석 챔버로부터 유체를 제거하기 위한 유출구; 동작 전극; 전원; 및 인스트럭션들을 갖는 제어기를 포함하며, 상기 인스트럭션들은, (a) 상기 테스트 조 용액이 상기 분석 챔버 내에 존재하는 동안에, 규정된 전류 밀도를 상기 동작 전극에 인가하고 상기 동작 전극의 전위 미량 출력을 기록함으로써 제 1 실험을 수행하고; (b) 상기 동작 전극을 촉진제로 실질적으로 최고로 포화시키기에 충분한 기간 동안에 상기 동작 전극을 촉진 용액에 접촉시키고; (c) 상기 테스트 조 용액이 상기 분석 챔버 내에 존재하는 동안에, (i) 제 2 규정된 전류 밀도를 상기 동작 전극에 인가하고 상기 동작 전극의 제 2 전위 미량 출력을 기록함으로써, 또는 (ii) 규정된 전위를 상기 동작 전극에 인가하고 전류 밀도 미량 출력을 기록함으로써 제 2 실험을 수행하고; 및 (d) 상기 전위 미량 출력, 상기 제 2 전위 미량 출력, 상기 전류 밀도 미량 출력 및 캘리브레이션 데이터 중 하나 이상에 포함된 정보에 기초하여서, 상기 해당 전기도금 조 내의 전기도금 첨가제들이 상기 전기도금 명세 (electroplating specification) 를 만족시키는지의 여부를 결정한다.
- [0027] 몇몇 경우들에서, 상기 제어기는, 상기 (a) 동작 이전에, 표준화된 전기도금 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키고 상기 동작 전극이 표준화된 전기도금 용액에 접촉되는 동안에 상기 동작 전극 상에 금속을 전기도금하고; 상기 분석 챔버로부터 상기 표준화된 전기도금 용액을 제거하며; 및 상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키기 위한 인스트럭션들을 더 포함한다. 상기 제어기는, 상기 (a) 동작 이후에 그리고 상기 (b) 동작 이전에, 상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하고, 상기 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버로부터 제거하며; 및 상기 (b) 동작 이후에 그리고 상기 (c) 동작 이전에, 상기 동작 전극을 린싱하여서 비흡착된 촉진 용액을 제거하며, 테스트 조 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시키기 위한 인스트럭션들을 더 포함할

수도 있다.

- [0028] 동작 전극으로부터 전기도금된 재료를 제거하는데 상이한 기술들이 사용될 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하기 위한 인스트럭션들은 상기 동작 전극에 역방향 전류 (reverse current) 를 인가하여서 상기 재료를 도금제거 (deplate) 하기 위한 인스트럭션들을 포함한다. 다른 경우들에서, 상기 동작 전극 상에 전기도금된 재료를 제거하기 위한 인스트럭션들은 상기 분석 챔버 내로 화학적 에칭 용액을 유동시켜서 상기 동작 전극으로부터 상기 재료를 화학적으로 에칭하기 위한 인스트럭션들을 포함한다.
- [0029] 상기 동작 (b) 을 위한 인스트럭션들은 상기 촉진 용액을 상기 분석 챔버 내로 유동시켜서 상기 동작 전극을 상기 촉진 용액과 접촉시키기 위한 인스트럭션들을 더 포함한다. 상기 제어기는 상기 동작 (c) 이전에 상기 촉진 용액을 상기 분석 챔버로부터 제거하고 상기 분석 챔버를 린스 용액으로 린싱하기 위한 인스트럭션들을 더 포함할 수 있다.
- [0030] 다양한 실시예들에서, 상기 전기도금 명세는 허용가능한 타임프레임 (timeframe) 내에서 보텀-업 (bottom-up) 메커니즘을 통해서 상기 기관 상의 피처를 완전하게 충전할 수 있는 상기 해당 전기도금 조 내의 첨가제들의 능력에 대한 것이다. 상술한 바와 같이, 이 타임프레임은 다양한 피처들 및 도금 상태들에 대해서 약 1 시간 이하일 수 있다. 상기 (d) 동작에서 결정하기 위한 인스트럭션들은 다양한 형태를 취할 수 있다. 일 실시예에서, 상기 (d) 동작을 위한 인스트럭션들은 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력으로부터의 적절한 시간에서의 전류 밀도를 임계 전류 밀도와 비교하기 위한 인스트럭션들을 포함한다. 이와 달리 또는 이와 더불어, 상기 (d) 동작을 위한 인스트럭션들은 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력이 임계 전류 밀도에 도달한 시간을 임계 시간과 비교하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 (d) 동작을 위한 인스트럭션들은 전하 밀도를 계산하도록 제 1 시간과 제 2 시간 간에서 상기 (c) 동작으로부터의 상기 전류 밀도 미량 출력을 적분하고 상기 전하 밀도를 임계 전하 밀도와 비교하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 또한, 상기 (d) 동작을 위한 인스트럭션들은 상기 (a) 동작에서의 제 1 시간에서의 상기 제 1 전위 미량 출력으로부터의 전위와 상기 (c) 동작에서의 제 2 시간에서의 상기 제 2 전위 미량 출력으로부터의 전위 간의 비를 계산하고 상기 비를 임계 비와 비교하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 상기 캘리브레이션 데이터는 임계 전류 밀도, 임계 전하 밀도, 임계 시간, 및 전위들의 임계 비로 구성된 그룹으로부터 선택된 하나 이상의 파라미터들을 포함할 수 있다.
- [0031] 이 장치는 카운터 전극, 및 상기 카운터 전극을 상기 동작 전극으로부터 분리시키는 멤브레인을 더 포함할 수 있다. 카운터 전극은 별도의 카운터 전극 챔버 내에 하우징될 수 있다. 이 장치는 카운터 전극을 동작 전극으로부터 분리하는 멤브레인을 더 포함할 수 있다. 멤브레인은 별도의 카운터 전극 챔버의 일부를 형성할 수 있다. 동작 전극은 상이한 형태를 취할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 상기 동작 전극은 회전형 디스크 전극이다. 다른 경우들에서, 분석 챔버는 흐름-통과 셀이다. 이 경우에, 이 장치는 유체가 유동할 수 있는 채널을 더 포함하며, 상기 동작 전극은 상기 채널 내/상에 위치할 수 있다.
- [0032] 다양한 실시예들에서, 상기 하나 이상의 유입구들 중 적어도 하나는 금속을 반도체 기관들 상에 전기도금하기 위한 전기도금 장치에 연결된다. 이 장치는 불활성 가스를 상기 분석 챔버 내로 제공하기 위한 가스 유입구를 더 포함할 수 있다. 가스 유입구는 몇몇 경우들에서는 예를 들어서 해당 전기도금 조 내의 유체들을 탈산소화 시키도록 질소 가스를 제공하기 위한 살포 튜브 (sparge tube) 일 수 있다. 몇몇 경우들에서, 분석 챔버는 분석 챔버 내의 진공 상태를 가능하게 하도록 구성될 수 있다. 이 경우에, 상기 제어기는 진공 상태들을 상기 분석 챔버에 가하기 위한 인스트럭션들을 더 포함할 수 있다.
- [0033] 이러한 특징들 및 다른 특징들이 관련 도면들을 참조하여서 이하에서 기술될 것이다.

도면의 간단한 설명

- [0034] 도 1은 조 (bath) 가 개시된 실시예에 따라서 성공적인 보텀-업 충진을 낳는지의 여부를 예측하는 방법을 도시하는 흐름도이다.
- 도 2a는 개시된 실시예에 따른 계측 툴을 도시한다.
- 도 2b는 다른 개시된 실시예에 따른 전기도금 장치와 통합될 수 있는 계측 툴을 도시한다.
- 도 3 및 도 4는 특정 실시예들에 따라서 사용될 수 있는 예시적인 다중-툴 장치들을 도시한다.

도 5는 전류-제어된 실험의 결과들 (전위 대 시간) 을 도시하는 차트이다.

도 6 및 도 7은 상이한 조건들에서 수행되는 전위 제어된 실험들의 결과들 (전류 밀도 대 시간) 을 도시하는 차트들이다.

도 8a 내지 도 8d는 도 5 내지 도 7에서 평가된 조들에서 충전된 $10 \times 100 \mu\text{m}$ TSV 피쳐들의 단면 이미지들을 도시한다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0035] 본 명세서에서, 용어들 "반도체 웨이퍼", "웨이퍼", "기판", "웨이퍼 기판" 및 "부분적으로 제조된 집적 회로"는 상호교환가능하게 사용된다. 본 기술 분야의 당업자는 "부분적으로 제조된 집적 회로"는 그 상에서의 다수의 집적 회로 제조 스테이지들 중 임의의 스테이지 동안의 실리콘 웨이퍼를 말할 수 있다. 반도체 디바이스 산업에서 사용되는 웨이퍼 또는 기판은 통상적으로 200 mm, 300 mm 또는 450 mm의 직경을 갖는다. 또한, 용어들 "전해질", "도금 조", "조" 및 "도금 용액"도 상호교환가능하게 사용된다. 다음의 상세한 설명은 본 발명이 웨이퍼 상에서 구현됨을 가정한다. 하지만, 본 발명은 이로 한정되는 것은 아니다. 작업 피스는 다양한 크기, 형상 및 재료들을 가질 수도 있다. 반도체 웨이퍼들 이외에, 본 발명을 이용할 수 있는 다른 작업 피스들은 인쇄 회로 기판 등과 같은 다양한 물체들을 포함한다.

[0036] 다음의 설명에서, 다수의 특정 세부사항들이 제공된 실시예들의 철저한 이해를 제공하기 위해서 제시된다. 개시된 실시예들은 이러한 특정 세부사항들 전부 또는 일부 없이도 실시될 수 있다. 다른 실례들에서, 잘 알려진 프로세스 동작들은 개시된 실시예들을 불필요하게 모호하게 하지 않도록 하기 위해서 세부적으로는 기술되지 않았다. 개시된 실시예들이 특정 실시예들과 관련되게 기술되지만, 이는 개시된 실시예들을 한정하는 것으로 해석되지 말아야 함이 이해될 것이다.

[0037] 본 명세서에서의 논의의 대부분은 구리 도금된 전극들 및 구리-함유 도금 용액들의 사용에 초점을 두고 있지만, 실시예들은 이로 한정되는 것이 아니고 개시된 기술들은 니켈, 주석, 다양한 합금 등과 같은 다양한 도금 금속들을 사용하여서 수행될 수도 있다. 또한, 본 설명은 TSV 피쳐 충전에 초점을 두고 있지만, 본 기술들은 다양한 리세스된 피쳐들의 충진을 예측하는데 사용될 수 있다.

[0038] 억제제들, 촉진제들 및 평탄화제들과 같은 도금 첨가제들은 통상 바람직한 충전 메카니즘 및 결과를 촉진하기 위해서 전기도금 프로세스에서 사용된다.

억제제들

[0040] 어떠한 작용 메카니즘 또는 이론에 얽매이지 않고, 억제제들은 (다른 조 첨가제들과 함께 또는 단독으로) 특히 표면 화학흡착 할로젠화물 (예를 들어서, 클로라이드 또는 브로마이드) 과 함께 존재할 때에, 기판-전해질 계면에 걸친 전압 강하를 크게 증가시키는 표면-키네틱 분극화 화합물 (surface-kinetic polarizing compound) 이라고 사료된다. 할로젠화물은 억제제 분자들과 웨이퍼 표면 간의 화학흡착된-브리지 (chemisorbed-bridge) 역할을 할 수 있다. 억제제는 (1) 억제제가 존재하는 영역들에서의 기판 표면의 국부적 분극은 억제제가 존재하지 않는 영역들에 비하여 증가시키고, (2) 전반적으로 기판 표면의 분극을 증가시킨다. 증가된 분극 (국부적 분극 및/또는 전반적 분극) 은 증가된 저항/임피던스를 대응하며, 이로써 특정 인가된 전위에서 저속 (slower) 도금에 대응한다.

[0041] 억제제들은 전착된 막 내로 많이 포함되지 않는다고 사료되지만, 억제제들은 시간이 지남에 따라서 조 내에서 전기분해 또는 화학적 분해에 의해서 느리게 열화된다고 사료된다. 때로, 억제제들은 상대적으로 큰 분자들이며, 많은 경우들에서, 억제제들은 성질상 폴리머성이다 (예를 들어서, 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide), 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide), 폴리에틸렌 글리콜 (polyethylene glycol), 폴리프로필렌 글리콜 (polypropylene glycol), 등). 억제제들의 다른 실례는 S-함유 및/또는 N-함유 기능 그룹들을 갖는 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide), 폴리에틸렌 옥사이드 (polyethylene oxide) 및 폴리프로필렌 옥사이드 (polypropylene oxide) 의 블록 폴리머들, 등을 포함한다. 억제제들은 선형 체인 구조들 또는 브랜치 구조들 또는 이들 모두를 가질 수 있다. 다양한 분자 중량들을 갖는 억제제 분자들은 상업적 억제제 용액 내에서 공존하는 것이 통상적이다. 부분적으로 억제제의 큰 크기로 인해서, 이러한 화합물들의 리세스된 피쳐 내로의 확산은 다른 조 성분들에 비해서 상대적으로 느릴 수 있다.

[0042] 촉진제들

[0043] 어떠한 작용 메카니즘 또는 이론에 얽매이지 않고, 촉진제들은 (다른 조 첨가제들과 함께 또는 단독으로) 억제제들의 존재와 연관된 분극 효과를 국부적으로 줄여서 전착 레이트 (electrodeposition rate) 를 국부적으로 증가시키는 경향을 갖는 것으로 사료된다. 감소된 분극 효과는 흡착된 촉진제가 가장 집중된 영역들에서 가장 현저하다 (즉, 분극은 흡착된 촉진제의 국부적 표면 농도의 함수로서 감소된다). 예시적인 촉진제들은 다음으로 한정되지 않지만 DSA (dimercaptopropane sulfonic acid), 디메르캡토에탄 술폰산 (dimercaptoethane sulfonic acid), MSA (mercaptopropane sulfonic acid), 메르캡토에탄 술폰산 (mercaptoethane sulfonic acid), SPS (bis-(3-sulfopropyl) disulfide), 및 이들의 유도체들을 포함한다. 촉진제는 도금 반응들로 인해서 기관 표면에 강하게 흡착되고 대체적으로 횡적으로 (laterally) 표면 고정되지만, 촉진제는 통상적으로 막 내로 크게 도입되지 않는다. 이로써, 촉진제는 금속이 증착된 때에 표면에 남게 된다. 리세스가 충전되면서, 국부적 촉진제 농도는 리세스 내의 표면 상에서 증가한다. 촉진제들은 억제제들에 비해서 소형 분자들이며 리세스된 피처 내로의 신속한 확산을 보이는 경향이 있다.

[0044] 평탄화제들

[0045] 어떠한 작용 메카니즘 또는 이론에 얽매이지 않고, 평탄화제들은 (다른 조 첨가제들과 함께 또는 단독으로) 몇몇 경우들에서 특히 예를 들어서 프로세싱되는 웨이퍼의 필드 영역과 같은 기관의 노출된 영역들에서 그리고 피처의 측벽들에서 촉진제들과 연관된 탈분극 효과를 상쇄하도록, 억제제 역할을 한다고 사료된다. 평탄화제는 기관의 분극/표면 저항을 국부적으로 증가시키며 이로써 평탄화제가 존재하는 영역들에서 국부적 전착 반응을 느리게 한다. 평탄화제의 국부적 농도는 어느 정도로는 매스 이송 (mass transport) 에 의해서 결정된다. 따라서, 평탄화제는 표면으로부터 멀리 돌출된 기하 구조들을 갖는 표면 구조물들에 대해서 주로 작용한다. 이러한 작용은 전착된 층의 표면을 "평탄화한다". 많은 경우들에서, 평탄화제는 확산 제한된 레이트이거나 이에 근사한 레이트로 기관 표면에서 반응 또는 소모되며 이로써 평탄화제의 연속적인 공급은 때로 시간에 따라서 균일한 도금 상태들을 유지할 시에 유리하다고 사료된다.

[0046] 평탄화제 화합물들은 일반적으로 그들의 전기화학적 기능 및 영향에 기초하여서 여러 평탄화제들로서 분류되며 특정 화학적 구조 또는 조성 (formulation) 을 요구하지 않는다. 그러나, 평탄화제는 때로 하나 이상의 질소, 아민, 이미드 또는 아미다졸을 포함하고 또한 황 기능 그룹들을 포함할 수 있다. 특정 평탄화제들은 하나 이상의 5 및 6 멤버 (member) 링들 및/또는 컨주게이션된 (conjugated) 유기 화합물 유도체들을 포함한다. 질소 그룹은 링 구조의 일부를 형성할 수 있다. 아민-함유 평탄화제들에서, 아민들은 1 차 알킬 아민, 2 차 알킬 아민 또는 3 차 알킬 아민일 수 있다. 또한, 아민은 아릴 아민 또는 헤테로사이클릭 아민일 수 있다. 예시적인 아민들은 다음으로 한정되지 않지만 디알킬아민 (dialkylamines), 트리알킬아민 (trialkylamines), 아릴알킬아민 (arylalkylamines), 트리아졸들 (triazoles), 이미다졸 (imidazole), 트리아졸 (triazole), 테트라졸 (tetrazole), 벤즈이미다졸 (benzimidazole), 벤조트리아졸 (benzotriazole), 피페리딘 (piperidine), 모르폴린 (morpholines), 피페라진 (piperazine), 피리딘 (pyridine), 옥사졸 (oxazole), 벤즈옥사졸 (benzoxazole), 피리미딘 (pyrimidine), 쿼놀린 (quonoline), 및 이소퀴놀린 (isoquinoline) 을 포함한다. 이미다졸 및 피리딘이 특히 유용할 수 있다. 평탄화제들의 다른 실례는 Janus Green B 및 Prussian blue을 포함한다. 평탄화제 화합물들은 또한 에톡사이드 그룹 (ethoxide groups) 을 포함할 수 있다. 예를 들어서, 평탄화제는 폴리에틸렌 글리콜 또는 폴리에틸렌 옥사이드에서 발견되는 것과 유사한 일반적인 백본 (backbone) 및 이 체인에 걸쳐서 기능적으로 삽입된 아민의 단편들을 포함할 수 있다 (예를 들어서, Janus Green B). 그 실례는 다음으로 한정되지 않지만 에피클로로하이드린 (epichlorohydrin) 및 에피브로모하이드린 (epibromohydrin) 과 같은 에피할로하이드린들 (epihalohydrins) 및 폴리에폭사이드 화합물들 (polyepoxide compounds) 을 포함한다. 에테르-함유 링키지 (linkage) 에 의해서 서로 결합된 2 개 이상의 에폭사이드 부분들 (moieties) 을 갖는 폴리에폭사이드 화합물들이 특히 유용할 수 있다. 몇몇 평탄화제 화합물들은 폴리머성이지만 다른 것들은 그렇지 않다. 예시적인 폴리머성 평탄화제 화합물들은 다음으로 한정되지 않지만 폴리에틸렌이민 (polyethylenimine), 폴리아미도아민 (polyamidoamines), 및 아민과 다양한 산소 에폭사이드들 또는 설파이드들의 반응 생성물들을 포함한다. 비폴리머성 평탄화제의 일 실례는 6-메르캅토-헥산올 (6-mercapto-hexanol) 이다. 다른 예시적인 평탄화제는 PVP (polyvinylpyrrolidone) 이다.

[0047] 보텀-업 충전

[0048] 보텀-업 충전 메카니즘에서, 도금 표면 상의 리세스된 표면은 이 피처의 하단 (bottom) 에서 상단 (top) 으로 그리고 내측에서는 피처의 측벽으로부터 피처의 중앙으로 금속으로 도금되는 경향이 있다. 균일한 충진을 달성

하고 피처 내에서의 공극을 도입하는 것을 피하기 위해서, 피처 내에서 그리고 필드 영역 내에서 전착 레이트를 제어하는 것이 중요하다. 상술된 3 가지 타입의 첨가제들은 보텀-업 충진을 달성하는데 유리하며, 각 첨가제는 기관 표면에서의 분극을 선택적으로 증가 또는 감소시키도록 동작한다.

[0049] 기관이 전해질 내에 침지된 (immersed) 후에, 억제제가 특히 필드 영역과 같은 노출된 영역에서 기관의 표면 상으로 흡착된다. 초기 도금 스테이지들에서, 리세스된 피처의 상단과 하단 간의 억제제 농도의 실질적 차가 존재한다. 이러한 차는 억제제 분자의 상대적으로 큰 크기 및 이에 대응하는 그의 저속 이송 특성으로 인해서 존재한다. 이러한 동일한 초기 도금 시간에 걸쳐서, 촉진제가 피처의 하단 및 측벽들을 포함하는 전체 도금 표면에 걸쳐서 낮고 실질적으로 균일한 농도로 축적된다고 사료된다. 촉진제는 억제제보다 신속하게 피처 내로 확산되기 때문에, 피처 내에서 (특히, 피처 하단에서) 촉진제:억제제의 초기 비는 상대적으로 높다. 피처 내의 이러한 상대적으로 높은 초기 촉진제:억제제 비는 피처의 하단으로부터 위로 그리고 측벽들로부터 내측으로의 신속한 도금을 촉진시킨다. 한편, 필드 영역 내의 초기 도금 레이트는 낮은 촉진제:억제제 비로 인해서 상대적으로 낮다. 따라서, 초기 도금 스테이지들에서, 도금은 필드 영역 내에서 상대적으로 느리게 발생하고 피처 내에서는 상대적으로 빠르게 발생한다.

[0050] 도금이 진행됨에 따라서, 피처는 금속으로 충전되고 피처 내의 표면적은 줄어든다. 표면적이 감소되고 촉진제가 표면 상에 실질적으로 남아 있기 때문에, 피처 내의 촉진제의 국부적 표면 농도는 도금이 진행됨에 따라서 증가한다. 피처 내에서의 이러한 증가된 촉진제 농도는 보텀-업 충진에서 유용한 도금 레이트 차를 유지시키는 것을 지원한다.

[0051] 도금의 후속 스테이지들에서, 특히 과잉충 (overburden) 이 전착됨에 따라서, 촉진제가 특정 영역들 (예를 들어서, 충전된 피처들 위에) 바람직하지 않게 축적되며, 이로써 요구된 것보다 고속으로 국부적 도금이 발생하게 된다. 평탄화제가 이러한 효과를 상쇄시키는데 사용된다. 평탄화제의 표면 농도는 대류 현상이 가장 활발한 표면의 노출된 영역에서 (즉, 리세스된 피처 내가 아님) 가장 높다. 평탄화제가 촉진제를 대체하고 국부적 분극을 증가시키고 표면의 영역들에서 국부적 도금 레이트를 저하시키며, 그렇지 않다면 이 영역들은 전착물 상의 다른 영역들에서보다 높은 레이트로 도금될 수 있다. 달리 말하면, 평탄화제는 적어도 부분적으로 표면의 노출된 영역들에서, 특히 돌출된 구조물들에서 촉진제 성분의 영향을 줄이거나 제거하는 경향을 갖는다. 평탄화제가 없다면, 피처는 오버충진 (overfill) 되어서 범프 (bump) 를 생성하는 경향을 갖는다. 따라서, 보텀-업 충전 도금의 후속 스테이지들에서, 평탄화제는 상대적으로 편평한 전착층을 생성하는데 유리하다.

[0052] 억제제, 촉진제 및 평탄화제를 함께 사용하는 것은 상대적으로 평탄한 전착된 표면을 낳으면서 피처가 공극 발생 없이 하단에서 상향으로 측벽에서 내측으로 충전될 수 있게 한다. 첨가제 화합물들의 정확한 정제/조성은 첨가제 공급자들에 의해서 영업 비밀로서 유지되며 따라서 이러한 화합물들의 정확한 성질에 대한 정보는 공중이 입수할 수 없다.

[0053] 첨가제 농도들이 도금의 과정에 걸쳐서 변하기 때문에, 특정 도금 조가 양호한 보텀-업 충전 결과들을 낳는지를 보장하기 위해서 몇몇 부류의 모니터링 시스템을 배치하는 것이 유리하다. 그렇지 않으면, 조 성분이 시간에 따라서 드리프트되기 때문에, 조는 표준 이하의 충전 결과 (예를 들어서, 불완전한 충전) 을 낳기 시작하며 고가의 기관 손실로 이어질 수 있다.

[0054] 개시된 기술들의 일 이점은 각 첨가제/분해 생성물의 농도를 개별적으로 결정할 필요 없이 특정 조가 피처를 충전할 수 있는 능력을 전체적으로 평가할 수 있다는 것이다. 이는 특히 도금 실패가 미지의/비인지된 재료의 존재에 의해서 초래되는 경우에 유용하다. 통상적인 방법들은 특정 개별 종들의 농도를 평가하려고 하기 때문에, (이러한 인지되지 않은 재료를 특별히 탐색하기 위한 테스트가 없기 때문에), 이러한 인지되지 않은 문제를 일으키는 재료들의 존재가 검출되지 않을 것이다. 따라서, 개시된 기법들은 테스트 절차를 단순화시키며 조가 성공적일지를 보다 정확하게 결정할 수 있다.

[0055] 이러한 정확한 판정은 고품질 제품을 생성하고 고가의 기관들을 손실하지 않는다는 점에서 유리하다. 충전된 피처 내에 공극이 포함되는 것과 같이 몇몇 타입의 충전 실패는 (예를 들어서, 기관 상의 피처 내를 조사하기 위해서 SEM/FIB, X-선, 초음파, 간섭 마이크로스코피, 등을 수행함으로써) 기관을 파괴하지 않고서는 검출될 수 없다. 이로써, 이러한 실패들은 검출되지 않으며 공극이 함유된 피처가 생성되어서 표준 이하의 기관이 생성된다. 개시된 기술들은 도금 조가 공극을 발생시키거나 도금 실패할 가능성이 있을 때에 이를 오퍼레이터에게 통지하고 이로써 조가 기관을 처리하는데 사용되기 이전에 초를 조절 또는 변경하는 치유 조치가 취해질 수 있다. 이로써, 고품질 제품 생산이 보장될 수 있다. 또한, 리세스된 피처가 충전되는 생산 시점에서, 기관은 통상적으로 상당한 양의 프로세싱을 이미 받았기 때문에 그 가치는 매우 높다. 도금 조가 고가 기관을 프로세싱하는데

사용되기 이전에 표준 이하의 도금 조 상태를 오퍼레이터에게 통지함으로써, 불완전한 충전 또는 이와 달리 비 성공적인 충전으로 인해서 고가의 기관들을 손실하는 것이 피해지고 이로써 상당한 비용 절감이 이루어진다.

[0056] 본 명세서에서 사용되는 바와 같이, 보텀-업 충전 프로세스는 피처가 적합한 프로세싱 타임프레임 내에서 (예를 들어서, 약 1 시간 내에) 완전하게 충전되고 공극을 포함하지 않으면 성공적이라고 간주된다.

[0057] 방법들

[0058] 본 명세서에서의 특정 실시예들은 특정 전기도금 조가 허용가능한 보텀-업 충전 결과들을 생성할 수 있는지의 여부를 2 개 이상의 연결된 실험들의 세트를 사용하여서 결정하는 방법에 관한 것이며, 이 실험들의 조합된 결과들은 현 도금 조 (목표 첨가제들 및 무기 전해질 성분들 및 요구되지 않거나 미지의 분해 생성물들 또는 불순물들의 다양한 농도들을 포함함) 가 다음으로 한정되지 않지만 충분한 필드 억제, 보텀-업 충전 개시, 보텀-업 충전 레이트, 및 최종 충전 중지 (filling shutdown) (충진 감소 및 피처 범프-돌출 (bump-out) 크기 제어) 와 같은 성공적인 피처 형성 프로세스와 연관된 다양한 필요한 프로세스 조건들을 만족시킬 수 있는지를 표시한다. 예를 들어서, 실험들의 조합된 결과들은 테스트 조가 목표 피처를 보텀-업 충전하는 것을 성공 또는 실패할 가능성이 있는지를 표시할 수 있다. 제 1 실시예에서, 제 1 실험은 전류가 제어되는 실험이며 제 2 실험은 전위가 제어되는 실험이다. 제 2 실시예에서, 제 1 실험 및 제 2 실험 모두는 전류가 제어되는 실험들이다.

[0059] 각 실시예에서, 제 1 실험은 리세스되지 않은 기관의 웨이퍼 계면 영역들 (예를 들어서, 기관의 평탄한 필드 영역) 근처에서 경험되는 화학적 상태 및 프로세스 상태 (예를 들어서, 표면 및 용액 농도, 플로우, 전계 및 이온 플럭스/전류) 및 전압 응답을 분석될 용액 내의 구리-도금된 전극을 사용하여서 시뮬레이션한다. 제 2 실험은 각 경우에서 전기도금 동안에 기관의 TSV 피처 내에 존재하는 상태들 (예를 들어서, 화학적 상태, 분극 및 전류) 을 분석될 용액 내의 실질적으로 최고로 충전된 구리-도금된 전극을 사용하여서 시뮬레이션하도록 설계된다.

[0060] 제 2 실험이 전위가 제어되는 실시예들에서, (정적이든 동적이든) 전기도금 동안에 인가된 전위는 제 1 실험의 전위 미량 출력 (potential trace output) (즉, 시간에 따라서 도금 셀 내에서 경험되는 전위) 으로부터 유도될 수 있다. 제 2 실험이 전류가 제어되는 실시예들에서, (정적이든 동적이든) 전기도금 동안에 인가된 전류 밀도가 허용가능한 타임프레임 (통상적으로 약 1 시간 이하이며, 특정 실험들로서, $6 \times 60 \mu\text{m}$ 구조물 또는 $3 \times 60 \mu\text{m}$ 구조물에 대해서는 약 5 내지 50 분이며 $10 \times 100 \mu\text{m}$ 구조물에 대해서는 약 10 내지 60 분임) 내에서 피처를 완전하게 충전하는데 필요한 전류에 기초하여서 선정될 수 있다.

[0061] 제 2 실험에서, 도금된 전극 표면이 전기도금 이전에 실질적으로 최고로 충전된다. 실질적으로 최고로 충전된 표면은 이 전극을 농축된 촉진제 풍부 용액과 접촉하는 것을 포함하는 사전처리를 통해서 생성될 수 있다. 최고로 충전된 표면은 촉진제 용액과 길게 접촉되든 보다 높은 농도의 촉진제와 접촉되든 촉진제에 더 노출되어도 더 충전되지 않는 것이다. 실질적으로 최고로 충전된 표면은 기관 내의 리세스된 피처의 표면과 실질적으로 동일한 방식으로 기능하는 촉진제 농도를 갖는 표면이다. 몇몇 실시예들에서, 실질적으로 최고로 충전된 표면은 최고로 충전된 표면을 위해서 필요한 농도의 적어도 약 80 퍼센트 레벨, 예를 들어서 적어도 약 90 퍼센트 레벨에서 흡착된 촉진제를 갖는다.

[0062] 몇몇 경우들에서, 촉진제 풍부 용액 (또한 촉진제 용액 또는 충전 용액으로도 지칭됨) 은 충전 용액 저장부에서 유지된다. 충전 용액 저장부는 계측 장치에 달려 있거나 (local), 기관들 상에 재료를 전기도금하기 위한 전기도금 장치 상에 위치할 수 있다. 예를 들어서, 충전 용액은 기관들 상에서의 전기도금에서 이용되는 전해질을 주기적으로 도징 (dose) 하는데 사용되는 첨가제 저장부로부터 전달될 수 있다.

[0063] 실질적으로 최고로 충전된 표면을 기술하는 다른 방식은 (전기도금을 위한 탈분극과 연관된) 충전된 전착의 상대적 양의 척도인, 표면의 분율적 촉진도 (fractional acceleration) (f) 이다. 분율적 촉진도는 통상적으로 약 0 내지 1 간에 있으며, 충전 정도의 상대적 척도이다. 특히, 0의 분율적 촉진도 값은 어떠한 촉진제도 가지지 않는 (최저속도의 전착을 갖는) 표면에 대응하며, 1의 분율적 촉진도 값은 촉진제로 완전히 포화된 (최고속도의 전착을 갖는) 표면에 대응하며, (보다 높은 농도의 촉진제 용액들 또는 보다 긴 노출 시간을 사용하여서) 촉진제에 대한 임의의 추가 노출도 더 신속한 전착을 생성할 수 없는 표면을 말한다. 분율적 촉진도는 많은 파라미터들의 함수이지만 본 논의에서는 표면 상의 촉진제의 양 (표면 농도 또는 촉진제 도징 노출 기간) 와 관련된다. 전극이 평탄하고/무피처(featureless)이기 때문에, 그 표면 농도는 매우 균일해야 한다. 분율적 촉진도는 다음과 같은 관계식에 의해서 동작 조건들의 특정 세트에 대해서 측정될 수 있다:

- [0064] $f = (I_{acc} - I) (I_{acc} - I_{sup})$
- [0065] 여기서, f 는 표면의 분율적 촉진도이며,
- [0066] I_{acc} 는 흡착된 촉진제의 포화된 표면 농도를 갖는 금속 전착 전류 밀도 (또는 전착 레이트) 이며,
- [0067] I_{sup} 는 어떠한 촉진제도 흡착되지 않은 것을 제외하면 정확하게 동일한 조건 하에서 전착된 표면 상의 전류 밀도 (또는 전착 레이트) 이며,
- [0068] I 는 평가되는 표면 상의 전류 밀도 (또는 전착 레이트) 이다.
- [0069] 특정 실시예들에서, 표면이 실질적으로 최고로 촉진된 경우에 표면의 분율적 촉진도는 적어도 약 0.8 이거나 적어도 약 0.9 이거나 적어도 약 0.95 이다.
- [0070] 실험들은 예를 들어서 미국 뉴저지 토토와 소재의 ECI Technology로부터 입수가 가능한 자동화된 화학적 모니터링 시스템들의 QLC 시리즈들 또는 독일의 Pliezhhausen 소재의 Ancosys로부터 입수가 가능한 ancolyzer 시스템과 같은, 주로 전해질을 분석하는데 사용되는 전기화학적 셀에서 일어날 수 있다. 실험들은 또한 예를 들어서 TSV를 촉진하는 것과 같은 다른 프로세스들에서 주로 사용되는 전기도금 장치의 전기화학적 셀에서 수행될 수도 있다. 그러나, 실험들의 타임프레임이 상대적으로 길고 (예를 들어서, 1 시간 이상) 도금 챔버를 수정 (예를 들어서, 기준 전극 부가) 할 필요가 있기 때문에, 테스트들을 주로 분석을 위해서 사용되는 별도의 셀에서 수행하는 것이 대체적으로 바람직하다. 개별 셀이 사용되는 경우에, 테스트될 용액의 샘플이 실험 동안에 전해질 역할을 하도록 셀 내에 도입되어야 한다. 주 도금 셀 내에서 전기도금을 수행하는 동안에 분석이 수행될 수 있다. 적합한 전기화학적 계측 틀이 도 2a 및 도 2b를 참조하여서 이하에서 기술되며 계측 틀을 포함하는 다중-스테이션 프로세싱 틀들이 도 3 및 도 4를 참조하여서 이하에서 기술된다. 2 개의 실험들로부터의 조합된 결과들을 사용하여, 특정 조가 허용가능한 보텀-업 충전 결과들을 생성할지의 여부에 관한 정확한 예측이 이루어질 수 있다. 이러한 실험들 및 예측들은 조 충전 합격 불합격 품질 (BFPF) (Bath Filling Pass Fail quality) 테스트로서 지칭될 수 있다.
- [0071] 개시된 기술들은 TSV 충전 상황에서 특히 유용하지만, 이로만 한정되지 않는다. 본 기술들은 다양한 타입들의 리세스된 피쳐들을 충전할 수 있는 다양한 도금 조들의 능력을 평가하는데 사용될 수 있다. 몇몇 경우들에서, 평가되는 도금 조는 약 1 마이크론 폭보다 큰 폭을 갖는 리세스된 피쳐들을 충전하는데 사용된다. 리세스된 피쳐는 또한 약 20 마이크론 폭보다 작은 폭을 가질 수 있다. 이러한 경우 또는 다른 경우에서, 리세스된 피쳐는 약 5:1보다 큰 종횡비를 가질 수 있다. 또한, 리세스된 피쳐는 약 50:1보다 작은 종횡비를 가질 수 있다. 개시된 기술이 TSV 충전에서 특히 유용한 이유는 이러한 타입의 프로세스는 상대적으로 긴 타임프레임에 걸쳐서 (약, 10 분보다 긴 시간 또는 약 30 분보다 긴 시간에 걸쳐서) 발생하기 때문이다. 특정 조 성분들은 이러한 긴 시간 프레임에 걸쳐서 분해되어서 특정 충전 실패 양태들을 초래하는데, 이러한 실패 양태는 보다 짧은 타임프레임 상황에서는 (예를 들어서, 다마신 충전 상황에서) 일반적으로 발생하지 않는다. 개시된 기술들은 이러한 긴 타임프레임 효과를 검출하는데 사용될 수 있다.
- [0072] **제 1 실험**
- [0073] 상술한 바와 같이, 제 1 실험은 기관의 필드 근처에서 경험되는 상태들을 시뮬레이션하도록 수행되는 전류-제어되는 실험이다. 제 1 실험은 갈바노스테틱 모드 (galvanostatic mode) 또는 갈바노다이나믹 모드 (galvanodynamic mode) 에서 수행될 수 있다. 무엇보다도, 이 실험은 그 차제로 알려진 양호한 조로부터의 필드 억제 값 (필드 과전압 (field overvoltage)) 을 현 미지 상태의 조의 필드 억제 값과 비교할 수 있게 한다. 이 실험은 또한 미지의 조 내의 목표 전류 파형 (시간에 따른 전류) 에 대해 적용된 전위 응답에 대한 값을 확립하고 이하에서 기술될 바와 같이 보다 적합한 정보를 조명하기 위해서 후속 실험들에서 사용될 수 있다. 또한, 본 실험은 필드 억제 정도가 피쳐 충전 프로세스의 전체 시간 영역에 걸쳐서 충분하고/하거나 안정된 레벨로 유지되도록 보장하는데 사용될 수 있다 (예를 들어서, 필드가 억제되기 시작했지만 이후에 이러한 억제를 잃어버리면, 충전 프로세스는 동작이 느리게 시작되고 나중에는 중지될 수 있다).
- [0074] 도 1은 본 명세서의 다양한 실시예들에 따른 방법을 수행하기 위한 흐름도이며, 제 1 실험 및 제 2 실험 모두와 관련된 세부사항들을 제공한다. 프로세스 (100) 는 블록 (101) 에서 시작하여서 이 블록에서 사전 도금된 전극 (예를 들어서, 구리로 사전 도금된 RDE이지만, 다른 전극들 및 다른 도금 재료들이 사용될 수도 있음) 이 전기도금 셀 내의 테스트 용액 내에 침지된다. RDE는 통상적으로 백금으로 구성되며 첨가제를 포함하지 않는 전해질 내에서 사전 도금되어야 한다 (즉, 불순한 구리 전착을 초래하거나, 구리 전착 프로세스에서 전하 전달을

수정할 수 있는 표면 흡착된 종들을 남김으로써 전극 표면의 활성화/분극을 변경/억제할 수 있는 종들을 실질적으로 포함하지 않는 전해질에서, 예를 들어서 평탄화제들이 없는 전해질에서 사전 도금되어야 한다). 몇몇 실시예들에서, 전극을 사전 도금하기 위한 용액은 VMS (virgin makeup solution) 이다.

[0075] 몇몇 경우들에서, RDE는 통상적으로 실질적으로 순수한 구리로 도금된다. 그러나, 해당 도금 용액이 구리가 아닌 금속을 도금하는데 사용되는 경우들에서, RDE는 이 다른 금속으로 도금될 수 있다. 어느 경우에서든, 도금 금속은 전극 표면의 활성화/분극을 변경시킬 수 있는 종들을 실질적으로 포함하지 않아야 한다. 사전 도금 두께는 약 250 Å보다 클 수 있으며 약 2 μm보다 작을 수 있다. 테스트 용액은 평가되는 전기도금 용액이다 (즉, 미지의 보텀-업 충전 특성/능력을 갖는 용액이다).

[0076] 다양한 실시예들에서, 전기화학적 셀은 총 3 개의 전극들을 갖는다. 제 1 전극은 캐소드/동작 전극으로서 작용하는 구리 도금된 RDE이다. 동작 전극은 전기화학적 응답 (예를 들어서, 전위 또는 전류) 이 측정되는 때에 포테시오스테트 (potentiostat) 에 결합된다. 제 2 전극은 구리 도금된 전극으로부터 이격된 카운터 전극 (예를 들어서, 불활성 애노드 또는 구리 전극과 같은 금속 전극) 이다. 일 실시예에서, 카운터 전극은 멤브레인 (예를 들어서, 양이온성 멤브레인, 음이온성 멤브레인, 또는 미세기공성 멤브레인) 에 의해서 RDE로부터 분리된다. 멤브레인 사용은 예를 들어서 유기 도금 첨가제들의 산화와 같은 산화를 통해서 애노드에서 생성되는 부산물들의 형성 및 간섭을 방지하는 것을 지원한다. 이러한 부산물들은 동작 전극의 활동 및 데이터 신호를 간섭할 수 있다.

[0077] 다른 실시예에서, 카운터 전극은 제 1 용기 내에 하우징되고, RDE 및 테스트 용액은 제 2 용기 내에 하우징되고, 제 1 용기 및 제 2 용기는 염 브리지 (salt bridge) 를 통해서 연결된다. 제 3 실시예에서, 카운터 전극이 테스트 용액 내에 침지되며 RDE로부터 분리되지 않는다. 카운터 전극이 테스트 용액으로부터 분리된 경우에, 카운터 전극이 침지되는 용액은 동작 전극에 노출된 테스트 용액과 동일하거나 유사하거나 상이할 수 있다. 제 3 전극은 동작 전극의 전위와의 비교를 위해서 기준 전위를 제공하는 기준 전극이다. 기준 전극은 각 실험에서 신뢰할만한 데이터 세트를 정확하게 수집하는데 사용된다. 적합한 기준 전극들은 다음으로 한정되지 않지만 Hg/HgSO₄ 또는 Ag/AgCl을 포함하는 통상적으로 사용되는 것들 중 임의의 것일 수 있다.

[0078] 블록 (103) 에서, 제 1 제어된 전류/전류 밀도가 전극에 인가된다. 제 1 실험은 테스트 용액이 사용되고 있는 도금 프로세스를 나타내는 상태들 하에서 수행될 수 있다. 이러한 상태들은 파형 또는 개방-에리어 (open-area) 보정된 파형 (갈바노스태틱이거나 갈바노다이نام릭일 수 있는, 시간의 함수로서의 전류 밀도), 온도, RDE의 회전 레이트, 탈산소화/탈가스화 절차들, 등을 포함한다. 예를 들어서, 웨이퍼 기판 상의 리세스된 피처를 충전하기 위한 프로세스가 일정한 인가된 전류 밀도에서, 예를 들어서 약 2 mA/cm²에서 수행되는 경우에, 제 1 전류 제어된 실험도 또한 2 mA/cm²의 일정한 인가된 전류 밀도에서 수행될 수 있다. 마찬가지로, 웨이퍼 기판 상의 리세스된 피처를 충전하기 위한 프로세스가 동적 전류-제어된 파형 (예를 들어서, 단차들, 펄스들, 일정한 전류의 주기들, 또는 이러한 요소들의 조합들을 가짐) 을 사용하여 수행되는 경우에, 제 1 전류 제어된 실험도 실질적으로 동일한 동적 파형을 사용하여 수행될 수 있다.

[0079] 목적은 웨이퍼의 필드 영역에 인가된 전류 밀도를 나타내는 적합한 제 1 제어된 전류를 사용하는 것이다. 전류 밀도는 특히 비아 도금 면적의 양이 충분하게 낮은 프로세스들에 있어서 전체 웨이퍼 도금 프로세스의 전류 밀도와 동일하거나 거의 동일할 수 있다. 예를 들어서, 피처를 충전하는데 사용되는 추정된 전하가 총 전하의 상대적으로 작은 분율 (예를 들어서, 20 퍼센트보다 작은 분율) 이면, 어떠한 보정도 필요하지 않으며 전체 웨이퍼를 프로세싱하는데 사용되는 전류 밀도 파형 (시간에 따른 전류 밀도) 이 이 제 1 실험에서 사용될 수 있다. 이 전류 밀도 파형은 적합한데 그 이유는 필드 전류 밀도가 인가된 전류 밀도와 대략적으로 동일하기 때문이다.

[0080] 한편, 피처 내의 전하의 양이 전달된 총 전하의 약 20 퍼센트보다 크면, 실질적인 전류량이 피처를 충전할 것이며 (즉, 필드 전류 밀도가 인가된 전류 밀도보다 현저하게 낮아짐), 보정된 전류 밀도 파형이 이 실험에서 적합할 수 있다. 예를 들어서, 허용가능하게 도금될 것으로 알려진 웨이퍼들 상의 도금 금속 필드 두께에 기초하여서 전체 웨이퍼 파형에 대한 적합한 필드 전류 밀도 보정 계수 (correction factor) 를 추정할 수 있다. 예를 들어서, 필드 전류 밀도 보정 계수는 필드 영역에서 목표 두께로 금속을 도금하는데 필요한 전하의 양과 전기도금 동안에 전달된 총 전하량을 비교함으로써 계산될 수 있다. 이와 달리, 필드 전류 밀도 보정 계수는 비아들 (또는 다른 리세스된 구조물들) 내에 도금된 금속의 양에 기초하여서 추정될 수 있다. 이 경우에, 보정 계수는 모든 비아들의 총-합을 충전하는데 필요한 전하의 양을 전착 프로세스에서 통과한 총 전하량과 비교함으로써 계산될 수 있다.

- [0081] 필드 전류 밀도 보정 계수는 (예를 들어서 피쳐 내에 금속을 전착하는데 사용되는 전하와는 달리) 필드 영역에서 금속을 전착하는데 사용되는, 전기도금 동안에 전달된 총 전하의 부분 (fraction) 을 나타낸다. 필드 전류 밀도 보정 계수는 제 1 실험 동안에 인가할 적합한 전류 밀도를 계산하는데 사용될 수 있다. 일 실험에서, 적합한 전체 웨이퍼 전기도금 프로세스 동안에 전달된 총 전하의 약 40 퍼센트가 피쳐들 내에 금속을 전착하는데 사용되고, 총 전하의 약 60 퍼센트가 필드 영역에서 전착하는데 사용된다. 이 경우에 필드 전류 밀도 보정 계수는 약 0.6이다. 따라서, 제 1 실험 동안에 인가된 전류 밀도는 전체 웨이퍼 프로세스 동안에 인가된 전류 밀도의 약 0.6 배이다. 이러한 분석은 갈바노스태틱 파형 및 갈바노다이나믹 파형 모두에 적용된다. 예를 들어서, 갈바노다이나믹 파형이 전체 웨이퍼를 도금하는데 사용되는 경우에, 유사한 갈바노다이나믹 파형 (인가된 전류 밀도의 크기만 상이함) 이 제 1 실험에서 사용될 수 있다.
- [0082] 몇몇 경우들에서, 제 1 실험 동안에 사용된 상태들은 기관에 대한 전기도금 동안에 사용된 상태들이 차이가 난다. 이렇게 실제 도금 상태로부터 벗어나는 한가지 이유는 보다 짧은 타임프레임에서 실험들을 수행하는 것이다. 예를 들어서, RDE의 회전 레이트 및/또는 전해질의 온도가 기관 상에 도금을 수행하는 동안보다 제 1 온도-제어된 실험동안에 더 높을 수 있다. 이러한 변화는 전해질에 의해서 도달되는 최종 전위의 신속한 결정을 가능하게 한다. 본 기술 분야의 당업자는 도금 상태들과 적합하게 일치하는 상태들을 선정할 수 있으며, 따라서 이러한 상태들은 세부적으로 기술되지 않을 것이다.
- [0083] 전류 및 전류 밀도가 밀접하게 서로 관련됨은 본 기술 분야의 당업자에 의해서 인지될 것이다. 전류 밀도는 간단히 전극의 표면적당 전극에 제공되는 전류의 척도이다. 이로써, 제어된 전류를 인가하는 것은 제어된 전류 밀도를 인가하는 것과 동가이며, 전류 미량 출력을 측정하는 것도 전류 밀도 미량 출력을 측정하는 것과 동가이다.
- [0084] 블록 (105) 에서, 시스템의 전위 미량 출력 (제 1 인가된 전류-제어된 파형에 대한 전위 대 시간 응답) 이 측정 및 기록된다. 이 실험으로부터의 전위 미량 출력은, 특정 구현예들에서, 제 2 실험이 수행되어야 하는 인가 전위를 결정하는데 사용될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 제 1 실험의 전위 미량 출력은 조가 허용가능한 충전 결과를 생성할지의 여부를 결정하기 위한 최종 기술에서 직접적으로 사용된다. 도 1에 도시된 나머지 동작들은 다음 부분들에서 설명될 것이다.
- [0085] **제 2 실험**
- [0086] 제 2 실험은 도금 기관의 피쳐 (예를 들어서, 충전되는 TSV 피쳐의 하단) 에 존재하는 상태들을 시뮬레이션하도록 설계된 전위 제어된 또는 전류 제어된 절차일 수 있다. 달리 말하면, 이 실험은 "피쳐 충전 시뮬레이션"이도록 간주될 수 있다. 무엇보다도, 이 실험의 목적은 해당 도금 조가 목표 프로세스 할당된 시간에서 충전 프로세스를 완료하는데 충분하게 높은 피쳐-내 전착 레이트를 지원할 수 있는지의 여부를 예측하는 것이다. 피쳐-내 표면은 크게 촉진된 표면으로서 시뮬레이션된다. 몇몇 실시예들에서, 제 1 실험에서 확립된 전위에서 상이하게 촉진된 표면의 전착 레이트는 최대 전착 레이트 및 상대적인 필드 대 피쳐 충전 레이트 (즉, 콘트라스트) 의 표시를 제공한다. 이로써, 이 실험들에서 관측된 전착 레이트 및 필드 대 피쳐 충전 레이트 콘트라스트는 조와 관련된 문제 및 충전 실패의 확률을 표시하기 위해서 이전에 확립된 기준 (baseline) 과 비교될 수 있다. 이 기준은 이하에서 더 기술되는, 양호한 충전 결과 및 불량한 충전 결과를 생성하는 것으로 알려진 조들의 실험적 테스트들에 기초하여서 확립될 수 있다.
- [0087] 제 2 실험은 제 1 실험에서 사용된 전극과 동일한 전극 상에서 수행되거나 상이한 전극 상에서 수행될 수 있다. 동일한 전극이 사용되는 경우에, 이 전극은 사용 전에 구리 (또는 다른 금속) 도금이 제거되도록 적합하게 세정될 필요가 있다. 일 실시예에서, 세정 프로세스는 전기화학적 애노다이제이션을 포함한다. 이 경우에, 전극 표면 상에 도금된 금속을 용해하기 위해서 양 전위 또는 애노딕 (anodic) 전류가 전극에 인가된다. 다른 실시예에서, 세정 프로세스는 구리 (또는 다른 금속) 에천트 (예를 들어서, 수소 퍼옥사이드/황산, 암모늄 퍼설파이트 (ammonium persulfate), 페릭 클로라이드 (ferric chloride), 또는 농축된 나이트릭 액시드 (concentrated nitric acid) (15%보다 큰 용액들) 을 사용하여서 표면을 에칭하는 것을 포함한다. 금속이 전극 표면으로부터 제거된 후에, 전극은 제 2 실험을 위해서 금속으로 사전 도금되기 이전에 완전하게 린스된다. 명료성을 위해서, 나머지 설명 부분은 도금 용액이 구리를 도금하기 위해서 사용되고 따라서 RDE가 구리로 도금되는 실시예들에 초점을 둘 것이다. 그러나, 임의의 다양한 전기도금 용액들/금속들이 사용될 수 있음을 본 기술 분야의 당업자는 이해할 것이다.
- [0088] 도 1로 돌아가면, 블록 (107) 에서, 클린 (clean) 구리 도금된 RDE가 그 표면을 촉진제로 실질적으로 완전하게 포화시키기 위해서 이를 화학흡착 촉진제-풍부 용액에 접촉시킴으로써 화학적 또는 전기화학적 방법을 통해서

사전 처리된다. 이러한 포화는 충전되는 TSV 피처 내에 존재하는 표면 상태들을 밀접하게 근사치화하는데 그 이유는 보텀-업 충전 부분에서 상술한 바와 같이 충전제는 피처들이 충전되는 때에 피처들 내에서 (특히, 피처들의 표면들 상에서) 축적되기 때문이다. RDE를 사전 처리하기 위해서 사용되는 용액은 (테스트 용액에 비해서) 농축된 상대적으로 강한 충전제를 포함해야 한다. 전극의 표면을 포화시키기 위한 사전 처리 프로세스는 다음과 같은 미국 특허 문헌들: December 11, 2012에 출원된 미국 특허 출원 번호 13/711,254 "MONITORING LEVELER CONCENTRATIONS IN ELECTROPLATING SOLUTIONS"; October 5, 2005에 출원된 미국 가 특허 출원 번호 60/724,209 "SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL"; April 13, 2004에 출원된 미국 특허 번호 7,405,163 "SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES"; December 17, 2003에 출원된 미국 특허 번호 7,449,098 "METHOD FOR PLANAR ELECTROPLATING"; September 21, 2004에 출원된 미국 특허 번호 7,449,099 "SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES"; February 23, 2005에 출원된 미국 특허 번호 7,531,079 "METHOD AND APPARATUS FOR UNIFORM ELECTROPOLISHING OF DAMASCENE IC STRUCTURES BY SELECTIVE AGITATION"; November 7, 2008에 출원된 미국 특허 번호 7,560,016 "SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES"; October 5, 2006에 출원된 미국 특허 번호 7,799,200 "SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL"; 및 August 20, 2010에 출원된 미국 특허 번호 8,268,154 "SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL"에 더 기술 및 논의되며, 이들 문헌들 각각은 그 전체 내용이 본 명세서에서 참조로서 인용된다.

[0089] 몇몇 경우들에서, 사전 처리는 이미 사전 처리된 무흡수질 (adsorbate-free) RDE를 충전제-풍부 용액 (예를 들어서, MPS (mercaptopropane sulfonic acid) 및/또는 SPS (dimercaptopropane sulfonic acid) 의 용액과 같은 충전시키는 티올 (thiol) 종들을 갖는 용액이며 또한 충전 용액 또는 충전제 용액으로도 지칭됨) 에 표면을 충전제로 실질적으로 완전하게 포화시키는데 충분한 기간 동안에 접촉시키는 것을 포함한다. 전극을 사전 처리하는 것은 상술한 바와 같이, 후속하는 충진을 간섭할 수 있는 종들이 없는 용액 (예를 들어서, 평탄화제가 없는 용액) 에서 발생할 수 있다. 사전 처리된 전극을 충전제-풍부한 용액에 접촉시키는 것은 전극 표면의 화학적 활성화를 수반한다. 특정 실시예들에서, 전극 표면을 화학적으로 충전시키기 위한 충전 용액은 MPS를 포함한다. 충전 용액은 평탄화제와 같은, 구리 표면의 전기화학적 활성화를 간섭할 수 있는 종들이 존재하지 않을 수 있다. 이러한 접촉은 예를 들어서 딥핑 (dipping), 스프레이 (spraying) 등을 통해서 일어날 수 있다.

[0090] 다른 경우들에서, 사전 도금 및 사전 처리는 RDE가 충전제 풍부한 용액에서 구리로 사전 도금되는 단일 단계로 결합된다. 이 경우에, 전극 표면은 전기화학적 프로세스를 통해서 활성화된다. 이러한 실시예들에서, 전극 표면의 활성화는 SPS의 전기화학적 환원과 구리 전착의 동시적 발생에 의해서 달성된다. 일 실례에서, 표면을 충전제로 전기화학적으로 활성화시키는데 사용되는 충전 용액은 SPS, 구리 이온들, 산 (acid) 및 선택적으로 억제제를 포함한다. MPS가 SPS 대신에 (또는 더불어서) 사용될 수 있다. 충전 용액은 구리 표면의 전기화학적 활성화에 간섭할 수 있는 임의의 종도 포함하지 않는다. 예를 들어서, 충전 용액은 상술한 바와 같이 평탄화제를 포함하지 않을 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 충전 용액은 선택적으로 억제제 첨가제를 포함한다. 다른 경우들에서, 충전 용액은 충전제 이외의 임의의 다른 유기 첨가제들을 실질적으로 포함하지 않는다.

[0091] 몇몇 실시예들에서, 충전제-풍부한 용액은 테스트 용액의 충전제 농도의 적어도 약 10 배, 적어도 약 50 배 또는 적어도 약 100 배 정도의 충전제 농도를 갖는다.

[0092] 무흡착질 구리 사전-처리된 전극은 예를 들어서 미네랄 또는 알칼리 액시드들 (예를 들어서, 황산 (sulfuric acid), 메탄술폰닉 액시드 (methanesulphonic acid) 등), 저농도 클로라이드 이온들 (예를 들어서, 약 50 ppm), 및/또는 PEO/PEG 부류 억제제 분자와 같은, 임의의 구리 비화학적으로 본딩 및 특정하게 흡착하는 재료 세트 (any copper non-chemically bonding and specifically adsorbing set of materials) 를 함유하는 구리 전해질 내에서 백금 전극을 도금함으로써 준비될 수 있다. PEO/PEG 부류 억제제 분자는 결과들에 영향을 주지 않는데 그 이유는 이들은 전극 상으로 영구적으로 흡착되지 않으며 전해질 내에서의 그들의 존재는 도금된 구리 또는 구리 계면의 전기화학적 활성도를 변화시키지 않기 때문이다.

[0093] 전극 표면의 실질적으로 완전한 활성화/포화를 달성하기 위한 기간은 사전 처리 용액 내의 충전제 농도, 존재하는 대류 상태, 온도, 전위 등을 포함하는 몇 개의 인자들에 의존할 것이다. 일반적으로, 더 긴 타임프레임을 사용하는 것은 전극 표면의 포화/활성화를 완료 또는 실질적으로 완료시키는 것을 지원한다. 별도의 표준화 테스트들이 전극 표면을 완전하게 활성화시키는데 필요한 시간을 결정하기 위해서 수행될 수 있다. 일 실례에서, 표준화 테스트는 특정 시간을 결정하기 위해서 상이한 기간들에 걸쳐서 전극들을 적합한 충전제 풍부한 용액에 노출시키는 것을 포함하는데, 이 특정 시간을 넘어서서 추가적으로 노출하는 것은 구리, 액시드, 클로라이드, 및 PEG/PEO 부류 억제제를 함유하는 용액과 같은 용액 내에서 전극 탈분극화를 더 감소시키지 않는다. 특정

실례에서, 사전 처리된 RDE는 도금된 RDE를 적어도 약 0.01 mol/L 농도를 갖는 SPS 또는 MPS의 용액에, 적어도 약 20 °C 온도에서, 적어도 약 100 RPM의 회전 속도에서, 그리고 적어도 약 15 초의 기간 동안에 노출시킴으로써 완전하게 활성화된다. 최고 또는 완전 촉진 (또는, 최고 또는 완전 활성화로도 지칭됨) 는 보다 높은/보다 낮은 촉진제 농도들, 보다 높은/보다 낮은 온도들, 및/또는 보다 높은/보다 낮은 대류 상태들, 등을 사용하여서 보다 짧은 또는 보다 긴 타임프레임에서 달성될 수 있다. 촉진제 선정이 표면을 활성화시키는데 필요한 타임프레임에 영향을 준다. 예를 들어, MPS는 SPS보다 어느 정도 신속하게 표면을 더 활성화시킨다. 그러나, 포화된 활성화 상태들에서 달성되는 탈분극화는 이러한 두 경우들 간에서 실질적으로 동일한 것이 나타났다.

[0094] 몇몇 실시예들에서, 사전 처리 용액은 구리 표면으로의 촉진제 화합물의 흡착에 간섭하며 구리 표면에 분당할 수 있는, 임의의 강하게 화학흡착 또는 전기화학적으로 활성화된 화학흡착 표면 활성 종들 (any strongly chemisorbing or electrochemically activated chemisorbing surface active species) 이 없을 수 있다. 이는 촉진제로 적합하게 포화된 표면을 생성하는 것을 지원한다. 다양한 실시예들에서 사전 처리 용액으로부터 배제될 수 있는 재료들의 일 그룹은 위에서 더 기술된 평탄화제들로서 알려진 재료들의 부류이다. 촉진제 흡착질의 실질적으로 포화된 표면 농도를 생성할 시에 흡착 및 간섭하는 재료들 또는 이와 달리 최고로 촉진제-활성화된 표면에 대해서 표면의 분극을 증가시키는 재료들은 회피될 수 있다.

[0095] 제 1 실험에서 사용된 구리 도금된 RDE에 있어서, 사전 도금의 두께는 약 250 Å보다 클 수 있으며 또한 약 2 μm보다 작을 수 있다. 이 사전 처리 프로세스는 또한 "활성화" 프로세스로서 지칭될 수도 있다.

[0096] 촉진제로 표면을 활성화한 후에, 표면은 블록 (108) 에서 린스되어야 한다 (예를 들어, 물을 사용함). 이러한 린스 절차는 강하게 활성화시키는 사전 처리 용액의 잔류물들을 제거하고 사전 처리 용액 (및 그 내의 종들) 의 테스트 용액으로 전달을 방지한다. RDE의 표면에 화학흡착되는 촉진제 종들은 린스 동안에 그리고 제 2 실험 동안에, 도금된/활성화된 RDE 표면에 부착되어서 실질적으로 유지될 것이다.

[0097] 다음으로, 블록 (109) 에서, 포화된 RDE가 전기화학적 셀 내의 테스트 용액 내에 침지된다. 제 1 실험 및 제 2 실험에서 사용된 전기화학적 셀은 동일하거나 상이할 수 있다. 제 1 실험에서 사용된 전기화학적 셀과 같이, 제 2 실험에서 사용되는 전기화학적 셀은 약 3 개의 전극들 (동작 RDE 전극, 카운터 전극 및 기준 전극) 을 가질 수 있으며, 전기화학적 셀 내의 전해질은 테스트 용액이다. 포화된 RDE가 예를 들어 멤브레인 또는 염 브리지에 의해서 카운트 전극으로부터 분리될 수 있다.

[0098] 다음으로, 제어된 전위 또는 제어된 전류가 포화된 RDE에 인가될 수 있다. 블록들 (111a 및 111b) 로서 도시된 선택적 옵션들이 존재한다. 전위 파형 (시간에 따른 전위) 또는 전류 밀도 파형 (시간에 따른 전류 밀도) 이 기관 상의 피처 내에서 경험되는 도금 상태들 (예를 들어, 전류, 전위) 을 근사치화하도록 설계된다. 블록 (111a) 에서, 포테시오스테트 전압 또는 포텐시오다이내믹 전압이 포화된 RDE에 인가될 수 있다. 인가된 전압은 제 1 실험의 전압 출력에 대응한다. 일 실시예에서, 제 2 실험에서 인가된 전압은 제 1 실험의 전위 미량 출력에서의 최종 기간 동안의 정적 평균 전위이다. 이 최종 기간은 제 1 실험의 마지막 약 5 분 내지 15 분을 커버할 수 있다. 일 구현예에서, 최종 기간은 제 1 실험의 약 마지막 10 분이다. 다른 실시예에서, 제 2 실험에서 인가된 전압은 전압은 제 1 실험의 전위 미량 출력에서의 최종 기간을 피팅 (fit) 하도록 설계된 동적 선형으로 진행되는 전위이다. 달리 말하면, 제 1 실험의 전위 미량 출력, 특히 제 1 실험에서의 최종 기간 동안의 출력은 시스템의 전압이 후속 기간에 걸쳐서 될 가능성이 있는 전압을 예측/외삽 (extrapolate) 하는데 사용될 수 있으며, 몇몇 실시예들에서, 제 2 실험에서 인가된 전압은 제 1 실험에 기초하여 이루어진 예측치와 일치한다. 블록 (113a) 에서 이 실시예를 계속 진행하면, 제 2 실험의 전류 미량 출력이 측정 및 기록된다.

[0099] 제 2 실험이 블록 (111b) 에서 도시된 바와 같이 전류 제어된 실험인 다른 실시예에서, 제 2 실험 동안에 인가된 전류는 허용가능한 타임프레임 (몇몇 경우들에서는 약 1 시간 이하이지만, 다른 타임프레임들이 위에서 제공됨) 내에서 피처들을 완전하게 촉진하는데 필요한 전류에 기초하여서 선택될 수 있다. 전류 프로파일/파형은 갈바노스테틱 또는 갈바노다이내믹일 수 있다. 전류 프로파일이 갈바노스테틱일 경우에, 인가된 전류는 피처들의 크기 및 경험적으로 결정된 허용가능한 촉진 시간에 기초하여서 선택/계산될 수 있다. 전류 프로파일이 갈바노다이내믹일 경우에, 인가된 전류/전류 밀도는 전기도금의 최종 기간 동안에 피처의 도금 전방에서 예상된 전류 밀도에 기초하여서 계산될 수 있다. 전기도금의 최종 기간은 피처에 따라서, 전기도금 프로세스의 최종 5 내지 10 분, 예를 들어 최종 10 분일 수 있다. 이 예상된 전류 밀도 대 시간은 제 2 실험에서 갈바노다이내믹 방식으로 인가될 수 있다. 어느 경우에서든, 전류 계산 및 전류 밀도 계산은 본 기술 분야의 당업자에게 친숙한 페러데이 법칙을 간단하게 적용하여서 이루어진다.

[0100] 이 실시예는 블록 (113b) 에서 계속되고 이 블록에서 제 2 실험의 전위 미량 출력이 측정 및 기록된다. 이 출

력은 때로 제 2 전위 미량 출력으로 지칭된다.

[0101] 다양한 실시예들에서, 전류 미량 출력 또는 제 2 전위 미량 출력은 도금 조가 적합한 충전 결과를 생성하는지의 여부를 결정하는 기술에서 사용된다. 제 2 실험은 전류 미량 출력 또는 전위 미량 출력의 종국적 형상/트렌드를 관찰하는데 충분한 기간 동안에 진행된다. 몇몇 경우들에서, 제 2 실험은 약 5 분 내지 15 분 동안에 진행된다. 특정 실험에서, 제 2 실험은 약 10 분 동안에 진행된다. RDE의 온도 및 회전 레이트는 제 1 실험 동안의 것과 동일하거나 특정 매스 (mass) 이송 효과를 평가하도록 상이할 수 있다. 충전 프로세스 동안에 분해 또는 흡착되는 경향을 갖는 임의의 종들이 보다 신속하게 분해 (break down) 또는 흡착되게 촉진하고 신호를 증폭시키기 위해서, (목표 충전 프로세스에서 사용된 상태들과 비교하여서) 제 2 실험 동안에 보다 높은 회전 레이트 및/또는 보다 높은 온도를 사용하는 것이 유리할 수 있다. 이로써, 조 평가 방법은 그렇지 않으면 요구되는 것보다 보다 짧은 기간에 걸쳐서 발생할 수 있다. 제 2 실험 동안에 온도 및 회전 레이트 모두를 변화시킬 수 있지만, 전기화학적 응답들을 올바르게 해석하는 것이 어려울 수 있다. 따라서, 몇몇 실시예들에서, 온도 및 회전 레이트 모두가 아닌 이들 중 어느 하나 만이 제 2 실험 동안에 (정상적인 충전 상태들에 대해서) 변경될 수 있다.

[0102] 블록 (115) 에서, 제 1 실험 및/또는 제 2 실험으로부터의 결과들이 다음의 설명에서 기술된 바와 같이, 테스트 용액이 허용가능한 충전 결과를 생성할 수 있는지의 여부를 결정하는데 사용된다.

[0103] 이상적으로 도금 동안에, 기관의 필드 영역은 도금 프로세스의 전체 시간에 걸쳐서 강하게 억제될 수 있다 (이로써, 막 성장이 거의 발생하지 않으며, 강하게 분극화된 표면이 발생된다). 또한, 피처 내의 영역은 이상적으로는 낮은 분극화 및 높은 충전 레이트 및 시간이 지남에 따라서 너무 급속하게 감소하지 않는 전류 밀도를 사용하여 강하게 촉진될 수 있다. 다음 설명에서 개시되는 기법들은 이러한 개념들을 고려한다.

[0104] 성공적인 피처 충전의 후속 스테이지들 동안에, 피처 내에서의 상대적 금속 전착 레이트는 필드 영역에서의 전착 레이트보다 매우 높다 (통상적으로 10 배 이상임). 피처가 거의 충전된 때에, 통상적으로 피처 내에서의 상대적 전착 레이트를 보다 느리게 하고 전체적으로 표면의 분극화는 증가되게 하고 필드에서의 전착 레이트는 증가되게 하는 것이 바람직하다. 이러한 프로세스는 피처 성장 중지 (feature growth shutdown) 로 지칭된다. 이러한 섀다운은 과잉 피처 범프 돌출 오버슈트 (excess feature bump out overshoot) 형상으로 이어질 수 있는 과잉 피처 충전/과잉도금을 피하는데 바람직하다. 이 과잉 피처 범프는 존재한다면 업스트림 프로세싱에서 (예를 들어서, 과잉적으로 높은 범프들의 화학적 기계적 폴리싱 (CMP) 동안에) 프로세싱 장애 및 문제를 초래할 수 있다.

[0105] 임의의 특정 이론 또는 모델에 매이지 않고서, 다수의 경우들에서, 나타나는 피처 성장 "중지"는 평탄화제 화합물의 촉진 비활성화 작용에 의해서 지배된다고 사료된다. 평탄화제 화합물의 매우 낮은 활동도/농도를 모니터링하는 것은 December 11, 2012에 출원되고 발명자가 Steven T. Mayer인 미국 특허 출원 번호 13/711,254 "MONITORING LEVELER CONCENTRATIONS IN ELECTROPLATING SOLUTIONS"에 더 기술된다. 이 13/711,254 출원은 그 전체 내용이 본 명세서에서 참조로서 인용된다. 해당 도금 조 내에서의 중지 메커니즘의 작용을 보다 잘 이해하기 위해서, 13/711,254 출원에서 기술된 바와 같이, 추가 또는 관련된 실험이 수행될 수 있다. 이 실험은 특별히 해당 도금 조 내의 평탄화제의 성능을 특성화하는 것을 추구한다. 이 실험은 전극이 실질적으로 최고로 (fully) 촉진될 때까지 전극을 사전-촉진시키는 동작, 해당 도금 조 내에서 전극을 도금하는 동작, 및 전극의 전기화학적 응답을 기록하는 동작을 포함할 수 있다. 이 실험은 사전 활성화된 표면의 회전 레이트의 함수로서 시간에 따른 전기화학적 응답에서의 변화 (예를 들어서, 전류 과도) 를 분석하는 동작 및 이 응답을 성공적인 충전 거동 및 비성공적인 충전 거동을 보이는 것으로 알려진 전기도금 조들로부터 생성된 데이터와 비교하는 동작을 포함한다. 도금 조의 불량한 성능에 대한 이유는 평탄화제 화합물이 빠져 있거나 이의 농도가 불충분하거나, 평탄화제의 억제/비활성화시키는 활동에 영향을 주는, 평탄화제의 확산을 방해하는 추가 화합물 또는 화합물들과 관련된다. 이유가 무엇이든, 분석을 하면 목표 요구된 결과들을 획득하기 위해서 요구되는 촉진제-중지가 발생하는지의 여부를 확인할 수 있다. 평탄화제 기반 중지는 통상적으로 확산 제어형이기 때문에, 이는 대류-의존 (convection-dependent) (예를 들어서, 회전 레이트-의존) 파라미터이다. 따라서, 특정 경우들에서, 미지의 도금 조의 중지 동작을 조사하는 것을 지원하도록 대류 상태들이 제 2 실험 동안에 변조될 수 있다.

[0106] **도금 용액이 허용가능한지의 여부를 결정하는 것**

[0107] 위의 두 실험들의 출력들은 테스트 용액이 허용가능한 보텀-업 충전 결과들을 생성할 것인지의 여부를 예측하는데 사용될 수 있다. 허용가능하지 않는 충전 결과는 특정 목표 충전 시간 이후에 충전이 불완전한 결과, 또는 공극을 포함하는 충전이다. 예를 들어서, 충전이 성공적이기 위해서는, "양호한" 전해질에서 완전하게 충전된

60 μm 깊이 피처는 약 1 μm /분 초과의 평균 예측된 전착 레이트를 가져야 한다. 다른 실패로서, 공극의 형성을 피하기 위해서, 피처 내의 전류에 대한 필드 영역 내의 전류의 비는 너무 낮지 말아야 한다.

[0108] 다수의 상이한 기법들/비교들이 이러한 예측을 하는데 사용될 수 있다. 다양한 기법들은 (예를 들어서, 전류 밀도들의 비를 계산함으로써) 필드 영역에서의 도금 레이트와 피처 내에서의 도금 레이트를 서로 비교하는 방법을 제공하는 것이다. 필드 영역 상에서의 전류 밀도에 대한 피처 내에서의 전류 밀도의 비는 도금 콘트라스트 (contrast) 비로서 지칭된다. 이 비는 도금 조가 피처를 완전하게 충전할 수 있는 능력의 척도를 제공한다. 필드 상의 금속 또는 피처 내의 금속이 변화하는 전기화학적 표면 및 전해질 상태들로 인해서 보다 많이 또는 보다 적게 분극화되므로 전류 밀도들이 시간에 따라서 변하기 때문에, 이 도금 콘트라스트 비는 시간에 따라서 유사하게 변할 수 있다. 도금 조가 성공적인 보텀-업 충진을 생성할지의 여부를 결정하는데 있어서 핵심 요소는 이 콘트라스트 비가 충전 프로세스의 완료를 위해서 필요한 충분하게 긴 기간 동안에 충분하게 높은 값으로 유지되는지의 여부이다. 특정 프로세스를 위한 충전 시간은 피처의 깊이, 및 활성 피처 전류 밀도 또는 도금 전착 레이트와 같은 인자들에 의존할 것이다.

[0109] 긴 시간들에서는, 대부분의 또는 모든 불량한/비성공적인 조들은 성공적인/양호한 조들에 비해서 보다 낮은 전위 (즉, 보다 낮은 분극화) 를 보였다. 이러한 차이는 표면에서의 분극화가 시간에 지남에 따라서 줄어들고 양호한 조에서의 분극화보다 낮았고 피처 내에 인가된 전위는 충전 프로세스의 후속 시점에서 양호한 조에서보다 불량한 조에서 더 낮아질 것임을 암시한다.

[0110] 다음의 기법들은 테스트 조가 성공적인 피처 충진을 생성할 가능성이 있는지의 여부를, 제 1 실험 및/또는 제 2 실험의 출력들에 기초하여서, (예/아니오 방식으로) 결정하는 방법들을 제공한다.

[0111] 실험상의 결과들을 해석하기 위한 몇몇 기법들이 제공될 것이지만, 본 명세서에서 기술된 실험들은 도금 용액이 허용가능한 충전 결과들을 생성할 것인지의 여부를 다양한 상이한 분석 기법들에 의해서 예측하는데 사용될 있음을 본 기술 분야의 당업자는 이해할 것이다. 개시된 기법들에서, 다음의 명명들이 사용될 것이다:

[0112] t_1 = 제 1 실험 동안의 시간 t_1 ,

[0113] t_{2a} = 제 2 실험 동안의 시간 t_{2a} , 여기서 제 2 실험은 전위 제어된 실험임,

[0114] t_{2b} = 제 2 실험 동안의 시간 t_{2b} , 여기서 제 2 실험은 전류 제어된 실험임,

[0115] $Ex_1(t_1)$ = 시간 t_1 에서의 제 1 실험의 출력 전압

[0116] $Ex_{2a}(t_{2a})$ = t_{2a} 에서의 제 2 실험의 출력 전류 밀도, 여기서 제 2 실험은 전위 제어된 실험임,

[0117] $Ex_{2b}(t_{2b})$ = t_{2b} 에서의 제 2 실험의 출력 전압, 여기서 제 2 실험은 전류 제어된 실험임,

[0118] CD_{th} = 임계 전류 밀도,

[0119] t_{th} = 임계 시간,

[0120] C_{th} = 임계 전하 밀도로서 지칭되는 전하/면적의 임계량, 및

[0121] R_{th} = 임계 비.

[0122] 처음의 세가지 기법들은 제 2 실험이 전위 제어된 실험인 실시예에 관한 것이다. 네번째 기법은 제 2 실험이 전류 제어된 실험인 실시예에 관한 것이다. 제 1 기법은 시간 (t_1) 에서 제 2 실험의 전류 밀도 출력을 전류 밀도 임계치 (CD_{th}) 와 비교하는 것이다.

[0123] 기법 1

[0124] 제 1 기법은 시간 (t_1) 에서 제 2 실험의 전류 밀도 출력을 전류 밀도 임계치 (CD_{th}) 와 비교한다.

[0125] $|Ex_{2a}(t_{2a})| > CD_{th}$ 이면, 충전은 성공적일 것이다.

[0126] 전류 밀도 임계치 (CD_{th}) 및 관련 시간 (t_{2a}) 은 허용가능한 충전 결과 및 허용가능하지 않은 충전 결과를 생성하는 것으로 알려진 도금 조들에 기초하여서 경험적으로 결정된다. 이 기법은 특정 시간에서 전류 밀도 출력의

크기가 임계치보다 낮으면, TSV 피처 내의 영역이 필드 영역에 비해서 불충분하게 충전되는 가능성이 있으며 결과적인 충전은 미완료되거나 이와 달리 성공적이지 못하다는 개념에 초점을 두고 있다. 마찬가지로, 이 기법은 시간 t_1 에서 전류 밀도가 너무 낮은 경우에, 목표 프로세스의 표준 충전 시간 내에서 피처는 완전하게 충전되지 않을 것으로 예상된다는 사상을 언급한다.

기법 2

제 2 기법은 제 2 실험의 전류 밀도 출력이 전류 밀도 임계치 (CD_{th})와 만나는 시점 (t)을 비교한다.

$|Ex_{2a}(t)| > CD_{th} \quad \forall \quad t < t_{th}$ 이면, 충전은 성공적일 것이다.

전류 밀도 임계치 (CD_{th}) 및 임계 시간 (t_{th})은 허용가능한 충전 결과 및 허용가능하지 않은 충전 결과를 생성하는 것으로 알려진 도금 조들에 기초하여서 경험적으로 결정된다. 이 기법은 제 2 실험에서 사용된 최고로 충전된 표면이 조에 노출된 때에 시간에 지남에 따라서 전류 밀도의 크기에서의 감소를 경험할 것이며 (예를 들어서, 전류 밀도가 덜 음이 됨 (less negative)), 전류 밀도 임계치에 도달하는데 너무 짧은 시간이 필요하면, 충전 프로세스가 종료되기 이전에 피처가 완전하게 충전되지 않을 것이라는 개념에 초점을 두고 있다. 이로써, 이 기법은 제 2 실험의 출력의 전대 값이 임계 시간 이전의 모든 시간 동안에 (예를 들어서, 모든 $t < t_{th}$ 동안에) 전류 밀도 임계치 (CD_{th})보다 크면 충전이 성공적일 것이라고 예측한다. 달리 말하면, 성공을 예측하기 위해서는, 제 2 실험의 출력이 관련 전류 밀도 임계치와 만나는 시점이 임계 시간보다 이후이어야 한다.

기법 3

제 3 기법은 시간 t_{2a1} 와 시간 t_{2a2} 간의 기간에 걸쳐서 제 2 실험으로부터의 전류 밀도 출력의 적분값을 전하/면적의 임계치와 비교한다.

$\int_{t_{2a1}}^{t_{2a2}} Ex_{2a}(t) dt > C_{th}$ 이면, 충전은 성공적일 것이다.

상기 기법 1 및 기법 2에서 사용되는 다른 임계치들과 같이, 전류 밀도 임계치 (CD_{th})는 허용가능한 충전 결과 및 허용가능하지 않은 충전 결과를 생성하는 것으로 알려진 도금 조들에 기초하여서 경험적으로 결정된다. 마찬가지로, 데이터가 평가되는 기간의 경계 시점들 (t_{2a1} - t_{2a2})도 역시 경험적으로 결정된다. 이 기법은 제 2 실험 동안의 설정된 시간에 걸쳐서 통과한 전하의 양이 너무 낮으면, 충전 효과는 너무 신속하게 소실되며 피처가 완벽하게 충전되지 않을 것이라는 개념에 초점을 두고 있다.

기법 4

제 4 기법은 제 1 실험 및 제 2 실험 모두가 전류-제어되는 경우들에서 사용될 수 있다. 본 기법에서, 제 1 실험의 전압 출력과 제 2 실험의 전압 출력 간의 비가 임계 비 (R_{th})와 비교된다.

$EX_1(t_1)/EX_{2b}(t_{2b}) > R_{th}$ 이면, 충전은 성공적일 것이다.

임계 비는 다른 임계치들과 매우 유사하게 경험적으로 결정될 수 있다. 이러한 분석 기법은 적절한 시간 (시간들)에서 (제 1 실험의 전압 출력에 의해서 표시되는) 필드 영역의 분극화가 (제 2 실험의 전압 출력에 의해서 표시되는) 피처 영역의 분극화에 비해서 충분하게 크면, 도금 콘트라스트 비가 충분하게 유지되며 충전이 완료될 것이라는 개념에 초점을 둔다.

많은 개시된 기법들은 특정 시간들에서 데이터를 평가한다. 전술한 바와 같이, 이 시간들은 때로 경험적으로 결정된다. 이 시간들은 (도금 동안의 다른 전위 시간들/타임프레임들에 비교하여서) "양호한" 조로부터 생성된 신호와 "불량한" 조로부터 생성된 신호 간의 상대적으로 높은 콘트라스트를 갖는 시간들/타임프레임들을 식별 및 선택함으로써 선정된다.

장치

본 명세서에서 기술된 방법들은 전위 및 전류 밀도를 모니터링할 수 있는 임의의 적합한 전기도금 장치에 의해서 수행될 수 있다. 적합한 장치는 본 발명에 따른 프로세스 동작들을 달성하기 위한 하드웨어 및 프로세스 동작들을 제어하기 위한 인스트럭션들을 갖는 시스템 제어기를 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 하드웨어는

프로세스 툴 내에 포함되는 하나 이상의 프로세스 스테이션들을 포함할 수 있다.

- [0142] 상술한 바와 같이, 제 1 실험 및 제 2 실험은 주로 전기도금을 위해서 (예를 들어서, TSV들을 충전하기 위해서) 사용되는 전기화학적 셀에서 또는 주로 용액들을 테스트하기 위해서 사용되는 별도의 전기화학적 셀에서 수행될 수 있다. 몇몇 경우들에서, 전기화학적 셀은 간단한 벤치탑 (benchtop) 장치이다 (벤치탑 장치는 샘플 용액의 온도 조절, 탈가스화 및 순환을 가능하게 함).
- [0143] 도 2a는 개시된 실시예에 따른 전기화학적 셀/계측 툴 (200)의 실례를 도시한다. 본 실례에서, 전기화학적 측정을 수행하기 위한 동작 전극 (201)은 회전 디스크 표면 (202)으로 전류를 반송하는 와이어 또는 로드 (rod)를 둘러싸는 외측 원통형 절연성 재료 (예를 들어서, 플라스틱)로 구성된 회전 디스크 전극이다. 디스크 표면 (202)은 때로 백금 또는 금과 같은 귀금속으로 구성된다. 프로세스에서 사용되는 다양한 프로세스 유체들 (203) (예를 들어서, 테스트 용액, 린스 용액, 활성화 용액, 및 에칭 용액)이 개별 라인들 (204, 205, 206, 207)에 의해서 전달되거나, 가압 및 밸브 (217) 제어되는 전달에 의해서 공급되거나, 시린지 펌프 세트 (미도시)에 의해서 전달된다. 용기 내의 프로세스 유체 (203)의 레벨은 레벨 감지 디바이스들 (219, 220)에 의해서 제어될 수 있다. 레벨 감지 디바이스 (219)는, 계측 툴 내의 유체가 필요한만큼 충분하게 배출되는 것을 검출하도록 레벨 감지 디바이스 (220)가 동작하는 동안에 이 계측 툴이 필요한만큼 충분하게 유체를 채우도록 보장하게, 계측 툴 (200) 내의 유체 레벨을 감지한다.
- [0144] 애노드 (또한, 카운터 전극으로 지칭됨) (209)는 애노드 구획부 (208) 내에서 애노드 전해질 용액 (210)을 유지하는 하단, 측벽들 및 멤브레인 (211) (예를 들어서, Nafion® 과 같은 양이온성 멤브레인 (cationic membrane) 또는 음이온성 멤브레인 또는 미세기공성 멤브레인)을 갖는 별도의 실링된 (sealed) 용기 (또한, 애노드 구획부 (compartment) 또는 카운터 전극 구획부로 지칭됨) (208) 내에 포함될 수 있다. 이로써, 애노드 전해질 용액 및 프로세싱 유체 (예를 들어서, 테스트 용액)는 도금 동안에 그리고 다양한 액체들의 린싱 및 배출 동안에 서로 유체적으로 분리된다. 이러한 유체적 분리는 몇몇 이유로 인해서 유리하다. 예를 들어서, 프로세싱 유체에서 존재할 수 있는 첨가제들이 없는 애노드 전해질 용액을 유지하는 것이 때로 바람직하다. 이는 캐소트 RDE에 비해서 애노딕 (anodic) 전위에 있는, 애노드에서의 첨가제들의 반응 및 열화를 방지하는 것을 지원한다. 또한, 이러한 분리는 애노드에서 잠재적으로 해로운 제 1 구리 이온들 (cuprous ions)의 형성 및 이송을 방지하는데 유리하다. 몇몇 실시예들에서, 애노드 구획부 (208) 내에 존재하는 전해질은 촉진제, 억제제 및 평탄화제와 같은 임의의 유기 도금 첨가제들을 제외하고 동작 전극과 접촉하는 전해질과 동일한 성분들을 포함한다. 애노드 구획부 (208) 내의 전해질은 예를 들어서, 물, 구리 설��파이트, 황산 및 클로라이드를 포함하는 VMS (virgin makeup solution)일 수 있다. 특정 실시예들에서, 애노드 구획부 (208) 내에 존재하는 전해질은 단지 물 및 액시드를 포함한다. 애노드 구획부 (208)에서 유기-첨가제가 없는 전해질을 사용하는 것은 활성/소모가능한 애노드가 사용되는 경우에 특히 유리하다.
- [0145] 다른 구현예에서, 애노드 전극 및 동작 전극은 염 브리지 (salt bridge)를 통해서 연결된 개별 용기들 내에서 하우스징된다. 다른 실시예에서, 애노드는 동작 전극/테스트 용액으로부터 분리되지 않는다.
- [0146] 애노드 구획부 (208)의 상부 벽의 외연을 두르는 시일 (212)은 다양한 프로세스 단계들 모두 동안에 유체의 이동 및 누설을 방지하며 챔버로의 유체 부가 및 챔버로부터의 유체 제거를 방지한다. 전기적 리드 (lead) (230)는 애노드와 전원 간에 전류를 반송하며 애노드 챔버 (208)에서 실링한다. 전기적 리드 (lead) (235)는 애노드와 전원 간에 전류를 반송하며 애노드 챔버 (208)에서 실링한다. 기준 전극 (221) (예를 들어서, Hg/HgSO₄ 기준 전극) 또한 셀 내에 포함된 전해질 내에 침지되고 이와 이온성 연통되고 리드 (213)를 통해서 전원과 전기적으로 접속된다 (이 전원은 동작 전극과 기준 전극 간의 전압을 연속적으로 모니터링 또는 제어할 수 있다). 셀 용기의 베이스에서의 드레인 및 밸브 어셈블리 (218)는 데이터 수집 및 프로세스 제어 컴퓨터 (215)를 통해서 활성화될 수 있다. 때로 제어기로서 지칭되는 데이터 수집 컴퓨터 (215)는 프로그램가능한 포텐시오스테트/갈바노스테트 (214)와 통신하며 이를 제어하고 디스플레이하기 위해서 분석 결과들을 전송한다. 컴퓨터 (215)는 또한 통신 라인 (216)을 통해서 툴 상의 조 제어 및 도징 장치 (미도시)와 통신할 수 있다. 제 1 실험 및 제 2 실험은 동일한 셀 또는 상이한 셀들에서 수행될 수 있다.
- [0147] 도 2b는 전기도금 장치 또는 시스템 (미도시)과 통합될 수 있는 계측 툴 (250)의 다른 실시예를 제공한다. 예를 들어서, 계측 툴 (250)은 미국 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation로부터 입수가능한 전기도금 툴들의 SABRE® 패밀리와 같은 다중-툴 전기도금 장치와 통합될 수 있다. 계측 툴 (250)은 리드 (254)를 갖는 분석 챔버 (252)를 포함한다. 리드 (lid)는 몇몇 경우에는 느슨하게 피팅되며 (fitting) 다른 경우에는 강하게 피팅된다. 리드 (254)는 동작 전극 (265), 기준 전극 (258), 살포 튜브 (sparge tube)

(260) 및 유체 유입구 (262) 와 같은 장비의 특정 부품들을 수용하기 위해서 복수의 구멍들을 갖는다. 가스 기밀 리드가 필요한 경우에, 각 구멍은 적합한 시일들 (seal) 을 포함한다. 가스 기밀 리드는 분석 챔버가 진공 상태 하에서 동작하는 경우에 또는 분석 챔버가 불활성 가스 블랭킷 (blanket) 을 사용하는 경우에 유리할 수 있다. 진공 상태들 및 불활성 가스 블랭킷 (blanket) 은 테스트 조 용액 내에 용해된 가스들 (예를 들어서, 산소들) 을 최소화하는데 유리할 수 있다. 동작 전극 (256) 은 예를 들어서 백금으로 구성된 활성 구역을 갖는 회전 전극일 수 있다. 기준 전극 (258) 은 특정 경우에 Hg/Hg_2SO_4 기준 전극 또는 $Ag/AgCl$ 기준 전극일 수 있다. 살포 튜브 (260) 는 질소 (N_2) 또는 다른 불활성 가스를 분석 챔버 (252) 에 제공할 수 있다. 살포 튜브 (260) 는 불활성 가스 유입구 (264) 와 연결된다. 유체 유입구 (262) 는 분석을 수행하고 분석 챔버 (252) 를 세정하기 위해서 관련 유체들 모두를 제공하도록 구성된 시스템에 연결된다. 도 2b의 실시예에서, 유체 유입구 (262) 는 다중-위치 밸브 (268) 에 연결된 유체 시린지 펌프 (266) 와 연결된다.

[0148] 다중-위치 밸브 (268) 는 탈이온수 라인 (270), 조 샘플 라인 (272), VMS 라인 (274) 및 촉진 용액 라인 (276) 을 포함하는 다양한 유체 라인들에 연결된다. 탈이온수 라인 (270) 은 탈이온수 소스 (미도시) 에 연결된다. 탈이온수는 분석 챔버 (252) 및 분석 챔버 (252) 내의 임의의 성분들을 세정하는데 사용될 수 있다. 조 샘플 라인 (272) 은 해당 도금 조로부터 직접적으로 전해질을 샘플링하기 위해서 전기도금 장치 상의 포트 (미도시) 에 연결될 수 있다. 일 실시예에서, 조 샘플 라인 (272) 은 전기도금 챔버에 연결된다. 다른 실시예에서, 조 샘플 라인 (272) 은 다수의 전기도금 모듈들에 의해서 사용되는 전해질 저장부와 연결된다. VMS 라인 (274) 은 VMS 저장부 (278) 에 연결되며 촉진 용액 라인 (276) 은 촉진 용액 저장부 (280) 에 연결된다. VMS 저장부 (278) 및 촉진 용액 저장부 (280) 는 축적대로 도시되지 않으며 다수의 실시예들에서 이러한 저장부들은 실질적으로 더 크다. 촉진 용액 (280) 은 통상적으로 본 명세서에서 기술된 바와 같이 고농도 촉진제를 가지며 분석 동안에 동작 전극 (256) 을 사전 촉진하기 위해서 사용된다.

[0149] 계측 튜 (250) 은 카운터 전극 (286) 을 하우징하는 별도의 전극 챔버 (284) 를 포함하는 카운터 전극 어셈블리 (282) 를 더 포함한다. 카운터 전극 (286) 은 구리 전극, 예를 들어서 인-도핑된 구리 (phosphorus-doped copper) 전극일 수 있거나 불활성 전극일 수 있다. 별도의 전극 챔버 (284) 는 멤브레인 (288) 에 의해서 분석 챔버 (252) 의 나머지 부분으로부터 분리된다. 멤브레인 (288) 은 예를 들어서 이온 교환 멤브레인 또는 미세기공 멤브레인일 수 있다. 드레인 (292) 이 분석 챔버 (252) 의 하단 근처에 제공될 수 있다. 드레인은 유체가 필요하면 분석 챔버 (252) 내에서 수거 및 배출되게 하도록 하는 밸브 (미도시) 를 더 포함할 수 있다. 도 2b의 실시예에서 도시된 바와 같이, 분석 챔버 (252) 의 하단은 배출 성능이 개선되게 이 드레인을 향하여서 아래 방향으로 경사질 수 있다.

[0150] 와이어 (290) 는 다수의 컴포넌트들을 제어기 (미도시) 에 전기적으로 접속하는데 사용된다. 예를 들어서, 와이어 (290) 는 제어기를 동작 전극 (256), 기준 전극 (258), 및 애노드 (286) 에 접속시킨다. 추가 와이어가 다중-위치 밸브 (272), 유체 시린지 펌프 (266) 및 드레인 (292) 와 같은 다른 컴포넌트들을 제어하기 위해서 제공될 수 있다. 제어기 (미도시) 는 계측 튜 (250) 의 다양한 컴포넌트들을 조정하는 로컬 제어기 (local controller) 이거나 다중-튜 전기도금 장치 상의 복수의 상이한 프로세스를 조정하는 총괄 제어기 (global controller) 일 수 있다.

[0151] 몇몇 경우들에서, 계측 튜 (250) 은 특정 추가 요소들을 포함하도록 수정될 수 있다. 일 실시예에서, 계측 튜는 분석 챔버와 별도의 촉진 챔버를 포함하며, 이 촉진 챔버에서 동작 전극의 사전 촉진이 발생한다. 이 경우에, 촉진 용액 저장부가 촉진 챔버와 연결될 수 있다. 또한, 촉진 챔버와 분석 챔버 간에서 동작 전극을 이동시키기 위한 메카니즘이 제공될 수 있다. 이러한 메카니즘은 본 기술 분야에서 알려진 바와 같은 로트 전달 암 또는 다른 전달 메카니즘들을 포함할 수 있다. 전달 메카니즘은 동작 전극 자체를 이동시키거나 동작 전극이 삽입된 관련 챔버들을 이동시킬 수 있다 (즉, 전달 메카니즘은 촉진 챔버와 분석 챔버가 동작 전극을 체결하도록 회전/병진하는 동안에 동작 전극이 정지 상태로 유지되게 할 수 있다). 별도의 사전 촉진 챔버의 사용은 분석 챔버가 촉진제를 흡착하는 재료로부터 구성되는 경우에 유리할 수 있다. 분석 챔버가 이와 달리 촉진제를 흡착하지 않는 재료 또는 유리와 같은 비반응성 재료로 구성되는 경우에, 별도의 촉진 챔버 사용은 불필요하다.

[0152] 본 명세서에서 개시된 임의의 실시예들과 조합될 수 있는 다른 특징부는 분석 챔버로 예칭 용액을 제공하기 위한 추가 저장부 및 유체 라인이다. 예칭 용액은 전착된 재료를 동작 전극으로부터, 후속하는 실험들/프로세스들 간에, 제거하는데 사용될 수 있다. 예칭 용액 라인은 도 2b에 도시된 다중-위치 밸브 (268) 와 연결될 수 있거나 이와 달리 필요하다면 유체 유입구 (262) 또는 다른 유입구에 연결될 수 있다. 개별 예칭 용액이 분석 챔버에 제공되는 경우에, 분석 챔버는 다른 용액들이 도입되기 이전에 (예를 들어서, 탈이온수 또는 다른 린스

용액을 사용하여서) 린스되어야 한다. 마찬가지로, 개별 에칭 용액이 동작 전극을 에칭하는데 제공되는 경우에도, 전극은 후속 프로세싱 단계 이전에 에칭되어야 한다. 에칭 용액은 다른 관련 용액들 (예를 들어서, 테스트 조 용액, 촉진 용액 및 린스 용액) 과 일련되게 분석 챔버에 제공될 수 있다. 다른 실시예에서, 동작 전극의 화학적 에칭은 별도의 에칭 챔버에서 발생할 수 있다. 촉진 챔버와 관련하여서 상술한 바와 같이, 동작 전극을 에칭 챔버 내로 이동시키기 위한 메카니즘 또는 동작 전극과 체결되도록 관련 챔버들을 이동시키기 위한 메카니즘이 제공될 수 있다.

[0153] 다양한 실시예들에서, 에칭 용액을 분석 챔버에 제공하는 것이 필요 없을 수 있다. 예를 들어서, 동작 전극으로부터 재료를 제거하는 것은 대신에 전기화학적 에칭을 통해서 일어날 수 있는데, 이 전기화학적 에칭은 역 방향 전류를 동작 전극에 인가하고 동작 전극 상에서 재료를 도금제거하는 것을 포함한다. 이러한 전기화학적 에칭은 별도의 에칭 용액을 필요로 하지 않는다. 이보다는, 전기화학적 에칭은 가용한 전해질 (예를 들어서, 테스트 조 용액 또는 다른 전해질 공급액) 내에서 발생한다.

[0154] 임의의 개시된 실시예들과 조합될 수 있는 다른 특징부는 테스트 조 용액 내의 용해된 가스 (예를 들어서, 산소) 의 양을 조정하기 위한 메카니즘이다. 이러한 조정은 몇몇 경우들에서 스트리핑 (즉, 도 2b에 도시된 경우에서와 같이, 산소를 제거하도록 용액을 통해서 질소를 버블링 (bubbling) 하는 것) 에 의해서 달성될 수 있다. 다른 경우들에서, 테스트 조 용액은 탈-가스화된 상태로 분석 챔버에 전달될 수 있다. 이 경우에, 테스트 조 용액의 탈가스화가 전기도금 장치 상에서 (예를 들어서, 다중-툴 전기도금 장치 상에서) 발생할 수 있으며, 용액은 추가 가스들을 도입하지 않고서 분석 챔버에 제공되어야 한다. 일 실시예에서, 탈가스화된 테스트 조 용액은 전기도금 장치로부터 진공 하에 있는 분석 챔버에 전달된다. 이 진공 상태는 테스트 조 용액이 산소 또는 테스트 조 용액 내에 용해될 수 있는 다른 가스들에 노출되는 것을 방지하는 것을 지원한다. 다른 실시예에서, 탈가스화된 테스트 조 용액은 전기도금 장치로부터 질소 블랭킷 또는 다른 불활성 가스 블랭킷을 포함하는 분석 챔버로 전달된다.

[0155] 전술한 바와 같이, 계측 툴은 단독형 툴이거나 다중-툴 전기도금 장치 내에 통합될 수 있다. 어느 경우에서든, 계측 툴에 의해서 수집된 데이터는 계측 툴에 달려 있는 (local) 제어기/프로세서에 의해서 또는 다중-툴 장치의 일부인 제어기/프로세서에 의해서 처리될 수 있다. 데이터 분석이 다중-툴 장치 상에서 수행되는 경우에, 계측 툴 (단독형이든 다중-툴 장치에 통합되든) 은 계측 툴 상에서 수집된 데이터를 다중-툴 장치의 관련 프로세서/제어기에 전송하기 위한 통신 라인 (예를 들어서, 무선 또는 유선 데이터 접속부) 을 포함해야 한다. 이 실시예에서, 다중-툴 장치는 또한 분석 시스템으로서 간주될 수 있는데, 그 이유는 계측 데이터가 다중-툴 분석 장치 상에서 직접적으로 분석되기 때문이다.

[0156] 제어기는 해당 전기도금 조의 첨가제들 (테스트 조 용액) 이 규정된 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 결정하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 다양한 경우들에서, 규정된 전기도금 명세는 목표 타임프레임 내에서 보텀-업 충진을 달성하는 것에 관한 것이다. 다른 전기도금 명세들도 역시 선정될 수 있다. 이러한 결정을 하기 위해서, 예를 들어서, 제어기는 다양한 유체들을 분석 챔버 내로 차례로 유동시키기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 일 실시예에서, 제어기는 순차적으로, VMS를 분석 챔버로 유동시키고, 표준화된 구리 (또는 다른 금속) 층으로 동작 전극을 도금하고, 분석 챔버를 배출하고, 분석 챔버를 린스하고, 분석 챔버 내로 테스트 조 용액을 유동시키고 동작 전극을 테스트 조 용액과 접촉시키고, 본 명세서에서 기술된 바와 같이 제 1 전기화학적 실험을 수행하고 제 1 출력을 기록하고, 동작 전극에 역방향 전류를 인가하여서 동작 전극으로부터 재료를 제거하고, 분석 챔버를 배출 및 린스하고, VMS를 분석 챔버로 유동시키고 동작 전극을 표준화된 구리 (다른 금속) 층으로 도금하고, 분석 챔버를 배출하고, 촉진 용액을 분석 챔버로 유동시키고 동작 전극이 실질적으로 최고로 촉진될 때까지 동작 전극을 촉진 용액에 접촉시키고, 분석 챔버를 배출하고, 분석 챔버 및 동작 전극을 린스하고, 테스트 조 용액을 분석 챔버에 유동시키고 동작 전극을 테스트 조 용액에 접촉시키고, 본 명세서에서 기술된 바와 같이 제 2 전기화학적 실험을 수행하고 제 2 출력을 기록하고, 테스트 조 용액의 첨가제들이 규정된 전기도금 명세를 만족시키는지의 여부를 결정하기 위해서 상기 제 1 출력 및/또는 제 2 출력을 분석하기 위한 인스트럭션들을 갖는다. 몇몇 경우들에서, 제어기는 동작 전극이 촉진 용액 내에 침지된 동안에 동작 전극 상에 재료를 도금하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 이러한 인스트럭션들은 동작 전극을 촉진 용액에 접촉시키기 이전에 동작 전극을 VMS 용액 내의 금속으로 도금하기 위한 인스트럭션들을 대체할 수 있다.

[0157] 계측 툴이 사전 촉진 및/또는 에칭을 수행하기 위한 추가 챔버들을 포함하는 경우에, 제어기는 관련 챔버들/용기들로 향해서 동작 전극을 이송하기 위한 인스트럭션들을 더 포함할 수 있다.

[0158] 제어기는 제 1 제어된 전류를 동작 전극에 인가하고 시간에 따른 전극의 제 1 전위를 측정함으로써 제 1 전기화

학적 실험을 수행하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 제어기는 제 2 제어된 전류를 동작 전극에 인가하고 시간에 따른 전극의 제 2 전위를 측정함으로써 제 2 전기화학적 실험을 수행하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 이와 달리, 제어기는 제 1 제어된 전압을 동작 전극에 인가하고 시간에 따른 전극에 의해서 경험되는 전류를 측정함으로써 제 2 전기화학적 실험을 수행하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 제어기는 제 1 실험으로부터 유도된 제어된 전압을 인가하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다.

[0159] 제어기는 제 1 실험 및 제 2 실험의 출력들의 다양한 특성들을 분석함으로써 제 1 출력 및 제 2 출력을 분석하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 예를 들어서, 제어기는 적합한 시간에서 제 2 실험의 전류 밀도 출력을 전류 밀도 임계치와 비교함으로써 출력들을 분석하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 다른 경우들에서, 제 2 실험의 전류 밀도 출력이 임계 전류 밀도와 만나는 시간을 비교함으로써 출력들을 분석하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 제어기는 또한 적합한 기간에 걸쳐서 제 2 실험으로부터의 전류 밀도 출력을 적분한 결과를 면적당 전하의 임계치와 비교함으로써 출력들을 분석하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다. 또 다른 실시예에서, 제어기는 제 1 시간에서 제 1 실험의 전압 출력의 제 2 시간에서 제 2 실험의 전압 출력에 대한 비를 임계 비와 비교함으로써 출력들을 분석하기 위한 인스트럭션들을 가질 수 있다.

[0160] 몇몇 실시예들에서, 흐름 통과 셀 (flow through cell) 이 도 2a 및 도 2b에서 도시되고 상술된 장치 대신에 사용될 수 있다. 이러한 흐름 통과 셀은 August 3, 2009에 출원되고 Mark J. Willey 등에 발행된 미국 특허 번호 8,372,258 "MONITORING OF ELECTROPLATING ADDITIVES"에 더 논의 및 기술되며, 이 특허 문헌은 그 전체 내용이 본 명세서에서 참조로서 인용된다. 표면을 사전 도금하는 것, 및 사전 도금된 표면을 사전 화학적 또는 전기화학적 처리하는 것인 다양한 프로세스들은 대체적으로 변화되지 않지만, 장치 형태 및 흐름 패턴 (예를 들어서, 회전형 디스크보다 흐름 채널을 사용할 수 있음) 은 상이할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 흐름 통과 셀은 라인 내 모니터링 단순성을 위해서 또는 테스트 조 유체 체적 요구 사항들을 낮추기 위해서 상술한 RDE 기반 설계보다 유리할 수 있다. 본 기술 분야의 당업자에게는 자명한 바와 같이, 무침가제 도금 용액, 촉진제 용액, 린싱 용액, 에칭 용액 및 표준 용액의 모든 필요한 부수적인 하드웨어 및 피드 공급 라우팅 (feed supply routing) 은 흐름 통과 셀에서 상술한 프로세스들이 적절하게 수행될 수 있게 하는데 요구되는 바와 같이 부가될 것이다.

[0161] 몇몇 경우들에서, 전기화학적 셀은 미국 캘리포니아 프레몬트 소재의 Lam Research Corporation로부터 입수가능한 Sabre™ 시스템과 같은 전기도금 플랫폼에 통합될 수 있다.

[0162] 도 3은 본 명세서에서 기술된 기법들을 구현하는데 사용될 수 있는 다중-툴 반도체 프로세싱 장치의 실례를 나타낸다. 전착 (electrodeposition) 장치 (900) 는 3 개의 개별 전기 도금 모듈 (902, 904, 906) 을 포함할 수 있다. 전착 (electrodeposition) 장치 (900) 는 용액 분석 모듈 (916) 을 또한 포함할 수 있다. 전착 장치 (900) 는 다양한 프로세스 동작들을 위해서 구성된 2 개의 다른 별도의 모듈들 (912 및 914) 을 더 포함할 수 있다. 예를 들어서, 몇몇 실시예들에서, 모듈들 (912 및 914) 중 하나 이상은 SRD (spin rinse drying) 모듈일 수 있다. 다른 실시예들에서, 모듈들 (912 및 914) 중 하나 이상은 PEM (post-electrofil module) 일 수 있으며, 이 경우 각 모듈은 기판들이 전기 도금 모듈 (902, 904 및 906) 중 하나에 의해서 처리된 후에 기판들에 대해서 에지 베벨 제거, 배면 에칭 및 산성 에칭과 같은 처리를 수행하도록 구성될 수 있다.

[0163] 전착 장치 (900) 는 중앙 전착 챔버 (924) 를 포함한다. 이 중앙 전착 챔버 (924) 는 전기 도금 모듈들 (902, 904, 및 906) 내에서 전기 도금 용액으로서 사용되는 약액을 유지하는 챔버이다. 전착 장치 (900) 는 전기 도금 용액용 첨가제를 저장 및 전달할 수 있는 도징 시스템 (dosing system) (926) 을 더 포함할 수 있다. 화학 회석 모듈 (922) 이 에칭제로서 사용될 화학제들을 저장 및 혼합할 수 있다. 여과 및 펌핑부 (928) 는 중앙 전착 챔버 (924) 용의 전기 도금 용액을 여과하고 이를 전기 도금 모듈들로 펌핑할 수 있다.

[0164] 시스템 제어기 (930) 는 전착 장치 (900) 를 동작시키는데 요구되는 전자적 제어 및 인터페이스 제어를 제공한다. 이 시스템 제어기 (930) 는 이하에서 더 기술된다.

[0165] 몇몇 실시예들에서, 시스템 제어기 (930) 와 연계된 사용자 인터페이스가 존재할 수 있다. 사용자 인터페이스는 디스플레이 스크린, 장치 및/또는 프로세스 상태의 그래픽 소프트웨어 디스플레이, 포인팅 장치, 키보드, 터치 스크린, 마이크로폰 등과 같은 사용자 입력 장치를 포함할 수 있다.

[0166] 이 프로세스를 모니터링하기 위한 신호가 다양한 프로세스 툴 센서로부터 시스템 제어기 (930) 의 아날로그 및/또는 디지털 입력 접속부들에 의해서 제공될 수 있다. 프로세스를 제어하기 위한 신호는 프로세스 툴의 아날로그 출력 접속부 및 디지털 출력 접속부 상에 출력될 수 있다. 이러한 프로세스 툴 센서들의 비한정적 실례들은 매스 플로우 제어기, (마노미터와 같은) 압력 센서, 씨모커플, 광학적 위치 센서, 등을 포함할 수 있다. 적절하

게 프로그램된 피드백 알고리즘 및 제어 알고리즘이 이러한 센서들로부터의 데이터와 함께 사용되어서 프로세스 조건들을 유지할 수 있다.

[0167] 다중-툴 장치의 일 실시예에서, 인스트럭션들은 기관을 웨이퍼 홀더 내로 삽입하고, 기관을 틸팅 (tilting) 하며, 침지 동안에 기관을 바이어싱하고, 기관 상에 구리 함유 구조물을 전착하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 인스트럭션들은 용액을 전기도금 셀 또는 중앙 전착 챔버 (924) 로부터 용액 분석 모듈 (916) 로 전달하고, 지정된 전류 제어된 파형을 인가하고, 전위 출력을 측정 및 기록하고, 린스 용액을 전극에 도포하고, 에칭 동작을 수행하여서 동작 전극을 복구시키고, 농축된 촉진제 용액을 용액 분석 모듈에 전달하여서 동작 전극 표면을 촉진제로 포화시키고, 이전의 실험의 전위 출력에 기초하여서 제어된 전위를 동작 전극에 인가하고, 전류 밀도 출력을 측정 및 기록하고, 특정 조가 리세스된 피처를 만족할만하게 촉진할 수 있는지의 여부를 예측하게 전위 출력 및 전류 밀도 출력을 분석하고, 조가 적합하지 않은 경우에 도금 장치를 정지시키고, 상술된 전위 출력 및 전류 밀도 출력에 기초하여서 (그리고, 또한 선택적으로, 본 명세서에서 언급된 통상적인 계측 방법들과 같은, 특정 조 성분들의 특정 농도 레벨들을 분석하는 테스트들과 같은 다른 계측 결과들에 기초하여서) 도금 용액의 조성을 자동으로 조절하도록 첨가제 제어 메카니즘에게 지시하기 하기 위한 인스트럭션들을 더 포함할 수 있다.

[0168] 핸드-오프 툴 (940) 이 카세트 (942) 또는 카세트 (944) 와 같은 기관 카세트로부터 기관을 선택한다. 카세트 (942) 또는 카세트 (944) 는 FOUN (front opening unified pod) 일 수 있다. FOUN는 제어 환경에서 기관을 안전하면서 안정되게 유지하고 적합한 로딩 포트 및 로봇 핸드링 시스템이 구비된 툴들에 의해서 프로세싱 또는 측정되기 위해서 기관이 분리 이동되게 하도록 설계된 인클로저 (enclosure) 이다. 핸드-오프 툴 (940) 은 진공 흡착 또는 몇몇 다른 흡착 메카니즘을 사용하여서 기관을 유지할 수 있다.

[0169] 핸드 오프 툴 (940) 은 웨이퍼 핸들링 스테이션 (932), 카세트 (942 또는 944), 트랜스퍼 스테이션 (950) 또는 정렬기 (948) 와 인터페이싱할 수 있다. 트랜스퍼 스테이션 (950) 으로부터, 핸드 오프 툴 (946) 은 기관에 대한 액세스를 얻을 수 있다. 트랜스퍼 스테이션 (950) 은 핸드 오프 툴 (940, 946) 이 정렬기 (948) 를 통과하지 않고 기관을 그로 전달하거나 그로부터 전달받는 위치 또는 슬롯일 수 있다. 그러나, 몇몇 실시예들에서, 전기도금 모듈로의 정확한 전달을 위해서 기관이 핸드 오프 툴 (946) 상에서 적절하게 정렬되도록 하기 위해서, 핸드 오프 툴 (946) 은 기관을 정렬기 (948) 에 정렬시킬 수 있다. 핸드 오프 툴 (946) 은 또한 기관을 전기도금 모듈들 (902,904,906) 중 하나 또는 다양한 프로세스 동작들을 위해서 구성된 별도의 모듈들 (912 및 914) 중 하나로 전달할 수 있다.

[0170] 순차적 도금 동작, 린스 동작, 건조 동작 및 PEM 프로세스 동작 (예를 들어서, 스트리핑) 에 걸쳐서 기관을 효율적으로 순환시키도록 구성된 장치가 제조 환경에서 사용되기 위해서 구현되도록 사용될 수 있다. 이를 달성하기 위해서, 모듈 (912) 이 스핀 린스 건조기 및 에지 베벨 제거 챔버로서 구성될 수 있다. 이러한 모듈 (912) 를 사용하면, 기관은 오직 구리 도금 동작과 EBR 동작을 위해서 전기도금 모듈 (904) 과 모듈 (912) 간에서 전송되지만 한번 된다. 마찬가지로, 모듈 (916) 이 스트리핑 모듈/제거 셀인 경우에, 스테이션들 간의 기관 전달은 상대적으로 효율적이며 간단하다.

[0171] 도 4는 적합한 계측 툴과 함께 사용될 수 있는 다중-툴 장치의 다른 실행을 도시한다. 이 실시예에서, 전착 장치 (1000) 는 다수의 전기도금 셀 (1007) 로 구성된 세트를 포함하며, 각 전기도금 셀은 전기도금 조 (bath) 를 포함하며, 이 세트는 쌍 구성을 갖거나 다수의 듀엣 (duet) 구성을 갖는다. 전기도금 동작 그 자체 이외에, 전착 장치 (1000) 는 예를 들어서 스핀 린싱, 스핀 건조, 금속 및 실리콘 습식 에칭, 무전해 증착, 전해질 폴리싱 (electropolishing), 사전 웨팅 (pre-wetting), 사전 화학 처리, 환원, 어닐링, 포토레지스트 탈피 등과 같은 다양한 다른 전기도금과 연관된 프로세스 및 하위 프로세스들을 수행할 수 있다. 전착 장치 (1000) 는 도 4에서 위에서 아래로 본 개략적 평면도로 도시되어 있으며 오직 하나의 레벨 또는 "플루어 (floor)" 가 이 도면에서 드러나 있지만 Lam Research SabreTM 3D 툴과 같은 장치는 각각이 잠재적으로는 서로 동일하거나 상이한 타입의 프로세싱 스테이션을 갖는, 서로 상하로 적층된 2 개 이상의 레벨들을 가질 수 있음을 본 기술 분야의 당업자는 용이하게 이해할 것이다.

[0172] 다시 한번 도 4를 참조하면, 전기도금 처리될 기관 (1006) 이 일반적으로 프론트 엔드 로딩 FOUN (1001) 를 통해서 전착 장치 (1000) 로 공급되고 본 실행에서는 FOUN로부터 프론트 엔드 로봇 (1002) 을 통해서 전착 장치 (1000) 의 주 기관 프로세싱 구역으로 이동되며, 이 로봇 (1002) 은 접근 가능한 스테이션들 중 하나의 스테이션에서 다른 스테이션으로 다차원으로 (in multiple dimensions) 스핀들 (1003) 에 의해서 구동되는 기관 (1006) 을 후퇴 및 이동시킬 수 있으며, 본 실행에서는 2 개의 프론트 엔드 액세스 가능한 스테이션들 (1004)

및 또한 2 개의 프론트 엔드 액세스 가능한 스테이션들 (1008) 이 도시되어 있다. 이 프론트 엔드 액세스 가능한 스테이션들 (1004, 1008) 은 예를 들어서 전 처리 스테이션들 및 SRD (spin rinse drying) 스테이션들을 포함할 수 있다. 이 프론트 엔드 액세스 가능한 스테이션들 (1004, 1008) 은 또한 본 명세서에서 기술된 바와 같은 제거 스테이션들일 수도 있다.

[0173] 프론트 엔드 로봇 (1002) 의 측 간 측 방향 이동은 로봇 트랙 (1002a) 을 사용하여서 달성될 수 있다. 기관 각각 (606) 은 모터 (미도시) 에 연결된 스핀들 (1003) 에 의해서 구동되는 컵/콘 어셈블리 (미도시) 에 의해서 유지되며, 모터는 실장 브라켓 (1009) 에 부착될 수 있다. 또한, 본 실례에서는, 총 8 개의 전기도금 셀들 (1007) 에 대해서 4 개의 쌍형 또는 듀엣형 전기도금 셀 세트 (1007) 로 구성되게 도시되었다. 전기도금 셀들 (1007) 은 (다른 가능한 재료들 중에서도) 구리 함유 구조물용 구리 및 솔더 구조물용 솔더 재료를 전기도금하기 위해서 사용될 수 있다. 시스템 제어기 (미도시) 는 전착 장치 (1000) 에 연결되어서 전착 장치 (1000) 의 특성들 모두 또는 일부를 제어할 수 있다. 이 시스템 제어기는 전술한 바와 같은 프로세스에 따라서 인스트럭션들을 실행하도록 프로그래밍되거나 이와 달리 구성될 수 있다.

[0174] 시스템 제어기

[0175] 몇몇 실시예들에서, 시스템 제어기 (하나 이상의 물리적 제어기 또는 논리적 제어기를 포함할 수 있음) 는 프로세스 툴의 동작들 모두 또는 몇몇을 제어한다. 시스템 제어기는 통상적으로 하나 이상의 메모리 디바이스 및 하나 이상의 프로세서를 포함한다. 이 프로세서는 CPU, 컴퓨터, 아날로그 및/또는 디지털 입출력 접속부, 스텝 퍼 모터 제어기 보드 및 다른 유사한 컴포넌트들을 포함한다. 적합한 제어 동작들을 구현하기 위한 인스트럭션들이 프로세서 상에서 실행될 수 있다. 이러한 인스트럭션들은 시스템 제어기와 연관된 메모리 디바이스 상에 저장되거나 네트워크 상에서 제공될 수 있다. 특정 실시예들에서, 시스템 제어기는 시스템 제어 소프트웨어를 실행한다.

[0176] 시스템 제어 소프트웨어는 프로세스 툴에 의해서 수행되는 특정 프로세스의 타이밍, 전해질 성분 믹싱, 유입구 압력, 전기화학적 셀 압력, 전기화학적 셀 온도, 전극 온도, 동작 전극 및 임의의 다른 전극에 인가되는 전류 및 전압, 전극 위치, 전극 침지 속도, 실험 결과 분석, 및 다른 파라미터들을 제어하기 위한 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어는 임의의 적합한 방식으로 구성될 수 있다. 예를 들어서, 다양한 프로세스 툴에 의한 공정을 수행하는데 필요한 프로세스 툴 컴포넌트들의 동작을 제어하도록 다양한 프로세스 툴 컴포넌트 서브루틴 또는 제어 객체가 기록될 수 있다. 시스템 제어 소프트웨어는 임의의 적합한 컴퓨터 판독 가능한 프로그래밍 언어로 코딩될 수 있다.

[0177] 몇몇 실시예들에서, 시스템 제어 소프트웨어는 상술한 바와 같은 다양한 파라미터를 제어하기 위한 인스트럭션들을 시퀀싱하는 IOC (input/output control) 를 포함한다. 예를 들어서, 도금 조 분석 프로세스의 각 페이즈는 시스템 제어기 에 의해서 실행되도록 하나 이상의 인스트럭션들을 포함할 수 있다. 침지 프로세스 페이즈 (immersion process phase) 에 대한 프로세스 조건들을 설정하기 위한 인스트럭션들이 대응하는 침지 레시피 페이즈 내에 포함될 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 도금 조 분석 레시피 페이즈들은 도금 조 분석 프로세스 페이즈에 대한 모든 인스트럭션들이 이 프로세스 페이즈와 동시에 실행되도록 순차적으로 구성될 수 있다.

[0178] 몇몇 경우들에서, 제어기들은 다음과 같은 기능들 중 하나 이상을 제어할 수 있다: 전극 침지, 탱크들 간의 유체 전달, 실험 결과 분석 등. 전극 침지는 예를 들어서 전극 리프트 (lift) 어셈블리, 전극 틸트 (tilt) 어셈블리 및/또는 전극 회전 어셈블리를 목표된 바와 같이 이동되게 향하게 함으로써 제어될 수 있다. 제어기는 특정 밸브들이 개방 또는 폐쇄되게 하고 특정 펌프들이 턴 온 및 턴 오프되게 지시함으로써 탱크들 간의 유체 전달을 제어할 수 있다. 제어기는 제 1 실험 및 제 2 실험에 의해서 수행된 데이터에 대해서 상술한 기법들 (또는 유사한 기법들) 을 적용함으로써 실험 결과 분석을 실행할 수 있다. 또한, 제어기는 제 1 실험의 출력에 기초하여서 제 2 실험 동안에 인가되는 전위를 제어할 수 있다. 제어기는 또한 실험 결과들을 보고하도록 구성될 수 있다. 이러한 보고는 오퍼레이터에게 알람 (alarm) 을 통지하는 것, 또는 전기도금 장치 내에서의 생성을 중지 또는 저속화하는 것을 포함할 수 있다. 몇몇 경우들에서, 제어기는 본 명세서에서 기술된 실험들의 출력 및 선택적으로 도금 조 내의 개별 성분들의 농도를 테스트 결과들과 같은 다른 계측 결과들에 기초하여서 (예를 들어서, 도장 시스템과 함께) 도금 조 화학물질의 자동 조절을 제공하도록 프로그래밍/구성될 수 있다. 다양한 경우들에서, 제어기는 전해질 용액의 도금 특성을 개선하기 위해서 상기 보고 동작/조절 동작을 제공할 수 있다. 제어기들은 (예를 들어서, 전류, 전류 밀도, 전위, 압력 등이 특정 임계치에 도달한 때의) 센서 출력, 동작의 타이밍 (예를 들어서, 프로세스의 특정 시간에서의 밸브 개방) 또는 사용자로부터 수신된 인스트럭션들에 기초하여서 이러한 측면들을 제어할 수 있다.

- [0179] 본 명세서에서 기술한 다양한 하드웨어 실시예 및/또는 방법 실시예는 예를 들어서 반도체 디바이스, 디스플레이, LED, 광전 패널 등의 제조 또는 가공을 위한 리소그래피 패터닝 툴 또는 프로세스와 함께 사용될 수 있다. 통상적으로, 이러한 툴 또는 프로세스는 반드시 그러한 것은 아니지만 공통 제조 시설 내에서 함께 사용 또는 수행될 수 있다.
- [0180] 막 리소그래피 패터닝은 통상적으로 각각 다수의 가능한 툴을 사용하여서 실현되는 다음의 단계들 중 몇몇 또는 모두를 포함하며, 이 단계들은 (1) 스핀 온 또는 스프레이 온 툴을 사용하여서, 그 상에 형성된 실리콘 질화물 막을 갖는 기판과 같은 작업 피스 상에 포토레지스트를 도포하는 단계, (2) 고온 플레이트 또는 퍼니스 또는 다른 적합한 경화 툴을 사용하여서 포토레지스트를 경화하는 단계, (3) 웨이퍼 스텝퍼와 같은 툴을 사용하여서 포토레지스트를 가시광선 또는 자외선 또는 x 선 광에 노광시키는 단계, (4) 습식 벤치 (wet bench) 또는 스프레이 현상기와 같은 툴을 사용하여서 레지스트를 선택적으로 제거하여서 이를 패터닝하도록 상기 포토레지스트를 현상하는 단계, (5) 건조 또는 플라즈마-지원형 에칭 툴을 사용하여서 아래에 놓인 막 또는 작업 피스에 레지스터 패턴을 전사하는 단계, 및 (6) RF 또는 마이크로웨이브 플라즈마 레지스트 스트립퍼 (stripper) 와 같은 툴을 사용하여서 포토레지스트를 제거하는 단계를 포함할 수 있다. 몇몇 실시예들에서, 애시가능한 (ashable) 하드 마스크 층 (예를 들어, 비정질 탄소 층) 및 다른 적합한 하드 마스크 (예를 들어, 반사방지 층) 가 포토레지스트를 도포하기 이전에 증착될 수도 있다.
- [0181] 본 명세서에서 기술된 구성들 및/또는 방식들은 본질상 예시적이며 다수의 변경들이 가능하므로 이러한 특정 실시예들 또는 실례들은 한정적으로 해석되지 말아야 한다. 본 명세서에서 기술된 특정 루틴 또는 방법은 하나 이상의 임의의 수의 프로세싱 전략들을 나타낼 수 있다. 이로써, 예시된 다양한 동작들은 예시된 순서로, 다른 시퀀스들로, 병렬로 수행되거나 몇몇 경우에는 생략될 수 있다. 마찬가지로, 상술한 프로세스들의 순서도 변할 수 있다.
- [0182] 본 개시의 주제 대상은 본 명세서에서 개시된 다양한 프로세스들, 시스템들 및 구성들, 다른 특징부들, 기능들, 동작들, 및/또는 특성들 및 이들의 모든 및 임의의 균등 사항들의 모든 신규하고 비자명한 조합들 및 하위조합들을 포함한다.
- [0183] **실험**
- [0184] 실험 결과들은 본 개시된 기법들이 조가 TSV 피처를 충전할 수 있는 능력을 정확하게 예측하는데 사용될 수 있음을 보였다. 실험들은 4 개의 상이한 조들, 즉 다양한 알려진 불합격 모드들에 따른 불완전한 충진을 생성하는 것으로 알려진 3 개의 조들 및 완전하고 만족스러운 충진을 생성하는 것으로 알려진 1 개의 조를 테스트하였다. 불합격 모드들은 알려진 분해 생성물들에 대한 통상적인 측정 방법들에 의해서는 검출될 수 없는 불합격 타입들을 표현하도록 선정되었다.
- [0185] 불합격 조 1 (failed bath 1) 은 충전 프로세스의 끝 부분 근처에서 피처의 충전의 소실 (loss) 로 인해서 불합격하였다. 이러한 불합격을 초래하는 일 메카니즘은 조 내의 충전제를 비활성화시키는 물질이 존재하여서 금속이 피처를 완전하게 충전하기 이전에 피처 내의 전류가 떨어지게 하는 것이다. 불합격 조 2 (failed bath 2) 를 성공적이지 못하게 하는 정확한 메카니즘은 모른다. 불합격 조 3 (failed bath 3) 은 수소 퍼옥사이드의 미량 레벨들 (약 1 ppm보다 작음) 의 존재로 인해서 실패했다. 도 8a 내지 도 8d는 각기 불합격 조 1 내지 3 및 합격 조 4에서 도금된 TSV 피처들을 도시한다.
- [0186] 제 1 실험 및 제 2 실험은 1 리터의 테스트 용액의 온도 조절, 탈가스화 및 순환을 가능하게 한 벤치탑 장치를 사용하여서 수행되었다. 각 경우에, 카운터 전극은 양이온성 멤브레인 (DuPont으로부터의 NAIFON® 멤브레인) 에 의해서 테스트 용액으로부터 분리되었으며 구리 셀라이트 및 액시드의 무침가제 용액 내에 침지되었다. 각 실험은 대략 1 시간 동안 실행되었다.
- [0187] 제 1 실험은 각 테스트 용액에 대해서 다수회 수행되었다. 이 실험은 약 1 mol/L CuSO₄, 약 0.6 mol/L H₂SO₄, 및 약 50 ppm HCl 의 무침가제 용액에서 약 23 °C에서 약 1 분 6 초 동안에 구리로 사전 도금된 5 mm 직경 백금 RDE를 사용하였다. RDE는 약 20 RPM 회전 레이트로서 회전하였다. 다른 도금 조건들 (일정한 1.25 mA/cm² 인 과형을 포함함) 이, Moses Lake, WA 소재의 MLI Industries 사에 의해서 제공되는 성공적인 HSL 도금 조를 사용하여서 완전한 피처 충진을 달성하도록 알려진 통상적인 기판 도금 프로세스에서 이러한 도금 조건들을 시뮬레이션하기 위해서 선정되었다.
- [0188] 도 5는 4 개의 테스트 조들 각각에 대한 제 1 실험으로부터의 결과들 (전위 (V) 대 시간 (s)) 을 나타낸다. 라

인 (201) 은 불합격 조 1에 대응하고, 라인 (202) 은 불합격 조 2에 대응하고, 라인 (203) 은 불합격 조 3에 대응하고, 라인 (204) 은 합격 조 4에 대응한다. 3 개의 불합격 조들 각각은 통상적인 방법들에을 통해서 검출불가능한 실패 타입들을 낳도록 설계되었다.

[0189] 제 2 실험이 각 테스트 용액에 대해서 다수회 수행되었으며, 2 개의 상이한 크기의 RDE들이 테스트되었다. 제 1 RDE는 약 5 mm 직경을 가지며, 제 2 RDE는 약 0.433 mm 직경을 갖는다. 각 전극은 제 1 실험에서 전극을 사전 도금하기 위해서 사용된 조건과 유사하지만 도금에서 통상적으로 사용되는 촉진제의 약 100 배의 농도를 부가하여서 된 용액에서 사전 도금되었다. 이 사전 도금 절차는 촉진제로 최고로 포함된 RDE들을 생성하였다. 각 RDE는 매스 이송 차들을 평가하고 복제 측정치들을 제공하도록 0 내지 2500 RPM에서 테스트되었다.

[0190] 제 2 실험은 포테시오스태트 모드 (potentiostatic mode) 에서 수행되었다. 인가된 전위는 각 특정 용액에 대해서, 제 1 실험의 최종 10 분에 걸쳐서 인가된 전위의 평균에 기초하여서 선택되었다. 다른 도금 조건들은 상술한 바와 같이 전극 표면적 및 회전 레이트를 제외하면 제 1 실험에서 사용된 조건들과 균등하였다.

[0191] 도 6 및 도 7은 제 2 실험들에 대한 결과들 (전류 밀도 (mA/cm^2) 대 시간 (s)) 을 나타낸다. 도 6은 0 RPM에서 5 mm 전극에 대한 결과들에 대한 것이며, 도 7은 2500 RPM에서 0.433 mm 전극에 대한 결과들에 대한 것이다. 간략성을 위해서, 오직 2 개의 경우들 (이들은 매스 이송 경우들의 양 극단에 대한 것임) 이 도시되었다. 각 도면에서, 라인 (301) 은 불합격 조 1에 대응하고, 라인 (302) 은 불합격 조 2에 대응하고, 라인 (303) 은 불합격 조 3에 대응하고, 라인 (304) 은 합격 조 4에 대응한다. 제 2 실험의 전류 밀도 결과들은 불합격 조들에 대한 전류 밀도는 합격 조의 전류 밀도보다 낮았음을 (덜 음이 됨 (less negative)) 나타낸다. 높은 대류 조건들이 사용되면 (즉, 2500 RPM 경우임), 상이한 용액들 모두에 대한 전류 밀도들은 대략 동일한 값을 향하는 경향을 보인다. 높은 RPM에서 후속 시점들에서 이러한 데이터의 명백한 수렴은 촉진제 중지 메카니즘이 통상적으로 촉진제-비활성화시키는 화합물의 존재에 기여하였고 이는 충진이 완료되고 피처를 과잉 충전하기 시작한 후에 피처들 내를 충전하는 것을 억제 또는 중지시켰음을 나타낸다. 이러한 촉진제-비활성화시키는 화합물들은 평탄화제로서 기능적으로 지칭되며 이들은 통상적으로 확산 제약형이다.

[0192] 결과적인 데이터는, 테스트된 도금 시스템에 대한 적합한 임계 결과들을 경험적으로 결정하고 나아가 상술한 기법들이 조가 적합한 피처 충진을 생성하는데 성공적일지의 여부를 정확하게 예측할 수 있는 능력을 평가하기 위해서, 위에서 제공된 기법들에 대해서 사용되었다.

[0193] 아래의 표 1 내지 표 3은 4 개의 테스트 용액들 각각에 대해서, 각기 기법 1 내지 기법 3으로부터의 결과들에 관한 것이다. 각 표는 사용된 특정 RDE 전극 및 이 RDE 전극의 회전하는 RPM을 표시한다. 또한, 테이블들은 각 경우에 대해서 선택된 임계값들 및 어느 포인트에서 (예를 들어서, 어느 시간에 또는 어느 전류 밀도에서) 측정치들이 취해졌는지의 포인트들을 표시한다. 각 조 행 (column) 에서 관련된 수치들은 사용되는 기법의 출력에 대응한다. 예를 들어서, 표 1 (기법 1) 에 대해서, 불합격 조 1 행은 시간 행에서 표시된 시간에서 불합격 조 1에 대한 제 2 실험의 출력 (전류 밀도) 의 절대치로서 계산된다. 마찬가지로, 표 2 (기법 2) 에 대해서, 불합격 조 1 행은 불합격 조 1에 대한 제 2 실험의 출력의 절대 값이 CD_{th} 행에서 관련된 바와 같은 지정된 전류 밀도 임계치와 만나는 시간으로서 계산된다. 표 3 (기법 3) 에 대해서, 불합격 조 1 행은 시간 t_1 내지 t_2 에 걸쳐서 평가된, 제 2 실험의 출력의 정적분 (definite integral) 의 절대 값으로서 계산된다. 표 1 내지 표 3에서, 해당 기법을 "합격"한 용액들 (즉, 그 용액들에 대해서는 해당 기업이 도금 조가 성공적일 것이라고 예측한 용액들) 은 회색으로 강조된 박스들 내에서 포함된다. 이러한 강조는 명료성을 해서 포함되었지만, 각 조에 대해서 열거된 값들을 특정 경우들에 대한 임계 조건들과 비교함으로써 동일한 정보가 수집될 수 있다. 아래에서, 표 1은 기법 1에 대한 것이며, 표 2는 기법 2에 대한 것이며, 표 3은 기법 3에 대한 것이다:

표 1

전극 직경 (mm)	RPM	시간 (s)	CD_{th} (mA/cm^2)	불합격 조 1	불합격 조 2	불합격 조 3	합격조 4
5	0	300	65	7.689	56.247	38.418	70.259
5	2500	600	45	9.093	42.332	24.071	46.949
0.433	0	60	250	29.439	210.038	134.409	256.122
0.433	2500	360	140	26.617	130.396	105.488	157.358

[0194]

표 2

전극 직경 (mm)	RPM	CD _{th} (mA/cm ²)	t _{th} (s)	불합격 조 1 (s)	불합격 조 2 (s)	불합격 조 3 (s)	합격조 4 (s)
5	0	63	360	2.141	2.171	2.141	600+
5	2500	50	360	3.371	320.671	3.171	535.171
0.433	0	190	240	2.611	4.111	3.111	265.611
0.433	2500	140	360	4.611	2.081	129.611	403.111

[0195]

표 3

전극 직경 (mm)	RPM	시간 (t ₁ - t ₂) (s)	C _{th} (전하 / cm ²)	불합격 조 1 (전하 / cm ²)	불합격 조 2 (전하 / cm ²)	불합격 조 3 (전하 / cm ²)	합격조 4 (전하 / cm ²)
5	0	30 - 240	140	24.399	112.677	80.086	145.289
5	2500	30 - 240	140	27.213	113.252	73.357	143.29

[0196]

0.433	0	30 - 240	450	54.289	439.075	259.812	475.3
0.433	2500	30 - 240	450	60.413	389.661	276.986	530.765

[0197]

[0198]

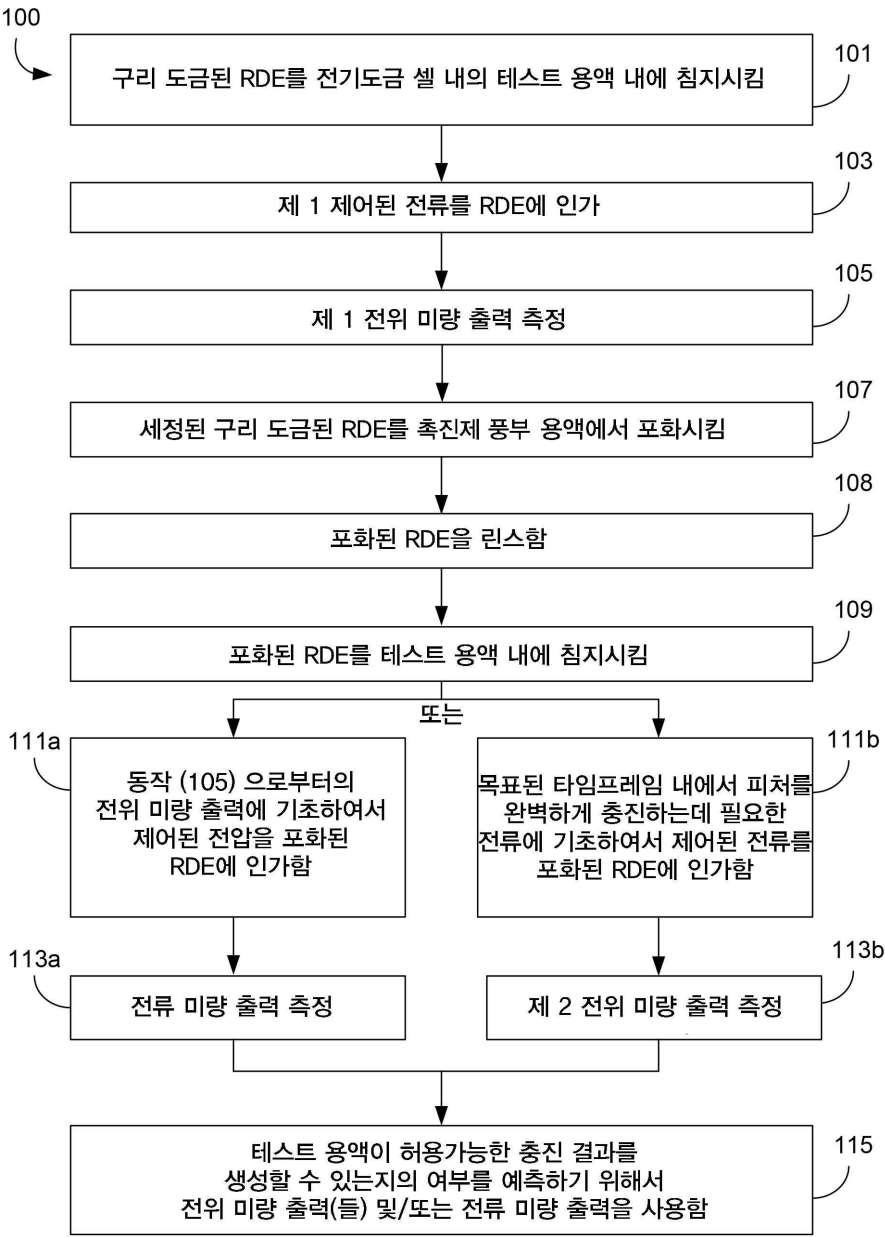
표 1 내지 표 3에서의 결과들은 개시된 기법들이 특정 조가 만족할만한 충전 결과를 생성할 수 있는 능력을 정확하게 예측하는데 사용될 수 있음을 나타낸다. 각 경우에 있어서, 임계치들은 불합격할 조들과 성공할 조들을 신뢰할만하게 서로 구별하게 선정될 수 있다.

[0199]

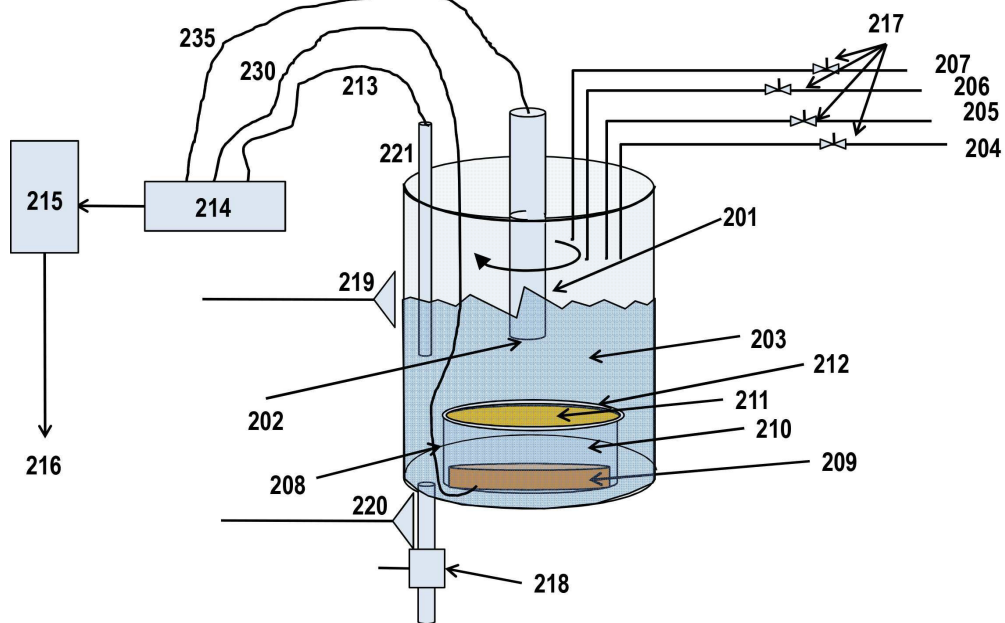
도 8a 내지 도 8d는 도 2a 내지 도 4 및 표 1 내지 표 3에서 평가된 조들에서 도금된 10 × 100 μm 의 단면 이미지들을 나타낸다. 구체적으로, 도 8a는 불합격 조 1에서 도금된 피처를 나타내며, 도 8b는 불합격 조 2에서 도금된 피처를 나타내며, 도 8c는 불합격 조 3에서 도금된 피처를 나타내며, 도 8d는 합격 조 4에서 도금된 피처를 나타낸다. 완벽하게 충전된 피처는 오직 합격 조 4에서 도금된 것이었다.

도면

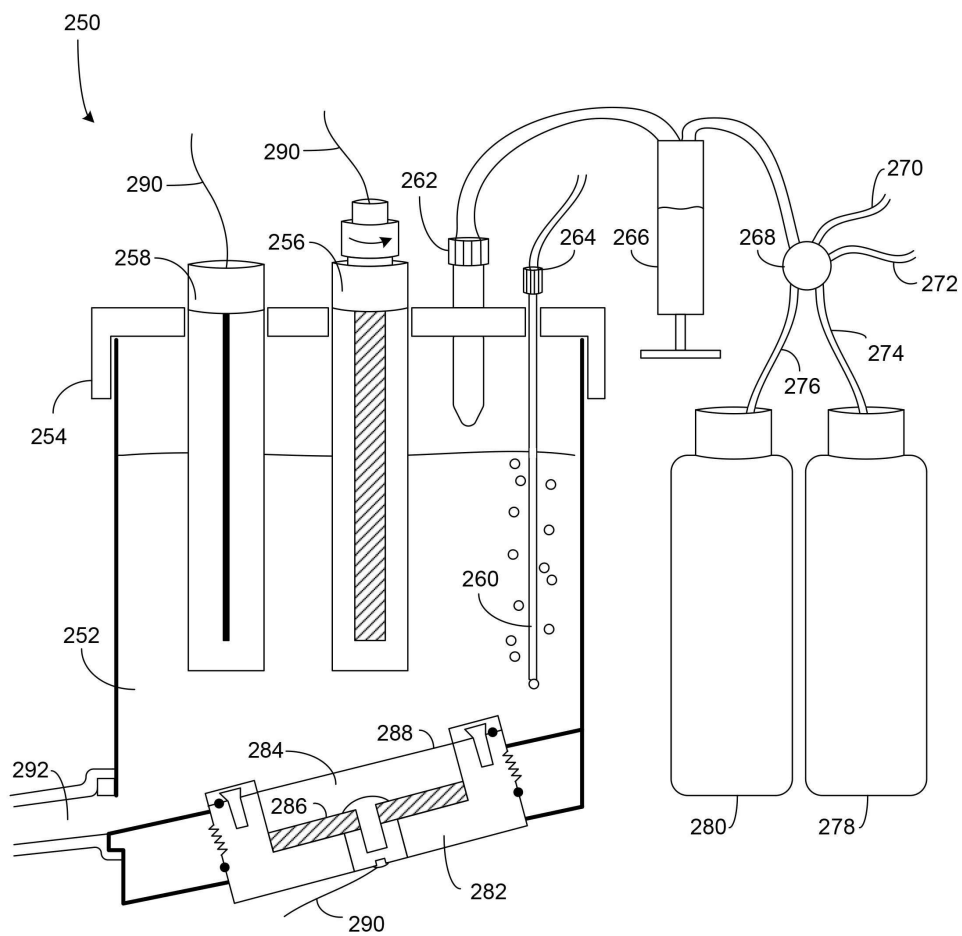
도면1



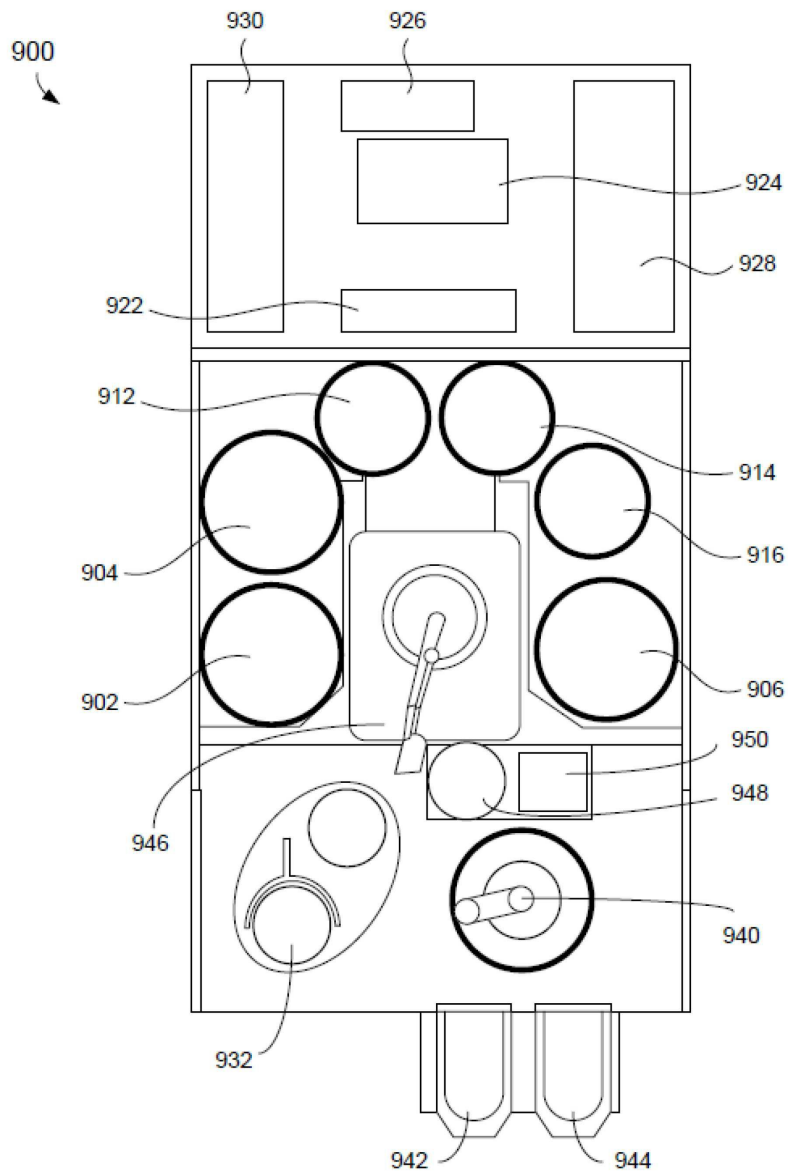
도면2a



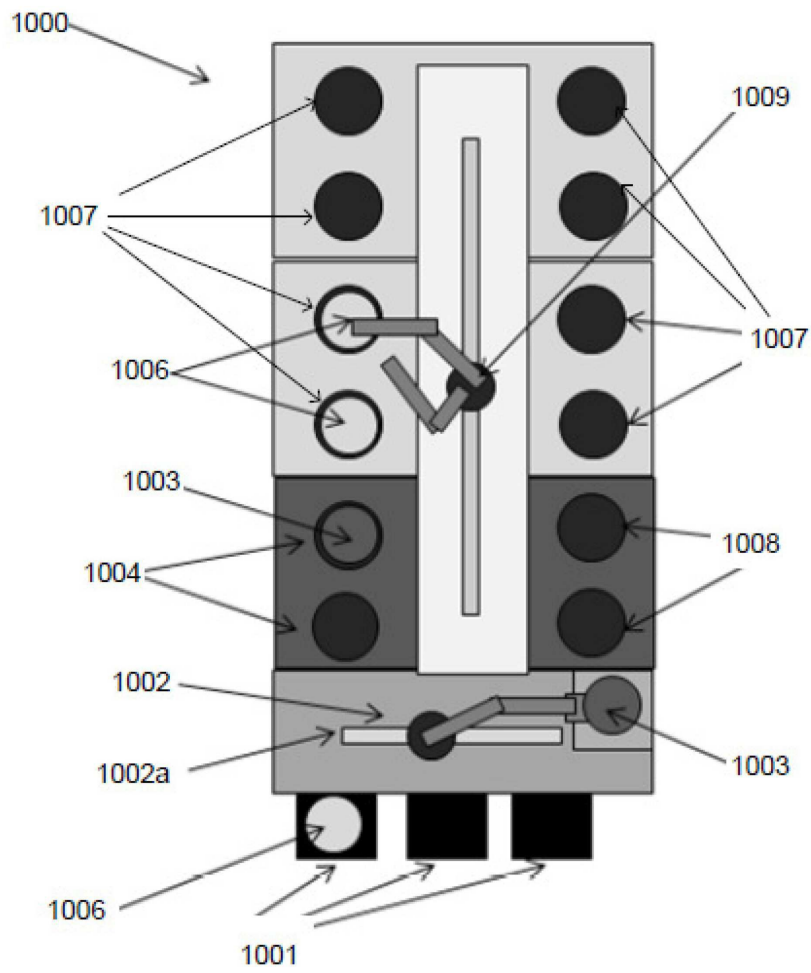
도면2b



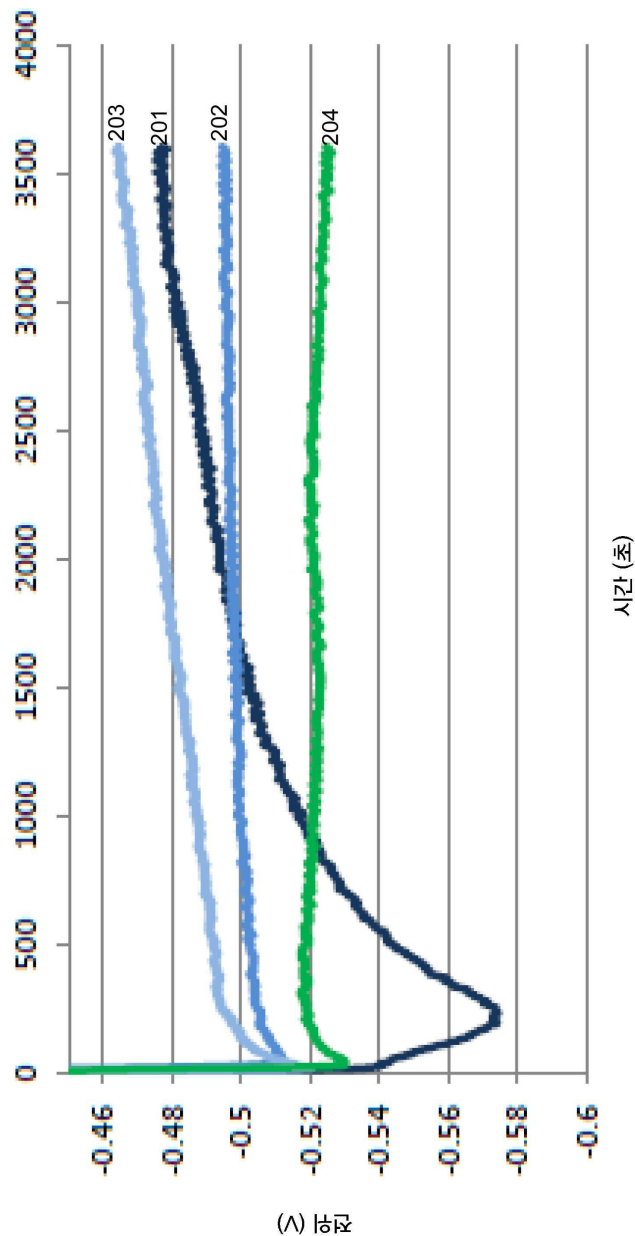
도면3



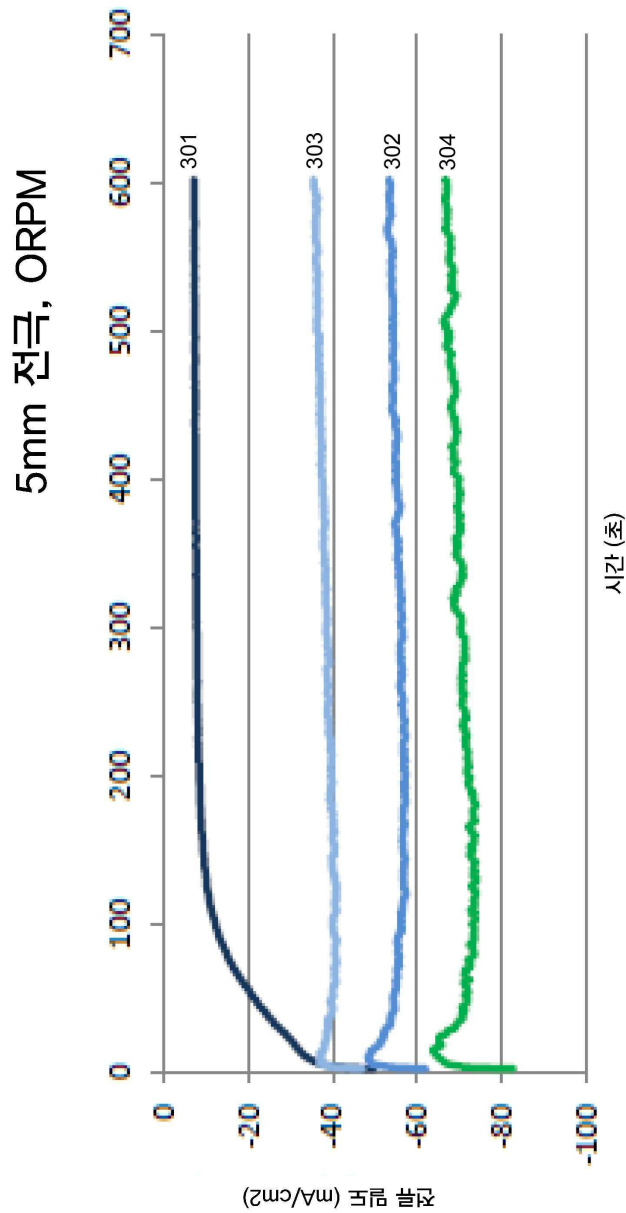
도면4



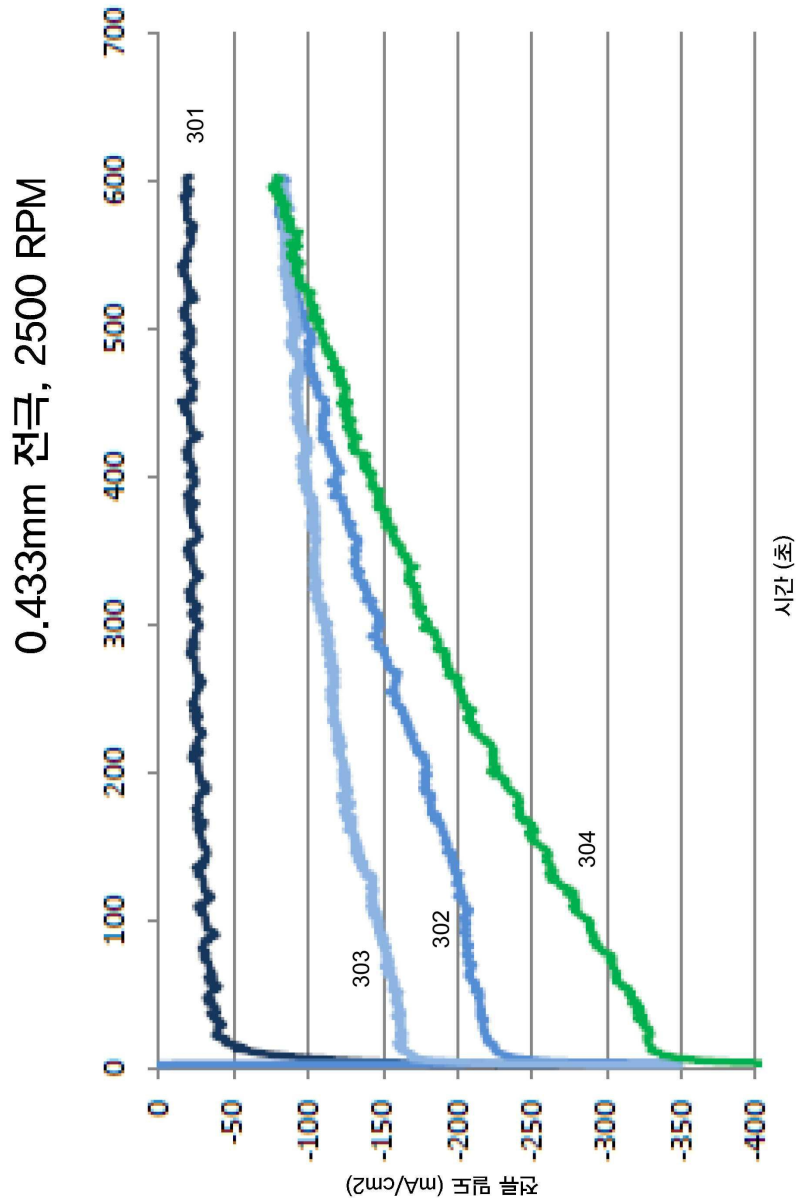
도면5



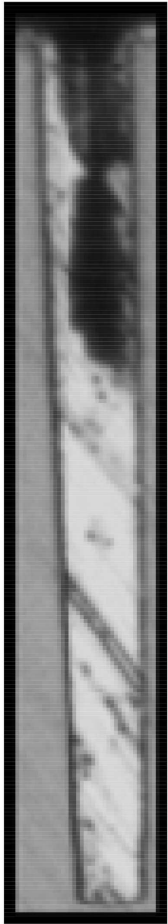
도면6



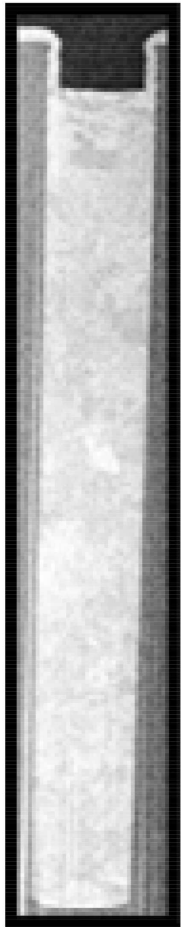
도면7



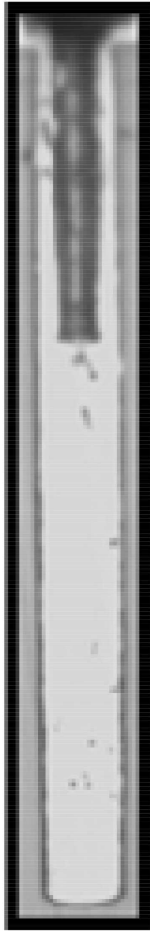
도면8a



도면8b



도면8c



도면8d

