

【發明說明書】

【中文發明名稱】 用以保持鎳電鍍浴中之PH值的設備與方法

【英文發明名稱】 APPARATUSES AND METHODS FOR MAINTAINING PH
IN NICKEL ELECTROPLATING BATHS

【技術領域】

【0001】 本發明關於電鍍系統及方法，特別是，關於電鍍鎳至半導體基板上之電鍍系統及方法。

【先前技術】

【0002】 胺基磺酸鎳浴為用於許多先進鎳電鍍應用(像是不同晶圓級封裝(WLP)應用及低應力膜為要求之不同工程應用)中常見的電解液配方。此等浴通常係由溶解之胺基磺酸鎳鹽、硼酸；且在一些配方中由少量用以改變沉積物表面及應力性質(例如做為膜應力釋放劑及增亮劑之鄰苯甲醯磺醯亞胺)之一或更多電鍍添加物所組成。在一些系統中，添加氯離子以幫忙協助並維持在鎳陽極之適當溶解，特別是當未使用含硫之鎳去極化陽極時。一般來說，此等浴之目標酸度係廣泛地在約3.0至約5.0之pH範圍內，且有時在3.5至4.5之較限縮的範圍內。

【0003】 在典型的鎳電鍍製程流(像是於典型的晶圓級封裝(WLP)應用中所運用之該者)中，係依序於每一胺基磺酸鎳浴中電鍍複數半導體晶圓。由於浴組成方面的偏離可能造成劣等的電鍍、不佳的製程表現，且可能有機會在電鍍鎳層中造成缺陷，因此理想上，每一晶圓係在相對不隨時間變化且在眾多晶圓之電鍍期間恆定的實質上相同製程條件下加以電鍍。然而實務上，在胺基磺酸鎳浴中維持恆定的製程條件可造成顯著的挑戰。

【發明內容】

【0004】 在此揭露的是用以電鍍鎳至半導體基板上之電鍍系統。系統可包含用以在電鍍期間容納電解質溶液之電鍍槽，該電鍍槽包含：用以在電鍍期間固持基板之基板固持器、陰極腔室、用以在電鍍期間固持鎳陽極之陽極腔室，且該系統亦可包含配置成在該電解質溶液於電鍍期間及當該系統不電鍍時的閒置時間內流至該陽極腔室時減少該電解質溶液中的氧濃度之氧移除裝置。在一些實施例中，系統之電鍍槽可更包含介於陽極腔室及陰極腔室之間、在電鍍期間允許離子電流的通過，但抑制電解質溶液的通過之多孔性分隔部。在一些實施例中，多孔性分隔部可能夠維持陽極腔室及陰極腔室之間在氧濃度方面的差異，且在一些實施例中，多孔性分隔部可為實質上不具有離子交換位置之微多孔性膜。

【0005】 在一些實施例中，電解質溶液係在一些或所有當電鍍系統不電鍍時之閒置時間內持續流至陽極腔室。在一些實施例中，氧移除裝置可用以減少在一些或所有閒置時間內流至陽極腔室之電解質溶液中的氧濃度。在一些實施例中，氧移除裝置可用以將在一些或所有閒置時間內流至陽極腔室之電解質溶液中的氧濃度減少至一位準而使得在閒置時間內接觸鎳陽極時，該電解質溶液之pH不明顯增加。在一些實施例中，氧移除裝置係用以將電解質溶液中的氧濃度減少至約1 ppm或更少的位準。在一些實施例中，氧移除裝置係用以將電解質溶液中的氧濃度減少至約0.5 ppm或更少的位準。在一些實施例中，系統係配置成在電鍍鎳至基板上時將電解質溶液曝露至大氣。

【0006】 在一些實施例中，電鍍系統可更包含至陽極腔室之流體入口；出自陽極腔室之流體出口；及耦接至該流體入口及該流體出口、並用以在電鍍鎳至基板上時使電解質溶液流動穿過該陽極腔室的陽極腔室再循環迴圈。在一些

實施例中，電鍍系統可更包含用以容納電解質溶液之位於電鍍槽外部的浴貯槽，該浴貯槽包含流體入口及流體出口，該流體入口及該流體出口耦接至陽極腔室再循環迴圈。在一些實施例中，氧移除裝置包含位於陽極腔室再循環迴圈中、在陽極腔室上游及浴貯槽下游之脫氣器。

【0007】 在一些實施例中，電鍍系統可更包含至陰極腔室之流體入口、出自該陰極腔室之流體出口、及耦接至該陰極腔室之該流體入口及該流體出口且亦耦接至浴貯槽之流體入口及流體出口的陰極腔室再循環迴圈，其中該陰極腔室再循環迴圈係用以在電鍍鍍至基板上時使電解質溶液流動穿過該陰極腔室。在一些實施例中，氧移除裝置可包含位於陽極腔室再循環迴圈中、在陽極腔室上游及浴貯槽下游之脫氣器，且其中該脫氣器不位在陰極腔室再循環迴圈中。在一些實施例中，系統可更包含位於陽極腔室再循環迴圈中、在陽極腔室上游、及氧移除裝置及浴貯槽下游之過濾器，其中該過濾器係用以將顆粒自電解質溶液移除。在一些實施例中，氧移除裝置可包含用以實質上不具有氧之氣體將電解質溶液通氣的裝置。

【0008】 在一些實施例中，電鍍系統可更包含用以量測電解質溶液之pH的pH計。在一些實施例中，電鍍系統可更包含用以響應由pH計輸出之值操作氧移除裝置的邏輯。在一些實施例中，電鍍系統可更包含用以量測電解質溶液中的氧濃度之氧感測器。

【0009】 在一些實施例中，電鍍系統可更包含，用以在基板係固持於基板固持器中的同時對該基板供應電壓偏壓之基板電接點；用以在接觸對電極的同時對該對電極供應電壓偏壓之對電極電接點；用以在供應相對於該對電極電接點之足夠的正電壓偏壓時於電解質溶液中產生自由氫離子的酸產生表面；及用以相對於該對電極電接點對該基板電接點供應足以將鎳離子自該電解質溶液還原並電鍍至該基板之表面上的負電壓偏壓，並相對於該對電極電接點對該酸產

生表面供應足以在該酸產生表面產生自由氫離子以藉此降低該電解質溶液之pH的正電壓偏壓之一或更多電功率單元。在若干如此實施例中，自由氫離子係藉由電解電解質溶液中的水分子而在酸產生表面產生。在若干實施例中，酸產生表面可包含包含在電解質溶液中實質上不腐蝕之導電性、抗腐蝕材料的主體、及該主體上之塗層，該塗層包含鉑或選自鉑、鈮、鈦、鋇及鉭之氧化物的一或更多金屬氧化物。在一些實施例中，導電性、抗腐蝕材料為鈦、鉭、鈮、或鋇。在一些實施例中，電鍍系統可更包含，具有流體入口及流體出口之酸產生浴貯槽，該酸產生浴貯槽用以容納電解質溶液之體積，且酸產生表面係位在該酸產生浴貯槽內；及將酸產生浴貯槽之流體出口與陽極腔室之流體入口及/或陰極腔室之流體入口流體耦接，並將該酸產生浴貯槽之該流體入口與該陽極腔室之流體出口及/或該陰極腔室之流體出口流體耦接的酸產生浴貯槽再循環迴圈；其中對電極電接點更用以對位在該酸產生浴貯槽內之對電極供應電壓偏壓；且其中，在該電解質溶液循環穿過該酸產生浴貯槽再循環迴圈期間，流動穿過該酸產生浴貯槽之該流體出口的該電解質溶液比流動穿過該酸產生浴貯槽之該流體入口的該電解質溶液具有更低的pH。

【0010】亦在此揭露的是在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，該電鍍槽具有包含鎳陽極之陽極腔室；陰極腔室；及介於該陽極腔室及該陰極腔室之間、在電鍍期間允許離子電流的通過、但抑制電解質溶液的通過之多孔性分隔部。在一些實施例中，方法可包含將電解質溶液中的氧濃度減少至約1 ppm或更少；使具有減少之氧濃度的該電解質溶液流入陽極腔室；使具有該減少之氧濃度的該電解質溶液與該陽極腔室中所包含的鎳陽極接觸；及將鎳自該電解質溶液電鍍至陰極腔室中的基板上。在若干如此實施例中，電解質溶液可於陰極腔室中維持在介於約3.5及4.5之間的pH。在一些實施例中，方法可更包含使電解質溶液流至陰極腔室；其中流至陽極腔室之該電解質溶液中的氧濃度少於流至

該陰極腔室之該電解質溶液中的氧濃度。在一些實施例中，將電解質溶液中的氧濃度減少更包含將氧濃度減少至約0.5 ppm或更少。在一些實施例中，電解質溶液在電鍍期間的溫度係約攝氏40度以上。在一些實施例中，將電解質溶液中的氧濃度減少包含將該電解質溶液脫氣。在一些實施例中，將電解質溶液中的氧濃度減少包含以實質上不具有氧之氣體將該電解質溶液通氣。在一些實施例中，實質上不具有氧之氣體為惰性氣體。在一些實施例中，惰性氣體包含氮及/或氬。在一些實施例中，方法可更包含感測電鍍槽中的電解質溶液之pH；及假如感測之pH大於約4.5，則傳送警報。在一些實施例中，方法可更包含感測電鍍槽中的電解質溶液之pH；及假如感測之pH大於約4.5，則在將該電解質溶液流入陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度進一步降低。在一些實施例中，方法可更包含感測在陽極腔室內之電解質溶液中的氧濃度；及假如感測之氧濃度大於約1 ppm，則在將該電解質溶液流入該陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度進一步降低。

【0011】亦在此揭露的是一種於在電鍍槽中將鎳自電解質溶液電鍍至半導體基板上時防止該電解質溶液之pH增加至大於約pH 4.5的方法，該電鍍槽具有陽極腔室及陰極腔室。在一些實施例中，方法可包含在將電解質溶液流入電鍍槽之陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度減少至約1 ppm或以下。

【圖式簡單說明】

【0012】圖1A顯示胺基磺酸鎳浴在無任何電鍍操作的情況下於40天之期間內的pH位準之圖表。

【0013】圖1B顯示在4組不同條件下、於攝氏55度保持在Erlenmeyer燒瓶中的若干胺基磺酸鎳電鍍浴溶液在若干天之期間內的pH位準之圖表。

【0014】圖1C亦顯示在攝氏55度、於不同條件下保持在Erlenmayer燒瓶中的若干胺基磺酸鎳電鍍浴溶液在若干天之期間內的pH位準之圖表。

【0015】圖2顯示將具有75g/L胺基磺酸鎳及30g/L硼酸之組成的浴自大於4的pH回復到4的pH所需要之胺基磺酸量。

【0016】圖3A提供用以利用電化學方式處理半導體晶圓之晶圓固持及定位設備的立體圖。

【0017】圖3B以剖面格式繪示包含錐體及杯體細節的晶圓固持及定位設備。

【0018】圖3C示意性地顯示根據在此所述之若干實施例、具有陽極腔室及陰極腔室之電鍍槽實施例。

【0019】圖3D示意性地顯示包含三分開之電鍍模組及三分開之電填充後模組的電鍍系統。

【0020】圖4A示意性地顯示運用用以在電鍍溶液流至系統之電鍍槽時減少該電鍍溶液中的氧濃度之氧移除裝置的電鍍系統。

【0021】圖4B示意性地顯示運用用以在電鍍溶液流至系統之電鍍槽時減少該電鍍溶液中的氧濃度之氧移除裝置的電鍍系統之另一實施例。

【0022】圖5A示意性地顯示設計成具有碟形配置而使其可代替半導體基板插入電鍍槽之酸產生表面(AGS)的一實施例。

【0023】圖5B示意性地顯示具有形式為附接至電鍍槽內壁之AGS環的整合式AGS構件之電鍍設備。

【0024】圖5C示意性地顯示包含容器之酸產生浴貯槽，該容器用以容納電鍍浴流體體積、此外還有兩者皆設置於該容器內並接觸該浴流體的AGS及對電極。

【0025】圖6示意性地顯示包含減少電解質溶液中的氧濃度及使具有減少之氧濃度的該電解質溶液流入電鍍槽之陽極腔室的電鍍方法。

【0026】圖7顯示pH位準相對於時間之圖表並說明氧的移除明顯減少由閒置鍍電鍍浴溶液所展現的pH偏移。

【實施方式】

【0027】在本申請案中，用語「半導體晶圓」、「晶圓」、「基板」、「晶圓基板」、及「部份製造之積體電路」可互換使用。該領域中具有通常知識者會理解用語「部份製造之積體電路」可表示處於矽晶圓上的許多積體電路製造階段之任一者期間的該矽晶圓。以下詳細描述假定本發明係在晶圓上實施。半導體晶圓經常具有200、300、或450 mm之直徑。然而，本發明並未如此受限。工件可為不同形狀、尺寸、及材料。除了半導體晶圓之外，其它可利用本發明之工件包含像是印刷電路板...等之不同物件。

【0028】在以下描述中提出眾多特定細節，俾以提供所呈現實施例之徹底理解。所揭露實施例可在無此等特定細節之一些或所有者的情況下執行。在其它情況中，廣為人知的製程操作已不詳細描述，以免無謂地混淆所揭露實施例。儘管所揭露實施例將搭配特定實施例加以描述，惟將理解其並非意圖限制該等所揭露實施例。

【0029】鍍沉積及電鍍在半導體製造中找到不同應用。舉例來說，電鍍之鍍在晶圓級封裝(WLP)應用中特別重要，在晶圓級封裝應用中，電鍍之鍍經常做為供形成「凸塊下(under bump)擴散障壁」用的材料而找到普遍用途。在如此製程中，鍍可沉積於形成在積體電路上的「重分配層」(經常為銅)及焊料球或「凸塊」之間。凸塊為形成在鍍上方的焊料。經常使用錫銀或錫鉛焊料。焊料可經

由電鍍或其它製程形成。在若干應用中，鎳係沉積達大於1微米之厚度。經常使用2-3微米。

【0030】然而，為了確保一致且高品質之鎳鍍層，電鍍浴組成及電鍍製程條件在依序電鍍許多晶圓的期間內維持實質上恆定具有重要性。已發現浴pH位準的保持(特別是保持在最佳範圍內)係至關重要。

【0031】用於鎳電鍍操作之電解質浴溶液經常係基於胺基磺酸鎳化學，然而可使用其它鎳鹽化學。如此浴可自不同商業來源輕易取得。此等胺基磺酸鎳溶液通常在電鍍期間具有約4之目標pH，而介於約3.5及4.5之間為可接受的操作pH範圍。使用具有此操作範圍以外的pH位準之鎳電解質浴溶液所沉積的鎳膜通常展現較高之內部應力，經常造成鎳膜微結構的機械性失效—自IC製造的觀點顯然不可接受。

【0032】不幸的是，儘管在一開始調整胺基磺酸鎳浴之pH位準可能直接了當，然而實驗上已發現此等浴之pH位準傾向於在複數晶圓電鍍操作的期間內向上偏移，而因此將pH位準保持在最佳範圍內存在著問題。具體來說，pH位準傾向於實質上單調地、且在一些情況中與花在電鍍的時間及/或與電鍍之鎳的總量(例如做為總電鍍電荷所量測)成比例地向上偏移。在不受限於特定理論的同時，據信在電鍍操作期間—在將電荷傳送至晶圓時的時間—之此pH向上偏移係由於在晶圓上導致鎳沉積之電化學反應並非100%有效率且據信副反應與電鍍反應同步發生，該副反應傾向於消耗浴中的氫離子。

【0033】發明人亦已確定胺基磺酸鎳電鍍浴甚至在無持續進行之電化學電鍍操作的情況下一亦即，在無電荷傳送至晶圓之閒置期內展現使其pH位準向上偏移的傾向。該問題係例示於圖1A，其描點繪製在無任何電鍍操作情況下於40天的期間內之胺基磺酸鎳浴的pH位準。以稍微少於4.2之起始pH位準開始，浴

之pH位準在閒置遠不及5天便已超過4.5之規格上限(USL)，在20天後到達約5之pH位準，且在第20天及第40天之間仍展現稍微向上的趨勢。

【0034】亦執行若干實驗以企圖分離並辨識對閒置時間pH偏移的可能貢獻因素。因此，實驗上已發現胺基磺酸鎳浴在閒置時間內朝向並超過pH 4.5之向上pH偏移在很大程度上取決於活化之鎳陽極的存在及在浴中之明顯位準的溶氧氣體兩者。

【0035】為了說明，圖1B描點繪製在4組不同條件下、於攝氏55度保持在Erlenmayer燒瓶中的若干胺基磺酸鎳電鍍浴溶液(可取自Enthone Inc.之Ni200溶液，見下文)在若干天之期間內的pH位準。最下方之描點線對應Ni浴控制溶液(如圖說中所指出)，其對應未曝露至鎳陽極(亦即，燒瓶中無鎳陽極)之溶液。圖顯示該pH位準在測試期間維持在約4.0之位準。同樣地，針對再度於無鎳陽極存在的情況下接受空氣通氣之溶液而言，pH維持恆定在約4.0。然而，圖1B中對應與鎳陽極(由Vale Americas Inc.所製造之S-round陽極)一同貯存之溶液(見圖說)的剩餘二描點圖顯示在兩情況中，pH位準的確在鎳陽極存在時於約7天之後向上偏移至pH4.5以上，而且在攪拌浴溶液時更快許多。結論是鎳陽極在電鍍槽中的存在為閒置期內所見之向上pH偏移中的重要因素，且曝露至空氣及氧氣體本身並非偏移的原因。攪拌電鍍溶液對所觀察pH偏移之快速性的效果亦應加以留意。特別是因為在一些電鍍設備中，儘管在閒置期內(在未電鍍鎳時)係無電荷傳送至晶圓，仍可能一起因於與在電鍍系統閒置時停止電解液流動相關聯之可能的不便—使電解液流動穿過設備之陽極及陰極腔室，而閒置期內的如此持續進行之流動可在此特定實驗中藉由執行之攪拌(在某種程度上)加以模仿。

【0036】鎳陽極組成及溶氧位準對pH偏移之效果係顯示於圖1C，其再度描點繪製在不同條件下、於攝氏55度保持在Erlenmayer燒瓶中的若干胺基磺酸鎳Ni200電鍍浴溶液在若干天之期間內的pH位準。圖中的三描點圖(見圖說)對應(i)

曝露至高純度鎳陽極並以空氣通氣之鍍液、(ii)曝露至硫活化之鎳陽極(S-round)並以空氣通氣之鍍液、及(iii)曝露至硫活化之鎳陽極(S-round)並以氮通氣之鍍液。溶液(ii)在10天內展現自4.1至4.7的pH增加，而溶液(i)及(iii)僅展現自4.25至4.4的些微pH增加。注意硫活化之鎳陽極(S-round)係以約0.022及0.30%之間的硫加以濃化，其係為了防止氧化物形成所特別進行，且其實質上「活化」陽極—硫可稱做抗鈍化添加劑—藉此改善其溶解特性。由曝露至此等活化之含硫陽極的溶液所展現的較大pH增加支持此事實。由於此等實驗所會得到的結論是係活化之鎳陽極的存在搭配溶氧的存在造成見於閒置之胺基磺酸鎳電鍍浴的向上pH偏移。由於活化之鎳陽極為有效之鎳電鍍操作的先決條件，其明顯無法去除，而因此由於等實驗而已經加以探尋的是用以最小化或去除浴內之溶氧濃度的方法及設備，俾以減緩閒置pH偏移的問題。

【0037】由此等閒置胺基磺酸鎳電鍍浴所展現之pH偏移的可能化學機制涉及透過以下反應之鎳陽極的氧化：



此可為導致所觀察到的pH偏移之自由酸質子消耗的主導機制。氧化-還原反應(1)為二半反應之總和，鎳陽極之氧化，



及溶氧之還原，



注意方程式(3)旁所示之電化學電位及方程式(2)旁所示之電化學電位的2倍之總和為方程式(1)旁所示之整體氧化-還原反應的電化學電位，該整體氧化-還原反應的電化學電位顯示該反應為熱力學有利。此外，活化之鎳陽極中的硫降低鎳將在該者溶解於浴中之電位，其會增加方程式(1)該行所示的熱力學驅動力。

【0038】 儘管認為反應(1)、(2)、及(3)係閒置胺基磺酸鎳浴中之自由酸質子消耗的主導機制，亦假定其它機制—無論單獨或結合—有所貢獻。舉例來說，直接的酸誘發之腐蝕(自由質子還原，而鎳氧化)，



可能消耗自由浴質子。另一可能的機制係關於鎳陽極一開始在其表面上可能具有、且想必會具有一或更多氧化或碳化層之事實。當此等氧化或碳化層接觸電解液時，其被蝕落而釋出 Ni^{2+} 且消耗自由質子。舉例來說，當氧化或碳化之鎳陽極接觸酸性電解質鍍液時，以下反應可能發生於該等氧化或碳化之鎳陽極的表面：



【0039】 再者，除了此等假定在閒置鎳電鍍浴中發生的pH上升化學機制以外，亦假定額外的化學機制在如上提及之傳送電荷時的時間期間—亦即，在電鍍操作期間—對於向上pH偏移有所貢獻。如此機制係於2012年12月5日所提申、且題為「APPARATUSES AND METHODS FOR CONTROLLING PH IN ELECTROPLATING BATHS」之美國專利申請案第13/706,296號中詳細描述，該申請案係針對所有目的而特此整體併入做為參考。舉例來說，如其中所述，發現在工作陰極之鎳電鍍，



在動力學上並非100%有效，反而認為其以約97-99%之效率發生並伴隨著透過氫氣體釋出的氫離子消耗



該氫離子消耗被認為造成剩餘的1-3%之酸消耗。此等機制之每一者皆涉及氫離子的淨消耗，其隨著時間導致上述之向上pH偏移。

【0040】處理氫離子消耗之一可能方法為透過定期以胺基磺酸對浴用劑。圖2顯示將具有75g/L胺基磺酸鎳及30g/L硼酸之組成的浴自大於4的pH回復到4的pH所需要之胺基磺酸量。如圖2中所見，溶液愈遠離4的目標pH，所需之具有少於4的pKa之中等至強酸的量顯著增加。儘管如此，如此圖所暗示，原則上可透過估計、運算、量測及以胺基磺酸之修正性規律用劑來調整浴pH及減緩其上升。

【0041】然而在實際上，以胺基磺酸之規律用劑造成過多的不便、複雜及問題—很大程度上源自於胺基磺酸在溶液中的短儲放壽命，該短儲放壽命係起因於胺基磺酸隨時間水解而形成硫酸氫銨鹽：



由於胺基磺酸水溶液—透過反應(10)—相對快速地分解，因此其溶液通常必須在其使用前不久由其固體形式製備。假如其並非新鮮製備，且經常即便其係新鮮製備，自動用劑控制仍產生艱鉅的預測挑戰，因為胺基磺酸在水溶液中的實際濃度持續減少。另一方面，儘管固體胺基磺酸係穩定且不吸水，使用固體反應劑之處理及用劑並不理想且不方便。然而無論哪一方式(使用固體或含水形式之胺基磺酸)，重複用劑以減緩pH偏移將造成胺基磺酸陰離子濃度增加至超出用於鍍浴之偏好範圍，而最後需要像是藉由運用洩放與進料(bleed and feed)配置...等將浴加以部份或完全更換。因此，針對所有此等理由，由實用的立場觀之，以胺基磺酸用劑來控制pH偏移頂多仍是非常有問題且不方便。

【0042】因此，起因於將鎳電鍍浴pH位準保持在若干偏好之pH範圍內的重要性，已發展方法及設備以減緩、及/或減少、及/或最小化、及/或防止由浴中溶氧的存在所造成的pH偏移，且此等方法及設備係在此加以揭露。在一些實施

例中，偏好之pH範圍可介於約pH3.0及pH5.0、或更確切地介於約pH3.5及pH4.5、或再更確切地介於約pH3.8及pH4.2。此等方法及設備通常藉由在電鍍溶液進入陽極腔室之前將溶氧氣體自該電鍍溶液移除而運作。

【0043】此外，此等用以防止或減少pH偏移的方法可在用以電鍍一或更多半導體基板的方法背景中加以實施。同樣地，此等用以防止或減少pH偏移的設備可在用以電鍍一或更多半導體基板的系統及/或設備背景中加以實施。因此，現在於圖3A-D的背景中描述不同電鍍系統及設備、方法及操作...等。

【0044】在一些實施例中，電鍍設備及相關方法可包含用以在電鍍期間控制電解液之流體動力性質而獲得高度均勻的電鍍層之裝置及方法。在特定實施例中，所揭露實施例運用產生衝擊流(導向或垂直於工件表面的流)及剪切流(有時稱做「交叉流」或具有平行於工件表面之速度的流)之組合的方法及設備。

【0045】因此，舉例來說，一實施例為包含以下特徵之電鍍設備：(a)用以在將金屬電鍍至實質上平坦之基板上的同時容納電解液及陽極之電鍍腔室；(b)用以固持實質上平坦之該基板而使得該基板之電鍍面在電鍍期間與該陽極分開之基板固持器；(c)包含基板面對表面之具通道離子阻抗元件或板(在此有時稱做CIRP或流形塑板)，該基板面對表面在電鍍期間實質上平行於該基板之電鍍面並與之分開，該具通道離子阻抗元件包含複數非連通通道，其中該等非連通通道容許電解液在電鍍期間傳送穿過該元件；及(d)用以對流動於該基板之電鍍面的電解液創造及/或施加剪切力(交叉流)的機構。儘管晶圓係實質上平坦，其通常亦具有一或更多微小溝槽且可能具有經遮蔽而未受電解液曝露之一或更多表面部份。在不同實施例中，設備亦包含用以在使電解液在電鍍槽中於基板電鍍面之方向上流動的同時旋轉基板及/或具通道離子阻抗元件的機構。

【0046】在若干實施例中，用以施加交叉流之機構為例如在具通道離子阻抗元件的周緣或該周緣附近具有適當之流引導及分配裝置的入口。入口引導沿

著具通道離子阻抗元件之基板面對表面交叉流動之陰極電解液。入口在方位角上不對稱，部份依循具通道離子阻抗元件之圓周，且具有一或更多間隙，並在電鍍期間於該具通道離子阻抗元件及實質上平坦之基板之間定義交叉流注射歧管。可選地設置其它元件，以供與交叉流注射歧管共同運作。此等者可包含於以下搭配圖式進一步描述之交叉流注射流分配噴淋頭、交叉流侷限環或流轉向器。

【0047】 在若干實施例中，設備係配置成在電鍍期間讓在朝向或垂直於基板電鍍面方向上的電解液流能夠產生至少約3 cm/s(例如至少約5 cm/s或至少約10 cm/s)之離開具通道離子阻抗元件之孔洞的平均流速。在若干實施例中，設備係配置成在產生約3 cm/s以上(例如約5 cm/s以上、約10 cm/s以上、約15 cm/s以上、或約20 cm/s以上)之跨越基板電鍍面之中心點的平均橫越電解液速度的情況下操作。在若干實施例中，此等流率(亦即離開離子阻抗元件之孔洞的流率及跨越基板電鍍面的流率)適合運用約20 L/min的整體電解液流率及直徑約12吋的基板之電鍍槽。在此之實施例可以不同基板尺寸加以執行。在一些情況中，基板具有約200 mm、約300 mm、或約450 mm之直徑。此外，在此之實施例可在許多不同之整體流率執行。在若干實施例中，整體電解液流率係介於約1—60 L/min、介於約6—60 L/min、介於約5—25 L/min、或介於約15—25 L/min。電鍍期間所達到的流率可能受限於若干硬體限制，像是所用泵的尺寸及容量。該領域中具有通常知識者會理解當以較大的泵執行所揭露技術時，在此所舉之流率可更高。

【0048】 注意，在一些實施例中，電鍍設備包含分開的陽極及陰極腔室，其中在二腔室之每一者中有不同的電解液組成、電解液循環迴路、及/或流體動力性質。可運用離子可通透膜以抑制一或更多成份在腔室之間直接對流輸送(藉著流之質量運動)並維持腔室之間合意的分離。膜可阻擋大量電解液流並排除像是有機添加物之若干物種的輸送，而允許像是陽離子之離子輸送。在一些實

施例中，膜包含DuPont的NAFION™或相關的離子選擇性高分子。在其它情況中，膜不包含離子交換材料，而是包含微多孔性材料。習知上將陰極腔室中的電解液稱做「陰極電解液」，而將陽極腔室中的電解液稱做「陽極電解液」。陽極電解液及陰極電解液經常具有不同組成，陽極電解液包含少許或不含電鍍添加物(例如加速劑、抑制劑、及/或整平劑)，而陰極電解液包含顯著濃度之如此添加物。金屬離子及酸的濃度亦經常在二腔室之間有所差異。包含分開之陽極腔室的電鍍設備之範例係描述於2000年11月3日提申之美國專利第6,527,920號[代理人卷號NOVLP007]、2002年8月27日提申之美國專利第6,821,407號[代理人卷號NOVLP048]、及2009年12月17日提申之美國專利第8,262,871號[代理人卷號NOVLP308]中，以上各者係在此整體併入做為參考。

【0049】 在一些實施例中，膜未必要包含離子交換材料。在一些範例中，膜係由像是Massachusetts Wilmington之Koch Membrane所生產的聚醚磺之微多孔性材料製成。此膜類型最不一樣的是可應用到惰性陽極應用(像是錫銀電鍍及金電鍍)，但亦可用於可溶陽極應用(像是鎳電鍍)。

【0050】 在若干實施例中，且如在此他處所更完整地描述，陰極電解液係注入歧管區域，其中電解液饋入、累積、且然後分配並實質上均勻地穿過CIRP之不同的非連通通道而直接通往晶圓表面。

【0051】 在以下討論中，當提及所揭露實施例之「頂部」及「底部」特徵部(或像是「上部」及「下部」特徵部...等類似用語)或元件時，用語「頂部」及「底部」僅係為了方便起見而用，且僅代表本發明之單一參考或執行框架。其它配置是可能的，像是其中頂部及底部構件係相對於重力而倒反及/或頂部及底部構件變成左及右或右及左構件之該等配置。

【0052】 儘管可將在此所述之一些實施態樣運用於不同類型之電鍍設備，惟為了簡單及明晰起見，範例之大部分者將會關於晶圓面向下之「噴泉」

電鍍設備。在如此設備中，待電鍍工件(於在此呈現之範例中通常為半導體晶圓)一般在電鍍期間具有實質上水平之位向(在一些情況中，該位向於電鍍程序之某部份或整體電鍍程序期間以少許度數與真正的水平有所差異)並可受驅動而旋轉，得到大致上鉛直向上之電解液對流圖案。自晶圓中心至邊緣之衝擊流質量的整合以及旋轉之晶圓在其邊緣相對於其中心之本質上較高的切線速度創造在徑向上增加的剪切(平行於晶圓)流動速度。噴泉電鍍類別之槽體/設備之成員的一範例為由CA、San Jose之Novellus System Inc.所製造且可自其取得之Sabre[®] Electroplating System。此外，噴泉電鍍系統係描述於2001年8月10日提申之美國專利第6,800,187號[代理人卷號NOVLP020]及2008年11月7日提申之美國專利第8,308,931號[代理人卷號NOVLP299]，其係在此整體併入做為參考。

【0053】待電鍍基板係大致上平坦或實質上平坦。如在此所用，將具有像是溝槽、貫孔、光阻圖案...等特徵部之基板考量成實質上平坦。此等特徵部經常處於微觀尺度，然而情況未必總是如此。在許多實施例中，基板表面之一或更多部份可經遮蔽而未曝露至電解液。

【0054】以下圖3A及3B之描述提供概略之非限制性背景以協助理解在此所述之設備及方法。圖3A提供用以利用電化學方式處理半導體晶圓之晶圓固持及定位設備100的立體圖。設備100包含晶圓接合構件(在此有時稱做「抓斗」構件)。真正的抓斗包含杯體102及錐體103，其使壓力得以施加於晶圓及密封件之間，藉此將晶圓固定於杯體中。

【0055】杯體102係藉連接至頂部板105之支柱104加以支撐。統稱為組件101之此組件(102-105)係經由轉軸106而受馬達107驅動。馬達107係附接至裝設托架109。轉軸106將力矩傳送至晶圓(未顯示於此圖)以容許電鍍期間的旋轉。轉軸106內之氣缸(未顯示)亦在杯體及錐體103之間提供鉛直力，俾以在容納於杯體內的晶圓及密封構件(唇密封件)之間產生密封。為了此討論之目的，將包含構件

102－109的組件統稱為晶圓固持器111。然而注意，「晶圓固持器」的概念一般延伸至與晶圓接合並容許其運動及定位之構件的不同組合及次組合。

【0056】 包含第一板115之傾斜組件係連接至裝設托架109，第一板115係可滑動地連接至第二板117。驅動缸113係分別於樞軸接合部119及121連接至板115及板117兩者。因此，驅動缸113提供用以使板115(因此以及晶圓固持器111)橫跨板117而滑動的力。晶圓固持器111之遠端(亦即，裝設托架109)係沿著定義板115及板117之間的接觸區域之弧形路徑(未顯示)運動，且因此晶圓固持器111之近端(亦即，杯體及錐體組件)係在一虛擬樞軸上傾斜。此容許晶圓斜角地進入鍍浴。

【0057】 整個設備100係經由另一致動器(未顯示)鉛直升起或下降而使晶圓固持器111之近端浸入鍍液。因此，雙構件定位機構提供沿著垂直於電解液之軌跡的鉛直運動、及容許自晶圓之水平位向(平行於電解液表面)偏移的傾斜運動(斜角晶圓浸漬能力)兩者。設備100之運動能力及相關硬體的更詳細描述係描述於2001年5月31日提申且於2003年4月22日公告之美國專利第6,551,487號[代理人卷號NOVLP022]，其係在此整體併入做為參考。

【0058】 注意，設備100通常與特定電鍍槽一起使用，該電鍍槽具有容納陽極(例如銅陽極或非金屬惰性陽極)及電解液之電鍍腔室。電鍍槽亦可包含管路或管路連接，以供使電解液穿過該電鍍槽一旦朝向電鍍之工件循環。其亦可包含設計成在陽極室及陰極室中維持不同電解液化學之膜或其它分隔部。在一實施例中，運用一膜以定義陽極腔室，該陽極腔室包含實質上不具有抑制劑、加速劑或其它有機電鍍添加物之電解液；或在另一實施例中，其中陽極電解液及陰極電解液之無機電鍍組成係實質上不同。亦可可選地提供用以將陽極電解液傳送至陰極電解液或傳送至主要鍍浴的機制(例如包含閥、或溢流槽之直接泵送)。

【0059】 以下描述提供抓斗之杯體及錐體組件的更多細節。圖3B以剖面形式繪示包含錐體103及杯體102之組件100之部份101。注意此圖並非意圖做為杯體及錐體產品組件之真實繪示，而是用於討論目的之樣式化繪示。杯體102係經由支柱104而藉頂部板105所支撐，支柱104係經由螺絲108加以附接。大致來說，杯體102提供晶圓145擱置於其上之支撐部。杯體102包含開口，來自電鍍槽之電解液可透過該開口接觸晶圓。注意，晶圓145具有其係電鍍發生所在之前側142。晶圓145之周緣擱置於杯體102上。錐體103向下壓在晶圓的背側上，俾以在電鍍期間將其固持於定位。

【0060】 為了將晶圓載入101，錐體103係經由轉軸106自其繪示位置升起，直到錐體103碰觸頂部板105。由此位置，在杯體及錐體之間產生晶圓145可插入其中、且因而載入杯體的間隙。然後錐體103下降以如所繪示地使晶圓抵靠杯體102的周緣而與晶圓接合；並連接至在徑向上超出唇密封件143、依循晶圓之外部周緣的電接點組(未顯示於3B)。

【0061】 轉軸106傳送用以造成錐體103與晶圓145接合之鉛直力及用以旋轉組件101之力矩兩者。此等傳送之力在圖3B中係藉由箭號表示。注意晶圓電鍍通常在晶圓旋轉時(如藉由圖3B頂部之虛線箭號所表示)發生。

【0062】 杯體102具有在錐體103與晶圓145接合時形成液密密封之可壓縮唇密封件143。來自錐體及晶圓之鉛直力壓縮唇密封件143而形成液密密封。唇密封件防止電解液接觸晶圓145之背側(在該情況下，電解液可將像是鎳離子之污染物種直接導入矽)及接觸設備101之敏感構件。亦可具有位於杯體及晶圓之介面之間的密封件，該等密封件形成液密密封而進一步保護晶圓145之背側(未顯示)。

【0063】 錐體103亦包含密封件149。如所示，密封件149在接合時係位於錐體103之邊緣附近及杯體之上部區域。此亦保護晶圓145之背側免於任何可能

從杯體上方進入抓斗之電解液。密封件149可固定至錐體或杯體，且可為單一密封件或多構件密封件。

【0064】在電鍍起始時，將錐體103上升至杯體102上方，並將晶圓145導入杯體102。當一開始將晶圓導入杯體102時一通常藉由機器人手臂一其前側142係輕輕地擱置於唇密封件143上。組件101於電鍍期間旋轉以協助達成均勻的電鍍。在後續的圖式中，組件101係繪示成更簡化的形式且係相關於在電鍍期間控制於晶圓電鍍表面142之電解液的流體動力性質之構件加以繪示。因此，接著是質量傳送及在工件之流體剪切的概觀。

【0065】圖3C示意性地顯示根據在此所述之若干實施例、具有陽極腔室及陰極腔室之電鍍槽實施例。注意圖3C中所示實施例實施若干技術，該等技術可用以如2013年5月13日所提申、且題為「CROSS FLOW MANIFOLD FOR ELECTROPLATING APPARATUS」、特此整體且針對所有目的併入作為參考之美國專利申請案第13/893,242號中所述促進跨越受電鍍基板之面的交叉流。如在此先前申請案中更完全地描述，在一些實施例中，電解液流口係配置成單獨或結合如其中所述之流形塑板、交叉流歧管、及/或流轉向器而協助橫越流。

【0066】舉例來說，示意性地顯示於圖3C之電鍍槽包含電解液入口流口，該等電解液入口流口係搭配流形塑板及流轉向器組件而針對橫越流之增強加以配置。具體來說，圖3C繪示用以將鍍至晶圓145上之電鍍設備700的構件剖面，晶圓145係藉由晶圓固持器101固持、定位及旋轉。設備700包含為雙腔室槽之電鍍槽755，該雙腔室槽具備帶有陽極760及陽極電解液之陽極腔室750、及陰極腔室770。陽極腔室750及陰極腔室770係藉著由支撐構件735所支撐之陽離子膜740而分開。電鍍設備700包含如在此所述之流形塑板710。流轉向器(有時稱作侷限環)725係在流形塑板710頂部並協助產生如在此所述之橫越剪切流。陰極電解液係經由流口715導入(膜740上方之)陰極腔室。自流口715，陰極電解液穿過

如在此所述之流形塑板710並產生至晶圓145之電鍍表面上的衝擊流。除了陰極電解液流口715之外，額外的流口710a在其出口(在遠離流轉向器725之排放口或間隙的位置)導入陰極電解液。在此範例中，流口710a的出口係形成為流形塑板710中的通道。在功能上的結果為陰極電解液流直接被導入形成於流板及晶圓電鍍表面之間的擬腔室，俾以增強跨越晶圓表面之橫越流並藉此正常化跨越晶圓(及流板710)之流向量。

【0067】可包含電鍍槽做為電鍍系統之一或更多模組，其亦可受益自在此揭露之用以減少或防止pH偏移的方法及設備。舉例來說，圖3D示意性地顯示電鍍系統307，其可包含複數電鍍模組，在此情況中為三分開之模組309、311、及313。如以下更完全地描述，每一電鍍模組通常包含用以在電鍍期間容納陽極及電鍍溶液的槽、及用以在電鍍期間將晶圓固持於電鍍溶液中及旋轉晶圓之晶圓固持器。圖3D中所示之電鍍系統307更包含三分開的電填充後模組(PEM)315、317及319。取決於實施例，可運用此等電填充後模組之每一者以執行以下功能之任一者：晶圓在其藉模組309、311、及313之一者加以電填充後的邊緣斜角移除(EBR)、背側蝕刻、及酸清洗。注意在此替代地將執行邊緣斜角移除(EBR)之電填充後模組(PEM)僅稱做EBR模組。電鍍系統307亦可包含化學稀釋模組321及中央電填充浴323。後者可為容納在電填充模組中用作電鍍浴之化學溶液的槽體。電鍍系統307亦可包含儲存及輸送用於鍍浴之化學添加物的用劑系統333。假如存在，化學稀釋模組321可儲存及混合在電填充後模組中用作蝕刻劑的化學品。在一些實施例中，過濾及泵送單元337為中央浴323過濾鍍液並將該電鍍溶液泵送至電填充模組。

【0068】最後，在一些實施例中，電子單元339可用作提供操作電鍍系統307所需的電子及介面控制之系統控制器。系統控制器通常包含用以執行指令之一或更多記憶體裝置及一或更多處理器，使電鍍系統可執行其預定之製程操

作。包含用以控制根據在此所述實施例之製程操作的指令之機器可讀媒體可耦接至系統控制器。單元339亦可提供用於系統之電源。

【0069】 在操作上，可使用包含後端機器人手臂325之機器人以自像是卡匣329A或329B之晶圓卡匣選定晶圓。後端機器人手臂325可使用真空附接或一些其它可行的附接機制附接至晶圓。

【0070】 前端機器人手臂340可自像是卡匣329A或卡匣329B之晶圓卡匣選定晶圓。卡匣329A或329B可為前開式晶圓傳送盒(FOUP)。FOUP為一殼體，其設計成將晶圓穩固且安全地固持在受控制環境中且容許晶圓被移除，以供藉由裝配有適當裝載埠及機器人搬運系統的工具加以處理或量測。前端機器人手臂340可使用真空附接或一些其它附接機制固持晶圓。前端機器人手臂340可與卡匣329A或329B、傳送站350、或對準器331互動。後端機器人手臂325可自傳送站350取用晶圓。傳送站350可為槽孔或位置，前端機器人340及後端機器人325可在不經過對準器331的情況下傳送晶圓來往於該槽孔或位置。然而，在一些實施例中，為了確保晶圓在後端機器人325上適當地對準以供精確輸送至電鍍模組，後端機器人325可能以對準器331將晶圓對準。後端機器人325亦可將晶圓輸送至電填充模組309、311、或313之一者、或三電填充後模組315、317及319之一者。

【0071】 在將對準器模組331用以確保晶圓係在後端機器人手臂325上適當對準以供精確輸送至電鍍模組309、311、或313；或EBR模組315、317、及319(假定此等PEM執行EBR)的情況中，後端機器人手臂325將晶圓傳送至對準器模組331。在若干實施例中，對準器模組331包含後端機器人手臂325抵靠其推動晶圓之對準手臂。當晶圓抵靠對準手臂適當地對準時，後端機器人手臂325移動至相對於對準手臂之預設位置。在其他實施例中，對準器模組331判定晶圓中心，俾使後端機器人手臂325自新位置拾取晶圓。然後其重新附接至晶圓並將其輸送至電鍍模組309、311、或313、或EBR模組315、317、及319之一者。

【0072】 因此，在使用電鍍系統307於晶圓上形成金屬層之典型操作中，後端機器人手臂325將晶圓自晶圓卡匣329A或329B傳送至對準器模組331以供電鍍前定心調整，然後傳送至電鍍模組309、311、或313以供電鍍，接著回到對準器模組331以供EBR前定心調整，且然後傳送至EBR模組315、317、或319以供邊緣斜角移除。當然，在一些實施例中，假如晶圓之重新對準通常並非必要，則可省略定心/對準步驟。

【0073】 如上述，電鍍操作可涉及將晶圓裝載於抓斗類型之晶圓固持器中並將抓斗下降至電鍍浴中，該電鍍浴係包含在電鍍將於該處進行之電鍍模組309、311、或313之一者的槽內。而且，如上述，槽經常包含用作待電鍍金屬之來源的陽極(然而陽極可在遠端)、以及經常由中央電填充浴貯槽323供應之電鍍浴溶液，伴隨著來自用劑系統333之可選的化學添加物。接續於電鍍操作之EBR操作通常涉及藉由施加由化學稀釋模組321所提供之蝕刻劑溶液的方法將所不欲之電鍍金屬自晶圓之邊緣斜角區域及可能地自晶圓背側移除。在EBR之後，通常將晶圓加以清潔、潤洗及乾燥。最後，在電填充後處理完成後，後端機器人手臂325可自EBR模組取回晶圓並將其返還至卡匣329A或329B。可自該處將卡匣329A或329B提供至其它半導體晶圓處理系統，例如像是化學機械研磨系統。

【0074】 再次注意在此揭露之用以防止、減少、或最小化pH偏移的設備及裝置可在前述電鍍槽、模組、及系統之背景中實施。同樣地，再次注意在此揭露之用以防止、減少、或最小化pH偏移的方法可在執行於前述電鍍槽、模組、及系統之任一者的電鍍方法之背景中實施。

減少pH偏移之電鍍系統

【0075】 因此，在此揭露的是用以將金屬電鍍至半導體基板上的電鍍系統，該電鍍系統運用用以減少或防止一或更多電鍍槽中的pH偏移之方法或裝置。如以上詳細描述，在不受限於特定理論的情況下，認為電鍍槽內之電鍍溶

液中的氧的存在於電鍍操作且亦於閒置期(電鍍操作之間的時期)內造成導致電鍍金屬層之劣等品質的向上pH偏移。因此，如在此所揭露，電鍍系統可包含用以減少用於電鍍操作之電解質溶液中的氧濃度之氧移除裝置。在一些實施例中，氧移除裝置可在電鍍溶液流至電鍍系統之一或更多電鍍槽時將氧自該電鍍溶液移除。

【0076】舉例來說，圖4A示意性地顯示電鍍系統400，其(與在此揭露之若干實施例一致)運用氧移除裝置480以供在電鍍溶液流至此系統之電鍍槽410時減少該電鍍溶液中的氧濃度。在此實施例中，電鍍槽410包含藉多孔性膜440分開之陽極腔室420及陰極腔室430，與以上顯示於圖3C且相關於圖3C所述者相似。當然，陽極腔室係用以在電鍍操作期間固持一或更多陽極—例如圖4A中的陽極422及圖3C中的陽極760。當然，用以將鎳電鍍至半導體基板上的電鍍系統會在電鍍期間於其陽極腔室中具有鎳陽極。陰極腔室430包含電鍍槽410中的位置，在該位置中，基板之待電鍍表面在固持於晶圓固持器內時為電解質溶液所接觸，且發生金屬至半導體基板上的實際沉積。亦參見圖3C，特別是電鍍槽755內的陰極腔室770之基板145在固持於晶圓固持器101內時將為電解質溶液所接觸處。注意在一些實施例中，電鍍系統400可配置成在電鍍鎳至基板上時將電解質溶液曝露至大氣。在此等類型的實施例中，氧移除裝置480的存在可由於電解質溶液可能在電鍍操作期間自大氣吸收氧的事實而甚至更為重要。

【0077】儘管一般將循環穿過陽極腔室之電解質溶液稱做陽極電解液，且一般將循環於陰極腔室的電解質溶液稱做陰極電解液，惟該二溶液可具有實質上相同的組成，取決於實施例，或其可具有不同的組成。陽極電解液及陰極電解液可藉由流體導管、泵、及/或閥之系統分別循環進出陽極及陰極腔室。以下描述的是許多可能配置之若干者。進入陽極腔室之陽極電解液的體積及流率可與進入陰極腔室之陰極電解液的體積及流率實質上相同，然而，在一些實施例

中，該等流率可有差異。舉例來說，在一些配置中，較低流率之進入陽極腔室的陽極電解液(相對於進入陰極腔室之陰極電解液的流率)可減少對以陽極電解質溶液運作之氧移除裝置的需求。舉例來說，在一實施例中，至陰極腔室之陰極電解液的流率可介於約12及48升/分之間，而至陽極腔室之陽極電解液的流率可介於約1及4升/分之間。對於300mm晶圓而言，至電鍍槽之電解液(包含陽極電解液及陰極電解液)的整體流率可介於約3及30升/分之間，或更確切地，介於約6及24升/分之間。對於450mm晶圓而言，至電鍍槽之電解液(包含陽極電解液及陰極電解液)的整體流率可介於約7及68升/分之間，或更確切地，介於約14及54升/分之間。

【0078】 至陽極腔室之較低流率可容許使用較小且較不昂貴的氧移除裝置以達成相同程度的氧濃度減少。替代地，在一些配置中，針對給定之氧移除裝置可藉由使較少的陽極電解液流至該氧移除裝置、並藉此降低對該特定氧移除裝置的需求而在陽極電解質溶液中達成較低的氧濃度。

【0079】 無論其個別組成及流率為何，在一些實施例中，陽極腔室中的陽極電解質溶液及陰極腔室中的陰極電解質溶液可藉由多孔性分隔部440分開，多孔性分隔部440允許電鍍期間之離子電流的通過，但(至少在一定程度上)抑制陽極及陰極腔室420、430中所包含之電解質溶液的通過。換言之，至少在一定程度上，其防止陽極電解液及陰極電解液的混合。假如陽極電解液及陰極電解液具有不同組成，此可為重要，但即便其並非具有不同組成，多孔性分隔部440對於(至少在一些程度上)防止來自陽極腔室之顆粒物質—可能因陽極分解所產生—進入該等顆粒可能在該處接觸並污染待電鍍基板表面之陰極腔室而言亦可為重要。在心存此概念的情況下，可將陽極腔室廣泛地視為電鍍槽之包含一或更多金屬陽極的區域，此區域藉由阻隔部與電鍍槽之固持晶圓的另一區域—亦

即，陰極腔室一分開，其中該阻隔部使得其(至少在一定程度上)防止來自該一或更多金屬陽極之污染物到達陰極腔室。

【0080】然而，亦應注意在一些實施例中，陽極腔室會包含額外的阻隔部，該額外的阻隔部係配置或設計成防止在陽極產生的顆粒污染電鍍槽、或甚至陽極腔室本身的其它區域。在一些情況中，此可能是要防止多孔性分隔部440變得不堪負荷或過度充斥來自陽極之顆粒物質。因此，在一些實施例中，可使用袋以圍繞陽極並包覆產生之顆粒—此在該領域中經常稱做「將陽極套袋」。在其它實施例中，額外的膜或過濾器、或廣泛來說，另一多孔性分隔部可定位成非常靠近陽極腔室內的陽極，俾以在可行程度上將陽極產生之顆粒加以局部化。

【0081】或許更重要的是，在一些實施例中，多孔性分隔部440可具有在陽極及陰極腔室420、430之間保持氧濃度方面差異之能力。舉例來說，假如氧移除裝置僅將氧自輸送至陽極腔室之電解質溶液—亦即，自陽極電解液移除，則此可為重要。具有設計成如此者之電解質溶液流迴圈的電鍍系統係於以下例如相關於圖4B之氧移除裝置480詳細描述。取決於實施例，多孔性分隔部可為離子交換膜，或在一些實施例中，多孔性分隔部可為實質上不具有離子交換位置之微多孔性膜。

【0082】氧移除裝置480(其係用以在電解質溶液流至電鍍槽410時減少該電解質溶液中的氧濃度)可在一些實施例中特別作用以減少流至陽極腔室420之電解質溶液中的氧濃度。在其它實施例中，氧移除裝置可用以減少流至陽極及陰極腔室兩者之電解質溶液中的氧濃度。此外，氧減少可發生於電鍍操作期間，但氧移除裝置480亦可在當系統未執行任何電鍍操作時之閒置時間內運作。因此，在一些實施例中，氧移除裝置可用以在一些或所有閒置時間內減少流至陽極腔室之電解質溶液中的氧濃度。

【0083】應注意在一些電鍍系統中，電解質溶液係在當電鍍系統未電鍍時之一些或所有閒置時間內持續流至陽極腔室。更應注意，儘管對於整體電鍍製程流及產量而言或許方便，惟如此電解液循環可能實際上增加氫離子在鎳陽極表面之消耗速率，而加劇被認為是觀察到之pH偏移背後的主導反應機制者，如以上所述。具體來說，相關於圖1B，以上指出攪拌在電鍍溶液中包含鎳陽極圓板的燒瓶之效果為會大幅增加所觀察到的pH增加速率。因此認為，即便在電鍍未進行時亦循環電解質溶液於陽極腔室中可能造成增加之pH偏移，而因此，情況可經常為在閒置時使電解質溶液循環穿過其陽極腔室的電鍍系統可自在此揭露之氧減少方法獲取甚至更大的效益。因此，在若干實施例中，氧移除裝置可用以將在一些或所有閒置時間內流至陽極腔室之電解質溶液中的氧濃度減少至一位準而使得當於閒置時間內接觸鎳陽極時，電解質溶液的pH不顯著增加。

【0084】可取決於實施例運用不同類型的氧移除裝置。舉例來說，減少電解質溶液中的氧濃度之一方法為將電解質溶液通氣。通氣為涉及將化學惰性氣體起泡穿過液體以自該液體移除溶解之氣體的技術。可將電解質溶液以氮、氬、氫...等加以通氣，例如俾以置換溶氧氣體。因此，在一些實施例中，電鍍系統之氧移除裝置可為、或可包含用以利用實質上不具有氧之氣體將電解質溶液通氣的裝置。

【0085】可包含在電鍍系統中之另一類型的氧移除裝置為脫氣器。針對脫氣器及不同脫氣技術的討論，參見於2010年1月8日所提申、在此併入做為參考之美國專利申請案第12/684,792號。注意脫氣器亦可稱做接觸器，且該等用語係在此互換使用。在一些實施例中，脫氣器可為膜接觸脫氣器且可作用以透過一或更多膜結合一或更多真空泵之使用而減少電解質溶液中的氧濃度。商業上可取得之膜接觸脫氣器的範例包含來自Membrana(Charlotte, NC)之Liquid-Cel™、亦來自Membrana之SuperPhobic膜接觸器、及來自Entegris(Chaska, MN)之

pHasor™。大致來說，此等膜接觸脫氣器藉由對待脫氣流體之表面施加真空，且實質上將溶解之氣體泵抽出該流體而作用。一或更多膜的存在藉由增加待脫氣流體之曝露表面、藉此增加其對真空環境的曝露而增加脫氣操作的效率。因此，溶解之氣體藉由膜接觸脫氣器自電解質溶液移除的速率可取決於例如鍍液流率、半透膜(真空係跨越其而施加至脫氣裝置)之曝露面積及本質、及所施加真空的強度。用於膜接觸脫氣器之典型的膜容許分子氣體之流動，但不允許無法將該膜濡濕之較大分子或溶液的流動。

【0086】 在一些實施例中，對脫氣器之流體入口施加流體壓力可促進氧移除。舉例來說，圖4A中所示實施例在與氧移除裝置480(底下有更多關於流體迴圈的說明)相同之流體迴圈上游運用泵460以驅動電鍍溶液進入氧移除裝置之流體入口。因此，經由泵或其它機構控制穿過包含氧移除裝置之流迴圈之電解質溶液流的流體動力性質可幫助在脫氣裝置中達成期望的氧移除位準。當然，儘管流迴圈中之氧移除裝置的存在可能要求針對一或更多泵進行若干有利的定位，然而無論如何，用於電鍍溶液之流迴圈顯然將必須具備某些形式的泵送機構以循環流體。

【0087】 一或更多過濾器可在電解液流迴圈中定位於電鍍槽的上游，俾以防止顆粒或氣泡進入該電鍍槽(在該情況中，其可能在受電鍍之金屬層中造成缺陷形成)。在一些實施例中(像是圖4A所示者)，過濾器470可定位於在流迴圈中、電鍍槽410的直接上游而不具有中介構件，該中介構件可能使電鍍槽410曝露於顆粒或氣泡產生而沒有來自過濾器470之最起碼的一些保護。在一些實施例中，過濾器可具有約1 μm 之孔洞尺寸，且在若干如此實施例中，可將12-48升/分之電解液泵送穿過過濾器以移除顆粒污染物。

【0088】 泵尤其經常為在其泵送之流體中產生氣泡的原因，且因此在泵460下游的過濾器470可減少或防止氣泡進入電鍍槽410。同樣地，假如用以將電

解質溶液通氣之裝置係用做氧移除裝置480，則在氧移除裝置480下游的過濾器470可幫助減少或防止氣泡進入，且同樣地，假如氧移除裝置480為像是膜接觸脫氣器之脫氣器，過濾器470可幫助移除任何來自施加於脫氣器的膜之流體壓力所產生的顆粒。在任何情況中，無論運用何種特定類型或複數特定類型之(複數)氧移除裝置，設備係較佳地定位在電解液流迴圈或複數迴圈中其不會將氣泡或顆粒導入電鍍槽、且特別是陰極腔室的某處。

【0089】 氧移除裝置(無論其類型為何)應具有將溶氧濃度減少至期望位準的能力—通常減少至其減少(或去除)當電解質溶液於電鍍槽之陽極腔室內接觸陽極時通常觀察到的向上pH偏移之位準。因此，無論氧移除裝置為(或包含)脫氣器(或更具體來說，膜接觸脫氣器)、或用以(例如利用實質上無氧之氣體)對電解質溶液通氣的設備，在一些實施例中，氧移除裝置可用以將電解質溶液中的氧濃度減少至約1 ppm或更少的位準。在若干如此實施例中，氧移除裝置可用以將電解質溶液中的氧濃度減少至約0.5 ppm或更少的位準。然而，亦應注意及理解，在一些實施例中，氧濃度可於電鍍系統內之不同位置保持在不同特定位準。因此舉例來說，在一些實施例中，用以將電解質溶液中的氧濃度減少至某預定位準之氧移除裝置可在電鍍系統之該氧移除裝置立即下游的區域中、但未必在整個電鍍系統各處將其減少至該位準。特別是，氧移除裝置可用以在氧移除裝置下游之陽極腔室中、但未必在陰極腔室中達成預定之氧濃度(例如1 ppm或更少、或0.5 ppm或更少)。以下將詳細討論至此等腔室之流體流迴圈/路徑。

【0090】 像是圖4A所示系統400之電鍍系統亦可運用浴貯槽450，浴貯槽450包含可透過一或更多流迴圈循環進出電鍍槽410之電解質溶液儲備體積。同樣地，特定流迴圈配置係於以下詳細討論，但由於存在著循環流體在自浴貯槽450行進至電鍍槽410及返回時所可採取的二路徑，因此圖4A顯示具有將浴貯槽450流體耦接至電鍍槽410之二流迴圈。浴貯槽450可如圖4A所示位於電鍍槽410

外部，或可將其形成為構成電鍍槽之實體結構所不可或缺者。無論位置在何處，浴貯槽通常會包含自一或更多流體導管(例如管路)接受流體之一或更多流體入口，及透過一或更多流體導管傳送流體之一或更多流體出口。流體入口可在電鍍槽下游而流體出口在電鍍槽上游...等。浴貯槽可做為電解液流體之貯存設施，但其亦可提供其它功能。在一些實施例中，浴貯槽450可例如提供氧移除功能或其它電解液流體處理功能。

【0091】電鍍系統通常具有至少一流迴圈，以供使電解質溶液流動往返電鍍腔室及以上討論之不同構件—泵、過濾器、氧移除裝置...等。然而，在一些實施例中，電鍍系統可運用用以在電鍍槽及不同構件之間引導電鍍溶液流之複數流迴圈，且此等流迴圈可採取各式不同配置及流體連接布局。

【0092】舉例來說，在具有分開之陽極及陰極腔室的電鍍系統中，可具有在此稱做陽極腔室再循環迴圈的流迴圈，該陽極腔室再循環迴圈將陽極腔室流體連接至電鍍系統之不同構件；且同樣地，可具有將陰極腔室流體連接至電鍍系統之不同構件的陰極腔室再循環迴圈。在具有如此陽極腔室再循環迴圈之實施例中，該迴圈可流體耦接至陽極腔室之一或更多流體入口及流體出口，並用以在將鎳電鍍至基板上時使電解質溶液流動穿過該陽極腔室。同樣地，在具有陰極腔室再循環迴圈之實施例中，該迴圈可流體耦接至陰極腔室之一或更多流體入口及流體出口，並用以在將鎳電鍍至基板上時使電解質溶液流動穿過該陰極腔室。陽極腔室再循環迴圈在此可僅稱做「陽極迴圈」，且同樣地，陰極腔室再循環迴圈在此可僅稱做「陰極迴圈」。

【0093】應理解陽極迴圈及陰極迴圈可在電鍍系統內共享不同流體導管，然而區別在於依循陽極迴圈之路徑的流體流至陽極腔室但非陰極腔室，而同樣地，依循陰極迴圈之路徑的流體流至陰極腔室但非陽極腔室。範例係顯示於圖4A。在圖中，電鍍系統400具有分開的陽極腔室420及陰極腔室430，其

分別透過陽極腔室再循環迴圈425(或「陽極迴圈」)及陰極腔室再循環迴圈435(或「陰極迴圈」)流體耦接至電鍍系統400的其它構件。穿過流迴圈及不同流體導管之流體流的方向係於圖中藉由箭號加以指示。如圖中所示，陽極腔室再循環迴圈425包含流體導管區段1001、1011、1012、及1002，而陰極腔室再循環迴圈435包含流體導管區段1001、1021、1022、及1002—且應注意該二循環迴圈共享若干流體導管(1001及1002)，但是儘管如此陽極腔室再循環迴圈425引導流體至陽極腔室而非陰極腔室，且反之關於陰極腔室再循環迴圈435亦然。(為了簡單起見，導管1001係以單一方式並藉單一參照號碼代表，儘管其在圖中被構件460、470、及480拆開且可能會—然而並非必要—實施成三實體管路/導管。應記住圖4A為示意圖)。亦包含在陰極迴圈中的是流歧管437，代表電解質溶液進入陰極腔室430的進入點。在一些實施例中，流歧管437可幫助將電解質溶液分配至陰極腔室430中，然而，其存在顯然並非必要。

【0094】 因此，在具有陽極及陰極腔室循環迴圈兩者之系統中，用以支持電鍍槽中的電鍍操作之電鍍系統的不同構件可經由陽極腔室循環迴圈、陰極腔室循環迴圈、或兩者連接至槽。舉例來說，圖4A之電鍍系統400的浴貯槽450係經由陽極迴圈425及陰極迴圈435兩者流體耦接至電鍍槽410，如此等迴圈已於以上所詳細定義及描述。由圖4A可見浴貯槽之流體出口係示意性地透過流體導管1001流體耦接至陽極迴圈及陰極迴圈兩者。同樣地，圖4A示意性地顯示浴貯槽450之流體入口流體耦接至載送來自陽極迴圈425及陰極迴圈435兩者的電解液流體之導管1002。然而，取決於實施例，浴貯槽之流體入口及出口可取而代之地僅耦接至陽極迴圈而未至陰極迴圈、或僅耦接至陰極迴圈而未至陽極迴圈。

【0095】 在運用一或更多氧移除裝置以對抗pH偏移的電鍍系統中，該一或更多氧移除裝置在電鍍系統之流迴圈中的位置可為重要考量。舉例來說，在圖4A中，氧移除裝置480係(分別)位於陽極及陰極迴圈425及435兩者中，(分別)在

陽極及陰極腔室420及430兩者上游，但在浴貯槽450下游。如此氧移除裝置480可如以上所詳細描述包含像是接觸膜脫氣器之脫氣器、或用以利用實質上無氧氣體將電解質溶液通氣之裝置、或兩者。

【0096】然而，在其它實施例中，氧移除裝置可僅位於陽極迴圈或陰極迴圈中。舉例來說，圖4B示意性地顯示十分相似於圖4A所示者之電鍍系統400。如同圖4A之系統，圖4B之電鍍系統400包含具有藉多孔性膜440分開之陽極腔室420及陰極腔室430的電鍍槽410、浴貯槽450、泵460、過濾器470、陽極迴圈425、陰極迴圈435...等。然而，儘管在圖4A中，氧移除裝置480係位於陽極及陰極迴圈兩者中，氧移除裝置480在此係僅位於陽極迴圈425中。因此，通過氧移除裝置480且經其處理之電解質溶液會流至陽極腔室420而不流至陰極腔室430(當然，忽略任何跨越多孔性分隔部440之電解質溶液的逆擴散)。因此，可以說圖4B之氧移除裝置480係位於陽極迴圈425中、陽極腔室420上游及浴貯槽450下游，但未位於陰極迴圈435中。同樣地，如此氧移除裝置480可如以上所詳細描述包含像是接觸膜脫氣器之脫氣器、或用以利用實質上無氧氣體將電解質溶液通氣之裝置、或兩者。

【0097】過濾器470相對於氧移除裝置480以及陽極及陰極迴圈425及435的設置為圖4A及B所示實施例之間的另一區別點。在兩實施例中，過濾器470係位於陽極及陰極迴圈425及435兩者中，其在一些情況中可為有利，因為可使用單一過濾器構件來過濾流至陽極腔室420之電解質溶液、同時還有流至陰極腔室430之電解質溶液兩者。因此，舉例來說，在圖4A中，由於過濾器470係位於泵460及浴貯槽450下游、但在陽極腔室420及陰極腔室430兩者上游，是故其可保護該兩者免於貯槽450內或來自泵460所產生的任何顆粒、碎屑、氣泡...等。

【0098】然而，除此之外，在圖4A中，過濾器470亦在氧移除裝置480下游，而因此其亦可保護陽極及陰極腔室兩者免於來自該氧移除裝置所產生的顆粒、

碎屑、及氣泡(例如如以上詳細描述之來自通氣設備的氣泡、來自脫氣器的膜之顆粒物質...等)。因此，可將過濾器470描述成位於陽極腔室再循環迴圈425中、陽極腔室420上游及氧移除裝置480及浴貯槽450下游。

【0099】相反地，在示意性地顯示於圖4B之實施例中，儘管過濾器470仍舊位於兩迴圈並因此過濾流至兩腔室之電解液，惟氧移除裝置480係僅位於陽極迴圈425，且由於此位置，其係在過濾器470下游。因此，在圖4B之實施例中，離開氧移除裝置480之電解質溶液不會在進入陽極腔室420之前接受來自過濾器470之過濾的益處。此可能或可能不是問題，取決於氧移除裝置480在電解質溶液中產生需要過濾之氣泡或顆粒的程度。假如如此過濾係有必要、或至少在某種程度上有益，則可能在陽極迴圈425中、氧移除裝置480下游設置額外的過濾器。

【0100】然而，儘管如圖4B所示將氧移除裝置480僅定位於陽極迴圈425中可能使其處在過濾器470下游的事實，惟如此設置可具有其它益處。舉例來說，由於認為pH偏移背後的主導機制(如以上所說明)涉及接觸包含在陽極腔室中的鎳陽極之電解質溶液中所具有的溶氧程度，因此陽極迴圈內的氧移除通常比陰極迴圈的氧移除更重要。因此，將氧移除裝置480定位於陽極迴圈425內、但不在陰極迴圈435內可更為有效，是故可將移除氧的努力著重在流至陽極腔室420之電解質溶液。例如在若干實施例中，假如僅需處理流至陽極腔室的溶液，則可使用較小且較具成本效益之氧移除裝置。再者，在若干實施例中，較低氧濃度可藉由將移除氧的努力著重於流至陽極腔室之較少的電解質溶液體積而加以達成。舉例來說，在一些實施例中，將氧移除裝置480如圖4B所示定位在陽極迴圈中陽極腔室上游、但不在陰極腔室上游容許流至陽極腔室之陽極電解液中的氧濃度下降至約0.5 ppm以下、或甚至約0.4 ppm以下、或甚至約0.3 ppm以下或甚至約0.2 ppm以下、或甚至約0.1 ppm以下。

【0101】 穿過像是陽極腔室再循環迴圈及陰極腔室再循環迴圈之電鍍系統的流迴圈之流體流可藉由泵、閥、或其它類型之流體流控制裝置的系統加以控制，且流體流可藉不同類型之流量計...等加以感測或量測。此外，流動穿過不同流迴圈及導管之電解質溶液以及陽極及/或陰極腔室中的電解質溶液之氧濃度及/或pH位準可藉由位於電鍍系統內且用以量測電解質溶液中的氧濃度及/或電解質溶液之pH位準的一或更多氧感測器及/或pH感測器加以感測、量測及/或判定。此外，電鍍系統可包含用以響應由pH感測器(或pH計)所輸出之值而運作氧移除裝置的邏輯，且同樣地，電鍍系統可包含用以響應由氧感測器所輸出之值而運作氧移除裝置的邏輯。

【0102】 再者，用於電鍍系統之系統控制器可監測、運作、及/或控制不同感測器(例如流體流、氧、pH)、用於流體流控制之不同裝置(例如泵、閥)、用於氧移除及/或控制之裝置、或其它可存在於電鍍系統中的裝置及構件。系統控制器係未明確顯示於圖4A或B—儘管可存在於根據此等圖所配置之電鍍系統實施例中—但請參見圖3D之可如上述用作針對電鍍系統307之系統控制器的電子單元339。系統控制器係於以下更詳細地描述。

【0103】 在氧感測器方面，於一些實施例中，電解質溶液中的氧濃度可在電鍍系統中的一、或二、或三、或更多位置，且特別是，在其流迴圈、陽極腔室、及/或陰極腔室受監測。再次參照圖4A及4B，電鍍系統400可在浴貯槽450中、陽極腔室420中，陰極腔室430、陽極迴圈425、陰極迴圈435、或電鍍系統中之它處包含一或更多氧感測器。氧感測器可為商業上可取得之氧探測器，像是由In-Situ Inc. (Ft. Collins, CO)製造者。在其它實施例中可運用手持測氧計，像是由YSI Inc. (Yellow Springs, OH)所製造之商業上可取得的測計。

【0104】 在pH感測器方面，在一些實施例中，電解質溶液之pH位準可在電鍍系統中的一、或二、或三、或更多位置，且特別是，在其流迴圈、陽極腔

室、及/或陰極腔室受監測。再次參照圖4A及4B，電鍍系統400可在浴貯槽450中、陽極腔室420中，陰極腔室430、陽極迴圈425、陰極迴圈435、或電鍍系統中之它處包含一或更多pH感測器。pH位準可藉機上pH計直接量測，或其可透過使用離線浴量測學數據加以量測或估計。商業上可取得之離線pH計的一合適範例為Symphony SP70P。

【0105】 在系統控制器方面，合適的系統控制器可包含用以(大致上)控制循環於電鍍系統中之電鍍溶液的氧濃度及/或pH位準、及用以大致上完成供電鍍一或更多半導體基板用之操作及相關製程的硬體及/或軟體。控制器可依不同輸入(包含使用者輸入、但是還有來自例如位在電鍍系統內之一或更多位置的氧或pH感測器之感測輸入)而動作。響應不同輸入，系統控制器可執行用以使電鍍系統以特定方式運作之控制指令。舉例來說，控制器可調整泵送位準、一或更多閥之位置及穿過一或更多流迴圈之流體流率、由一或更多氧移除裝置所執行之氧移除的位準，或調整電鍍系統之其它可控制特徵。舉例來說，系統控制器可用以運作一或更多氧移除裝置以達成少於或約等於特定值之氧濃度，像是例如少於或約1 ppm，或更確切地，少於或約0.5 ppm。系統控制器通常會包含一或更多記憶體裝置及一或更多處理器，其用以執行貯存在機器可讀媒體之指令，使得電鍍系統會根據所揭露實施例而執行。包含用以控制根據所揭露實施例之製程操作的指令之機器可讀媒體可耦接至系統控制器。

具有用於pH偏移後之pH調整的裝置之電鍍系統

【0106】 儘管預防措施—像是減少陽極腔室中之電解質溶液的氧濃度—代表用以減少pH偏移的策略，然而另一方法為將電鍍系統配備一裝置，該裝置用以在一旦偵測或預測到已發生若干pH偏移量時調整電解質溶液的pH位準。而且，此二方法的結合甚至可運作得更好。

【0107】因此，在此揭露的是可併入電鍍系統及搭配氧移除裝置使用以防止、減少、或修正pH偏移而藉此改善電鍍金屬層之品質的pH調整裝置。注意如此pH調整裝置(及相關方法學)已十分詳細地於2012年12月5日所提申、且題為「 APPARATUSES AND METHODS FOR CONTROLLING PH IN ELECTROPLATING BATHS 」之美國專利申請案第13/706,296號中描述，且因此，此先前的專利申請案係特此整體且針對所有目的(但特別是針對用以描述前述pH調整裝置在具有氧移除裝置之電鍍系統中的實施及使用之目的)併入做為參考。注意用語或詞語「浴」、「電鍍浴」、「電鍍浴溶液」、「電鍍溶液」、「鍍液」、「電解質鍍液」、「電解質溶液」係在此互換使用。

【0108】如前述專利申請案中所詳細描述，其中所揭露之若干pH調整裝置可運作而透過藉由將電鍍浴之一或更多成份電解而在溶液中產生自由氫離子來降低電解質溶液之pH。舉例來說，通常用水作為鎳電鍍電解質溶液中的溶劑，且在浸於浴中的電子吸附陽極將水電解對於每二被電解水分子而言產生四氫離子及一氧分子：



在鎳電鍍中，與陽極反應11相對應的陰極反應一般為鎳(在晶圓本身、或更概略而言在輔助陰極)的還原。

【0109】用以吸附由反應11所產生電子的陽極可為惰性輔助陽極，且該惰性輔助陽極可以不同形狀、尺寸、及配置加以體現。其可由不同材料製成及/或利用不同材料塗覆，且其可在電鍍槽內的不同位置曝露於浴。在此將其稱做輔助陽極，因為電鍍槽通常已具有另一陽極電極—通常係主要陽極，該主要陽極為活性(非惰性)金屬陽極，其用作待電鍍至一些目標陰極表面(通常為晶圓基板)上之金屬的來源。主要活性鎳陽極或複數主要活性鎳陽極可為例如圖4A及4B所示之鎳陽極圓板422。再者，由於浴中之自由氫離子的產生係透過發生在輔助陽

極表面或其附近的反應(例如方程式11之電解)所發生，因此在此通常將該輔助陽極稱做酸產生表面或「AGS」。

【0110】如以上所提及，鎳電鍍中的陰極電鍍效率通常約為97-99%，所以通常比主要陽極金屬半反應(效率經常接近100%)更低且效果更差，導致整體效率不佳、及金屬含量增加及浴pH增加。假如吾人使用惰性陽極進行反應11，而非金屬陽極，則在主要陽極之金屬產生陽極效率會是零(0%)且浴中的金屬含量及pH會隨著時間下降。因此，此二主要陽極的方法(活性相對於惰性)隨著時間在浴pH及金屬含量方面導致相反的結果。前者情況(活性金屬陽極)之淨整體效率更加接近平衡，但並非完美。藉著在電鍍時使用少量的AGS惰性陽極反應，吾人可相當快速地回復金屬及酸/pH的平衡。由於陰極電鍍的效率不佳在時間上或隨著處理條件未必恆定，且其無法在非常長時期(若干月或年)內絕對確定地加以預測，因此不僅需要預測相對於時間所必須傳送到AGS的電荷量之手段，亦可能定期需要一些金屬及浴pH的量測以控制浴組成。在此揭露之一些實施例遂實現一技術，其中使用AGS配置(惰性陽極氧電極結合金屬沉積陰極)傳送相對小量的電荷(與工件上所電鍍者相比)以將平衡從通常為97-99%之效率及相關的pH上升及金屬增加回復，並包含AGS的定期使用，結合對效率不佳的預測、及/或浴中之pH及/或金屬含量的量測，俾以定期啟動AGS系統，直到浴之pH及/或金屬含量回復到目標值。

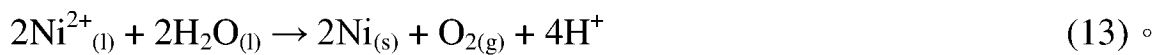
【0111】為了使其執行其酸產生功能，通常使AGS在酸產生期間相對於一些AGS對電極(AGS陰極)受足夠的正偏壓，使得AGS可吸附來自電解質溶液之適當成份的電子(在將電子自該成份釋出之後)並在AGS的表面產生自由氫離子。吸附/釋出之電子可接著橫越外部電路，然後被傳送到AGS陰極表面，其在該處可為電解質溶液之另一成份所吸附(而因此將該另一成份還原)。(AGS)對電極(或AGS陰極)可為與電鍍操作中所用之對電極相同者，或其可與電鍍操作中所用之

對電極有所區別。然而，由於在電鍍中，基板通常相對於主要(通常為活性金屬)陽極受負偏壓而使來自電解質溶液之金屬離子還原並電鍍到基板表面上，因此在酸產生期間，可能需要一些電性方面的重新配置(或許藉由切換不同的電性繼電器)使AGS可相對於此對電極受足夠正偏壓而造成酸產生。在任何情況下，AGS運作而降低電解質溶液的pH。因此，電鍍金屬並調整電解質溶液pH的方法可包含將基板表面及對電極曝露至電解質溶液、使該基板表面相對於該對電極受足夠的負偏壓而使金屬離子還原並電鍍到該基板表面上、及使AGS相對於該對電極受足夠的正偏壓而使自由氫離子產生。在一些實施例中，如以上參照反應11所述，pH調整可藉由透過在AGS之水分子的電解釋出氫離子而完成。

【0112】藉由陽極AGS吸附的電子可經由導電路徑被引導至與電解質溶液接觸的陰極表面並用以還原電解質溶液中的溶合金屬陽離子。此溶合金屬離子的還原造成未帶電的元素金屬電鍍出來到前述陰極表面上，因而降低浴中的金屬離子濃度。反應12針對Ni²⁺顯示這件事：



【0113】因此，在一些實施例中，電解質溶液中的金屬離子濃度可透過將一部分金屬離子電化學還原成電鍍出來到對電極上的非離子金屬物種而有效降低。此外，在一些實施例中，用以從電解質溶液電鍍出金屬的電荷量可大致相關到在AGS所釋出電子的總電荷。再者，在一些實施例中，某部份溶合金屬離子之電化學還原可與藉著在AGS產生自由氫離子所轉移的電荷大致或實質上成比例地發生。因此，在一些實施例中，發生在AGS的電解及金屬至陰極表面上的電鍍實質上取得平衡。由於此(至少在原則上)可能的平衡，在此一般將產生氫離子並使用一部分或所有釋出之電子來還原金屬離子及電鍍元素金屬的製程稱做金屬至酸(MTA)製程。使用此詞語係由於在某種程度上，前述製程在浴中造成金屬離子與氫離子的實效交換，如反應13所示：



【0114】當然，應理解當在此使用用語MTA製程時，要使製程構成MTA製程，金屬至酸的交換未必要完美、完整、或甚至具有定義之比例。或者說，只要在AGS所釋出電子的顯著部份係用以將金屬離子還原成固體形式以藉此降低其在電解質溶液中的濃度，在此通常便將該製程稱為MTA製程。在任何情況下，用以就pH偏移進行調整的MTA製程都是有利的，因為上述的偏移問題最常伴隨過多溶合金屬離子—例如 Ni^{2+} —的產生，且MTA製程具有理想地以供逆轉由以上反應1至7所造成之不平衡的正確比例而用金屬離子交換氫離子的潛力。而且，做為額外的潛在益處，對於因無論任何原因而具有比所電鍍金屬更貴重(noble)的無關金屬離子(例如 Ni^{2+} 胺基磺酸電鍍浴中的 Cu^{2+} 離子)之電鍍浴而言，將過多的主要金屬離子(例如 Ni^{2+})電鍍出來會伴隨著電鍍出此等無關之較貴重的金屬離子(Cu^{2+})。因此，在此事發生的實施例中，MTA製程甚至更可改善電鍍浴組成。因此，MTA製程使浴壽命得以延長，有可能減少洩放與進料的要求、以及免除對任何胺基磺酸用劑方案的需求。

【0115】在一些實施例中，典型的MTA製程可以恆電流的方式實行，且電流於每公升電鍍浴流體約0.01至約10安培(A/L)之間、或約0.05 A/L至約5 A/L之間、或約1 A/L至約4 A/L之間保持運作。取決於實施例，可就較佳地透過MTA製程所傳送的總電荷量(例如以庫倫為單位)而言描述適當MTA製程量或持續期間。在一些實施例中，可使用pH量測以估計在MTA製程中使給定電鍍浴體積回復目標pH值所要傳送的適當目標電荷量。在一些實施例中，可使用金屬含量量測以估計在MTA製程中使給定電鍍浴體積回復目標pH值或目標金屬含量所要傳送的適當目標電荷量。目標電荷量及當前pH位準之間的關係可依實驗或藉文獻數據及運算結果加以判定。當前pH位準可直接藉由機上pH計而量測，或其可

透過離線浴量測學數據的使用加以量測或估計。在任何情況下，當前的pH位準或金屬含量可提供估計適合給定電鍍浴之MTA製程量或持續期間的機制。

【0116】然而，pH位準或金屬含量並非用以估計適當MTA量或持續期間的唯一途徑。在一些實施例中，自從前次MTA操作以來的系統閒置時間、及/或自從前次MTA操作以來藉電鍍製程所傳送的電荷可提供合適基礎，以供估計較佳地於後續MTA操作中傳送之電荷量。在此將待透過後續MTA操作而傳送之目標電荷量稱做「MTA電荷差額」，而「MTA電荷差額」及系統閒置時間及/或已傳送電鍍電荷之間的關係通常會取決於特定電鍍浴化學以及電鍍設備的設計。在一些實施例中，做為已傳送電鍍電荷或系統閒置時間之函數而待傳送的目標「MTA電荷差額」已針對特定系統加以特性化，且因此藉由追蹤此等量，「MTA電荷差額」可在電鍍操作期間累積，是故當執行MTA製程的機會(像是因電鍍中排定的間隔)出現時，便已知要較佳地執行之適當的MTA製程量或持續期間。在若干如此實施例中，一旦達到預先指定之最小MTA電荷差額，便可將MTA製程排入電鍍設備之排程控制機制(例如操作軟體)中；而一旦在電鍍操作中出现合適間隔，便可執行適量或適當持續期間之MTA製程以匹配已知的MTA電荷差額(或至少執行持續某最大可容許時間，端看何者先發生)。

【0117】取決於實施例，在此揭露之pH調整及/或MTA製程及設備通常可與任何使用活性陽極、其陰極電鍍效率低於陽極溶解效率的金屬電鍍系統一起使用；或與任何運用在電鍍期間或閒置期內展現向上pH偏移之電解質溶液化學的電鍍系統一起使用。因此，在此所揭露的設備及方法通常可有機會應用到金屬的電鍍，該等金屬係在比在pH 0之氫釋出電位(0V vs. NHE)更低(或更負)的電位下所電鍍；且更概略而言可應用在假如金屬還原電位係比水在所用浴之pH下形成氫的穩定度更低的情況中。此材料類別中的一些金屬範例包含鎳、鈷、鈹、鋅、鎘、鉻、銻、錫及鉛、及此等材料之合金。其使用可受益自在此揭露之pH

調整及/或MTA製程及設備的電鍍化學範例包含但不限於：以硫酸鹽、胺基磺酸鹽、氯化物、及/或氟硼酸鹽為基礎的鐵及鐵合金鍍浴；以胺基磺酸鹽為基礎的鈹鍍浴；以鹽溴為基礎的鎳鍍浴；及鹽氯鋅鍍浴。

【0118】金屬離子錯合物在浴中的形成(其將還原電位推至比未錯合態更負的值)亦可能導致淨效率不佳及在工件陰極之共同的氫釋出反應，在電鍍與前述不同之相對貴重的金屬時亦然。是故，舉例來說，使用銅(正常還原電位約0.34V vs. NHE)的強力錯合溶液可使銅的還原電位在足夠強力的錯合環境中變得比NHE更負。

【0119】如所指出，可使用不同材料以形成AGS。在一些實施例中，此等材料可與該領域中已知用於尺寸穩定惰性電極(DSA)之該等者相似。在一些實施例中，合適材料包含導電性、在感興趣之電鍍浴中實質上不腐蝕的非腐蝕或抗腐蝕材料。在若干如此實施例中，抗腐蝕材料可利用釋出氧的貴重觸媒加以塗覆。在一些實施例中，抗腐蝕的底部基板材料可包含一或更多金屬，像是例如鈦、鉭、鋮、及鋇。在一些實施例中，主體係由此等抗腐蝕材料之一或更多者所形成，且該主體係以能夠促進在AGS之氫離子產生反應(像是藉由改善H₂O電解之動力學)的催化性塗層加以覆蓋(或部份覆蓋)。當然，對於組成AGS主體之抗腐蝕材料而言重要的是其是否為與催化性塗層相容的金屬或一些其它類型的材料。以上列舉之金屬係適當相容。用以增強水的水解之適當催化性塗層包含鉑、或選自鉑、鋮、鈦、鋇及鉭之氧化物的一或更多金屬氧化物。商業上可取得之合適催化性塗層包含但不限於由像是鋇及鉭氧化物(Optima IOA-HF)之混合金屬氧化物、或鉑(Optima IOA-PTA)所組成的Siemens Optima[®]陽極塗層。

【0120】此外，如以上所指出，就尺寸、形狀、定位、位向...等而言，AGS可具有許多配置，且不同特定AGS實施例係在以下於圖5A、5B、及5C的背景中詳細揭露。當然，此等實施例係為了說明在此所揭露之發明概念而詳細描述，

並理解不應將此等發明概念解讀成在範圍上受限於所具體描述的AGS配置。由於係AGS的表面增強氫離子的產生反應(例如藉由改善 H_2O 電解之動力學)，因此一般來說，具有高單位體積表面積的結構可能在一些情況中較佳。在一些實施例中，類似網格的結構提供如此高單位體積表面積。亦注意儘管AGS係與存在於電鍍槽之通常的陽極及陰極表面—亦即，陰極晶圓基板及陽極金屬離子源—分開作用的陽極表面，然而可藉由共享通常存在於電鍍槽中的電源—雖然在一些情況中伴隨著改造—而使AGS受偏壓成具備陽極電位。舉例來說，如以下將更詳細描述，在一些實施例中，AGS可透過通常對基板提供負陰極偏壓的相同導線及電源而受偏壓成具備正陽極電位。在一些情況中，此可藉由切換或反轉電源的極性或藉著使用繼電器以改變電源至基板之導線連接而完成。

【0121】 取決於實施例，通常可將AGS連同形成電鍍一組基板之方法的子部份之pH調整及/或控制程序一起看待，或一般可將其視為基板電鍍設備或系統之與pH調整及/或控制相關的構件。因此，提供若干可在電鍍系統內使用的可能之AGS實施例的描述及說明是有用的。然而同樣地，應理解以下揭露之電鍍系統係為了大致上、但以具體用語說明不同可能的AGS相關配置及pH控制應用所描述。所揭露之特定硬體並非意圖限制所揭露之AGS相關發明概念的範圍。再者，應理解以下在圖5A、5B、及5C之背景中所描述的AGS配置及實施例之任何者可結合如上述及如圖4A及4B所示之氧移除裝置一起使用。

【0122】 AGS通常係與容置陽極的電鍍槽一起使用，該陽極在電鍍期間用作基板的對電極且亦用作待電鍍至基板上之金屬的來源。在一些實施例中，此陽極亦可作為AGS的對電極。在其它實施例中，AGS可相對於不同的對電極而受偏壓。如以下將更詳細說明，AGS本身可或可不與電鍍槽整合而形成。在一些實施例中具有自足式AGS系統，該自足式AGS系統具有其自己的電極、pH計、電源及控制器，其可(因例如追蹤晶圓或追蹤傳送穿過浴的電荷所需而)與主要電

鍍工具設備的控制器溝通。系統元件之一部分(亦即，所選出的系統元件列項)可定位於、裝設至、或懸掛在壁上而進入浴的液體中(例如容許電極及/或pH計浸入浴電解液)。所選出的系統元件子列項可包含1)AGS惰性尺寸穩定陽極、2)適於藉由電鍍包含在浴中的金屬而進行抽取(extract)的陰極(例如由浴之金屬所製成的陰極；或以鉑所塗覆之基板，該基板可接著被鍍以浴之金屬，且隨後不時使浴所電鍍的金屬受蝕刻而讓曝露的Pt表面再生)、3)至電極的電連接、及4)pH探測器。未浸在浴中的系統部件可包含用以使電流傳送於電極之間的電源、與pH探測器溝通的控制器，該控制器將該pH探測器的訊號轉換成監測浴之pH的pH讀值，以及接收來自該探測器的訊號以判定如何及何時控制/起始至該電源的功率/電流。電鍍槽亦可包含用以在電鍍槽及用作電鍍浴流體之貯槽的外部容器之間建立流體連接的一或更多流體連接部。在一些實施例中，AGS、可能還有其對電極可位在此外部容器中。流體連接部亦可用以將電鍍浴流體循環於電鍍槽各處且可能引導其對著受電鍍基板的表面。此外，在一些實施例中，電鍍槽可包含膜或其它分隔部，該膜或其他分隔部設計成用以在某種程度上將陽極隔室及陰極隔室流體分隔而使在該二隔室中可維持不同的電鍍浴流體化學。

【0123】 在具有複數電鍍槽的電鍍系統中，於此等槽之每一電鍍浴中所執行的基板電鍍可伴隨著運用如上述之酸產生表面(AGS)的浴pH維持及/或調整程序。在一些實施例中，自動化電鍍設備內或連接至該自動化電鍍設備的數據處理系統追蹤發生在個別槽內之持續進行的電鍍以及每一槽中所包含之浴的浴組成及/或pH。當數據處理系統判定特定電鍍槽內所包含之電鍍浴流體的pH位準係(或可能)超出必要及/或理想pH範圍時，該數據處理系統可針對該特定電鍍浴起始以AGS為基礎的pH調整程序。數據處理系統在判定特定槽是否、或可能超出範圍時可仰賴的考量包含但不限於：特定槽中之pH位準的一或更多直接量測結果、自從前次pH修正程序執行以來在特定槽中電鍍的基板數目之計數或估計

值、自從前次pH修正操作以來透過在特定槽中執行的電鍍製程所傳送之總電荷的計數或估計值、特定電鍍槽自從前次pH修正操作以來已處於閒置的時間量、及/或對應至特定電鍍槽之累積的MTA電荷差額(如上述)。假如數據處理系統的確判定槽的浴pH位準係、或可能超出理想pH範圍，則該數據處理系統基於進一步考量可能或可能不起始以AGS為基礎之pH修正程序，該等進一步考量可包含但不限於以下者：特定槽之浴pH位準係超出理想範圍多遠、及該特定超出範圍的槽是否正在電鍍基板—假如係如此，則可能合理化而將pH修正至少延遲至此基板完成。在一些實施例中，MTA製程係實行僅持續相當短的時期，與基板電鍍後步驟並行(像是在基板潤洗、收回、及基板移除步驟期間)。

【0124】 另一組可被數據處理系統在其判定是否起始以AGS為基礎之pH修正時納入考慮的考量相關於電鍍系統中之其它槽的狀態。在一些實施例中，選擇就個別電鍍浴起始以AGS為基礎之pH修正的時機可包含其它電鍍槽之量測的浴pH位準、其它電鍍槽之累積的MTA電荷差額(如上述)、辨識具有帶著最高pH或最高MTA電荷差額之電鍍浴的槽、維持或達成可接受的基板處理產量是否要求基板立刻受電鍍、及相關地，是否有任何其它槽可立即用以接受基板以供電鍍。

【0125】 假如數據處理系統內做出起始以AGS為基礎之pH調整程序的決定，則在一些實施例中，系統會由將待修正pH的槽或複數槽指定為暫時不可用來開始。在如此指定後，以AGS為基礎之pH調整程序會於所指定的槽起始而電鍍延後進行。在pH調整完成後且現在pH位準在可接受的範圍內，數據處理系統會將此等槽重新指定為可用於電鍍，且該等槽會維持如此指定，直到此等特定槽再次符合pH調整的標準。

【0126】 儘管此有關起始以AGS為基礎之pH修正的決策已在數據處理系統的背景中加以描述，然而由該領域中具有通常知識者當然輕易察知的是前述

有關起始以AGS為基礎之pH修正的考量及決策可由任何具有大於一電鍍槽之組合的電鍍設備之操作員手動執行。在一些實施例中，偏好將前述考量之決策程序及分析使用如上述數據處理系統自動化，然而在其它實施例中，手動分析及控制可為有利且較佳。

【0127】 另一可運用AGS之多重槽電鍍系統配置涉及由該系統之二或更多或所有電鍍槽透過流體連通所共享的電鍍浴貯槽。儘管每一槽通常具有電鍍在其中執行之其自己的電鍍浴，然而在一些實施例中，可將電鍍浴流體之儲備量透過對共同、共享的貯槽之流體連接提供至每一個別的浴。在一些運用共享貯槽的實施例中，以AGS為基礎之pH調整程序可實際上發生在該共享貯槽本身內，而非在個別電鍍槽內。在若干如此實施例中，此可去除個別電鍍槽具備其自己專屬之AGS的需求，但更重要地，其可去除為了使其pH位準達理想範圍內而將個別電鍍槽離線(亦即，指定成不可用於電鍍)的需求。因此，在此等種類的配置中，取代在個別電鍍槽內監測及調整pH位準，可在不延遲個別槽中之電鍍操作的情況下按需求監測並持續調整共享之浴貯槽的pH位準，而個別槽內之pH位準係同時憑借其至共享貯槽的流體連接而保持在規格內。然而，亦應注意電解質溶液浴貯槽的併入及使用並不限於多重槽電鍍系統配置—單一槽配置亦可運用浴貯槽，如顯示於圖4A及4B之浴貯槽450所示。再者，取決於實施例，就剛才描述的相同理由之許多者而言—像是，舉例來說，如此定位可在不將槽410指定成不可用於電鍍的情況下容許電鍍槽410中之電解質溶液的pH調整(如上述)—將AGS定位於浴貯槽450內可具可行性。

【0128】 如以上所指出，就尺寸、形狀、定位、位向...等而言，AGS本身可具有許多配置。顯然，不可能提供可能且與在此所揭露發明概念一致的所有可能配置之詳細描述。因此，亦如以上所指出，應將目前相關於圖5A、5B、及5C所描述的實施例視為例示性而非將發明概念限制於接下來的揭露內容中。且

此外，應注意相關於圖5A、5B、及5C所描述的AGS配置可在一些情況中於如圖4A及4B所示、具有氧移除裝置之電鍍系統中加以實施。

【0129】圖5A示意性地顯示酸產生表面(AGS)之一實施例，該酸產生表面(AGS)係設計成具有碟形配置而使其可代替半導體基板插入所示之電鍍槽510。在一些實施例中，碟包含具有催化性塗層的主體，在對該碟施加足夠的正電壓時，該催化性塗層從電鍍浴之一或更多成份釋出氫離子。在若干如此實施例中，氫離子係透過在催化性塗層表面的電解而自水分子釋出。在一些實施例中，碟的主體可包含導電性、在電鍍浴中實質上不腐蝕的抗腐蝕材料，像是例如鈦、鈮、鋮、或銨。在一些實施例中，塗層可包含鉑或選自銨及鈮之氧化物之一或更多金屬氧化物。在一些實施例中，碟可具有選自約100 mm、200 mm、250 mm、300 mm、350 mm、400 mm、約450 mm之直徑。在一些實施例中，可能是一直徑範圍適合該碟，其中可能的範圍之高端點及低端點係選自前述直徑之任何組合。在一些實施例中，碟可具有選自約0.5 mm、1 mm、2 mm、3 mm、4 mm、及5 mm之厚度。在一些實施例中，可能是一厚度範圍適合該碟，其中可能的範圍之高端點及低端點係選自前述厚度之任何組合。

【0130】亦顯示於圖5A的是AGS碟500要插入的杯體/錐體抓斗組件520。在其開放配置522，抓斗組件係如圖中藉箭號502所指出準備好接受AGS碟500。在AGS碟500插入後，抓斗係如藉虛線雙箭號504所指出操作至其關閉配置524。在關閉且AGS碟500穩固地就定位之後，抓斗組件520係如藉箭號506所指出降入電鍍槽510且具體來說降入電鍍浴512。在此階段，AGS係就定位以供執行像是以上已描述的金屬至酸(MTA)製程。

【0131】在此實施例中，鎳為被電鍍金屬—因此圖中顯示鎳陽極514—且因此MTA製程的整體效果將為如以上詳述以 Ni^{2+} 陽離子交換 H^{+} 離子。此外，由於在此實施例中，鎳陽極514用作AGS碟500的對電極，MTA製程造成釋出的Ni

電鍍回鍍陽極514上，因此鍍陽極514實效上做為陰極。是故，在MTA製程期間，AGS碟500將相對於鍍陽極514(同樣地，其在MTA期間用作AGS之陰極對電極)受正偏壓，其與會在電鍍期間施加至固持在抓斗中的基板之偏壓相反。因此，圖5A所示之電源530具有將其施加至AGS碟及鍍陽極之電壓差的極性逆轉的能力。在圖5A中，極性逆轉係示意性地視為發生在電源530內，然而，應理解可使用外部電切換機構來提供此極性逆轉。

【0132】亦顯示於圖5A的是浴貯槽540及再循環泵542，其共同增加電鍍槽510可用的電鍍浴流體體積。再次注意，如以上相關於圖3D所述，單一浴貯槽可將電鍍浴流體之儲備量提供至複數電鍍槽510。在圖5A所示之實施例中，儘管存在著浴貯槽，以AGS為基礎之pH調整係在電鍍槽510本身中執行。

【0133】在一些實施例中，圖5A所示之AGS碟500可以自動化工具方法加以運用。舉例來說，可在MTA製程中利用AGS碟500以供調整圖3D之電鍍系統307的個別槽309、311、313之pH位準。參照圖3D，在若干如此實施例中，AGS碟500可像仿擬基板(dummy substrate)般被搬運及儲存，而在特定槽309、311、313係指定用於pH修正時—基於上述考量—AGS碟可經由後端機器人325移動至指定用於pH修正之該特定槽，並在MTA製程中運用以調整該指定槽內的浴pH位準。

【0134】亦可將酸產生表面(AGS)運用作為電鍍設備之實質上整合的部件，或更具體來說，可將酸產生表面實質上整合固定至電鍍槽之一些內部部份。舉例來說，AGS可位在圖3D所示之電鍍設備的個別電鍍槽309、311、313之每一者內，且因此與每一槽內之電鍍浴接觸而得以執行pH調整。因此，大致上，可配置電鍍設備而使其包含：用以容納電鍍浴的電鍍槽；用以將基板固持在該電鍍浴中的安裝部；用以在該基板固持於該安裝部中時對該基板供應電壓偏壓的基板電接點；用以在接觸對電極時對該對電極供應電壓偏壓的對電極電接點；

用以在相對於該對電極電接點供應足夠正電壓偏壓時於浴中產生自由氫離子的AGS；及一或更多電功率單元，該等電功率單元用以相對於該對電極電接點對該基板電接點供應負電壓偏壓—足以將金屬離子自該浴還原並電鍍至該基板表面—及相對於該對電極電接點對AGS供應正電壓偏壓—足以在AGS產生自由氫離子。

【0135】圖5B為具有用以執行pH調整程序之整合式AGS構件560的電鍍設備550之示意性代表。在圖中，整合式AGS構件係為固接至電鍍槽510內壁之AGS環560的形式。圖5B中所展現之環形AGS 560的一潛在益處為起因於AGS在電鍍槽510中的徑向朝外定位，由此AGS所產生的氧氣體氣泡傾向分散成在徑向上遠離基板位置，因而較不可能干擾該基板且較不可能潛在地在該基板表面上造成異常。因此，在氧氣泡之分散係充分完成的一些實施例中，基板可於MTA操作期間留在浴中且與槽分開。一些具有如圖5B所示之環形AGS的實施例可額外包含在環形AGS 560上方的膜。該膜可發揮作用以進一步遮蔽基板免於MTA製程期間在AGS環所產生的氧氣泡。圖5B中所展現之電鍍設備550的其它構件包含電鍍槽510、抓斗組件520、電源530、浴貯槽540、及泵542。浴貯槽540及再循環泵542提供如以上相關於圖5A所述之相同功能性。

【0136】為了電鍍基板，將固持該基板(其不可見)之抓斗組件520(如箭號506所示)降入電鍍浴512，並使用電源530以相對於(透過未顯示之對電極電接點)用做對電極之鎳陽極514而(透過未顯示之基板電接點)對基板施加負電壓偏壓。為了執行如上述之MTA pH調整程序，將電鍍結束，使基板升出浴，並相對於鎳陽極514對AGS環560施加正電壓偏壓—亦即，具有與用於電鍍者相反之極性—使酸在AGS環560產生。在圖5B所展現的環AGS配置中，除了增加浴 H^+ 濃度，MTA製程的執行亦造成多餘的 Ni^{2+} 被重新沉積回鎳陽極514上，與圖5A所顯示之AGS碟配置的情況中所發生者相似。

【0137】在圖5B所示之實施例中，正(亦即，逆轉之)電壓偏壓係藉由在電鍍期間對基板施加負電壓偏壓之相同電功率單元/電源530所施加。因此，圖5B所展現之電功率單元/電源530做為雙用途電功率單元發揮作用，其用以相對於對電極電接點—在此情況中為鎳陽極514，對基板電接點供應負電壓偏壓，且亦相對於鎳陽極514對AGS環供應正電壓偏壓。此外，在運用雙用途電功率單元之一些實施例中，電鍍設備可包含一或更多電繼電器，該一或更多電繼電器控制不同的電連接，俾以實現對AGS及基板施加不同極性之電壓偏壓。因此，在一些實施例中，可具有控制雙用途電源/電功率單元及基板電接點之間之電連接的第一繼電器、及控制雙用途電功率單元及AGS之間之電連接的第二繼電器。在若干如此實施例中，在電鍍期間，第一繼電器閉合而第二繼電器開放，使得將相對於對電極電接點之負電壓偏壓供應至基板電接點，而在MTA製程期間，第一繼電器開放而第二繼電器閉合，使得將相對於對電極電接點之正電壓偏壓供應至酸產生表面。此類型的配置係示意性地顯示於圖5B，其中電鍍繼電器532做為前述之第一繼電器，而MTA繼電器534做為前述之第二繼電器。注意儘管使用單一雙用途電功率單元具有若干好處(可能有低成本、小型...等)，然而運用多於一電源/電功率單元之配置亦為可能。舉例來說，電鍍設備550可包含用以相對於對電極電接點對基板電接點供應負電壓偏壓之第一電功率單元、及用以相對於對電極電接點對酸產生表面供應正電壓偏壓之第二電功率單元。亦可使用電繼電器組以在複數功率單元配置中控制電連接及電壓偏壓的施加，相似於像是圖5B中所運用之繼電器的方式。

【0138】在一些實施例中，具有在浴中之分開的AGS(惰性陽極)及陰極(對電極)，其透過被監測的浴pH而受電腦控制以判定pH修正何時啟動且持續多久。浴係與更多槽之一者中的電解液連通。氣泡係藉由以下方式而避免導入槽中：

容許氣泡上升繞過AGS系統之電極、及/或以膜(多孔性)將氣泡轉向繞過AGS系統之電極以防止氣泡進入槽流。

【0139】 因此，在一些實施例中，亦可將AGS運用在具有電鍍浴流體體積之一裝置中，該電鍍浴流體體積與包含在該裝置對其執行pH維持及/或調整之一或更多電鍍槽中的流體體積有所區別。在如此包含AGS的pH調整裝置的情況中，該裝置及一或更多電鍍槽之間的一或更多流體連接容許浴流體的交換，使得在該裝置中產生的氫離子可傳送至該一或更多槽。因此，舉例來說，在一些實施例中，如此裝置可為酸產生浴貯槽(AGBR)，其包含：用以容納電鍍浴流體體積的容器、用以建立該容器及電鍍槽之間之流體連接的流體連接部、設置於該容器內的AGS及對電極電接點、及用以相對於該對電極電接點對AGS供應足以產生自由氫離子之正電壓偏壓的一或更多電功率單元。如同在此揭露之AGS的其它實施例，自由氫離子可藉由水分子的電解而在AGS產生，該電解在此情況中係發生於AGBR內的電鍍浴流體體積中。在一些實施例中，AGBR及電鍍槽之間的流體連接部可包含用以(持續或定期地)接受來自電鍍槽之電鍍浴流體流的入口導管、用以將電鍍浴流體流傳送至該電鍍槽之出口導管、及流體連接至該入口及/或出口導管並用以在該入口及/或出口導管內供應流體壓力的再循環泵。由於如此AGBR係設計用以增加其所連接到的電鍍槽或複數電鍍槽中的氫離子濃度，因此流動於出口導管內之電鍍浴流體的pH一般低於流動於入口導管內之電鍍浴流體的pH(假如啟動或已啟動AGS)。注意在一些實施例中，AGBR可能是將電極(AGS及/或陰極對電極)定位成與電鍍槽之電解液流體連通、然而使來自該等電極(AGS及/或陰極對電極)的氣泡或顆粒不會變得有問題的便利方式。

【0140】 圖5C顯示AGBR裝置561，且該示意圖顯示若干前述技術特徵。在圖中，AGBR包含：用以容納電鍍浴流體568之體積的容器566、兩者皆設置在該容器內並接觸浴流體的AGS 562及對電極564、用以相對於對電極564對AGS

562施加正偏壓電壓以在浴流體568內產生氫離子的電功率單元/電源570、再循環泵542、及將AGBR裝置561連接至電鍍槽510的流體連接部544及546。在一些實施例中，其實效上做為陰極的對電極可由鎳及/或鈦所構成。

【0141】在圖5C中連接至AGBR裝置561的電鍍槽510及其相關構件係與示意性地顯示於圖5B者相似。包含在圖5C的是抓斗組件520、槽510內的電鍍浴512、準備好降入浴512(如藉由箭號506所指出)中的抓斗組件520、浴512中的鎳陽極514、及用以相對於鎳陽極514對抓斗組件520內的基板(未顯示)供應負偏壓電壓之功率單元/電源530。然而，一重要的差異在於圖5C之電鍍槽510本身在其內部不包含AGS。反而是，pH位準係在電鍍浴512內透過伴隨著酸產生浴貯槽561的流體連接部544及546所調整及保持。

【0142】儘管圖5C顯示與電鍍槽510實體分開且獨立的酸產生浴貯槽(AGBR)561，然而在一些實施例中，該二者可實體相鄰或附接至彼此，只要包含在AGBR中的浴流體體積與包含在槽510中的體積有所區別(儘管相連)即可。再者，在一些實施例中，AGBR可實際上位於電鍍槽510內，同樣地，只要包含在AGBR中的浴流體體積與包含在槽510中的體積有所區別即可。在其它實施例中，AGBR可與如圖5C所示相似地定位在連接至槽510之電鍍流體再循環迴圈內。因此，取決於配置，可合理地將AGBR視為電鍍設備550之構件，而在其它實施例中，可將其視為分開的裝置。

【0143】此外，在一些實施例中，AGBR可做為多重槽電鍍設備(像是顯示於圖3D之自動化電鍍設備307)中的構件。如以上所討論，設備307之槽309、311及313可流體連接至共享的電鍍浴貯槽(未顯示於圖3D)，且在一些實施例中，此共享貯槽可包含AGS及對電極，像是顯示於圖5C之該等者。如以上所說明，在若干如此實施例中，共享貯槽內之AGS及對電極的存在可去除個別電鍍槽具有其自己專屬之AGS的需求。更重要地，其可去除個別電鍍槽在使其pH位準達理

想範圍內時放棄電鍍操作的需求。因此，在多重槽電鍍設備中用作AGBR的共享貯槽可提供若干好處。

【0144】由於AGBR 561具有位在與其所流體連接之電鍍槽510者有所區別的電鍍浴流體568之體積內的AGS 562及對電極564，因此AGBR 561經常運用其自己專屬、與用以在槽510中電鍍之電源530有所區別的輔助電源/電功率單元570。在一些實施例中，運用專屬的電源570容許AGBR 561中的MTA製程與運行於電鍍槽510中的電鍍操作平行(同步)運行。然而，在一些實施例中，專屬的輔助電源係未必需要或甚至未必較佳。

【0145】舉例來說，在多重槽電鍍設備(像是圖3D之307)中，假如用於AGBR之額外電源在經濟上並不合理，則可向目前未使用其電源電鍍工件之電鍍槽309、311、313「借用」一者。此「借用」可透過繼電器開關系統而完成，該繼電器開關系統能夠將「借用」電源之正導線連接至AGBR的AGS，而將「借用」電源之接地或負導線連接至AGBR的對電極。在一些實施例中，可使用上述數據處理系統以實行「借用」電源及啟動適當電子繼電器及/或開關所需的必要排程。

【0146】注意，不同於以上相關於圖5A及5B所討論之AGS實施例，在AGBR 561的操作中，多餘的 Ni^{2+} 陽離子存在於電鍍浴512中，儘管透過MTA製程而自浴移除，然而其並未重新沈積回電鍍槽510中的鎳陽極514上。反而，自浴512所移除的 Ni^{2+} 陽離子係沉積至AGBR容器566內的對電極564上。然而，情況通常是未重新收集到陽極514上的鎳量比起典型的鎳陽極容量係相對非常小。

運用氧濃度減少之方法

【0147】亦在此揭露的是將金屬電鍍至半導體基板上的方法，該方法減少用於電鍍操作中的電解質溶液之至少一些部份者的氧濃度。在一些實施例中，電鍍之金屬為鎳，而在一些實施例中，電解質溶液中的氧濃度係減少至約1 ppm或更少。在一些實施例中，電解質溶液中的氧濃度係減少至約10 ppm或更少；

或更確切地，減少至約5 ppm或更少；或再更確切地，減少至約2 ppm或更少；或甚至再更確切地，減少至約0.5 ppm或更少。

【0148】此等方法可於像是上述該等者之電鍍槽中執行。因此，在一些實施例中，電鍍槽可具有包含金屬陽極(例如鎳陽極)之陽極腔室、陰極腔室、介於該陽極腔室及該陰極腔室之間的多孔性分隔部。多孔性分隔部係於以上描述，且因此其可用以在電鍍期間允許離子電流的通過，但至少在一定程度上抑制電解質溶液的通過。

【0149】因此，在像是顯示於圖6者的一些實施例中，電鍍方法600可包含減少電解質溶液中的氧濃度之減少步驟610、使具有減少之氧濃度的該電解質溶液流入電鍍槽之陽極腔室的流動步驟620、使氧濃度減少之該電解質溶液與該陽極腔室中所包含的鎳陽極接觸之接觸步驟630、及將鎳自該電解質溶液電鍍至陰極腔室中的基板上之電鍍步驟640。在一些實施例中，可將陰極腔室中的電解質溶液保持在一些預定範圍內的pH，該等預定範圍像是介於約pH 3.0及5.0之間；或更確切地，介於約pH 3.5及4.5之間；或再更確切地，介於約pH 3.8及4.2之間。在一些情況中，步驟610、620、630、及640之任二或更多者可在相同時間執行。在不同實施例中，步驟610、620、及630係同時執行，而電鍍系統閒置(亦即，而電鍍未執行)。在一些實施例中，步驟610、620、及630係連續執行，而電鍍步驟640係間歇性地(每當有基板且處於電鍍條件時)執行。依此方式，陽極電解液氧濃度保持得低而陽極電解液pH在系統於電鍍/基板循環之間閒置時保持穩定。

【0150】此外，在一些實施例中，電鍍方法可更包含將電解質溶液流至具有氧濃度之陰極腔室，使得流至陽極腔室之電解質溶液中的氧濃度少於流至陰極腔室之電解質溶液中的氧濃度。圖4B示意性地顯示電鍍系統400，其中在操作期間，分別流至陽極及陰極腔室420、430之電解質溶液的濃度可如剛才所述，

因為氧移除裝置480係如以上參照圖4B所詳述位於陽極腔室再循環迴圈425中，但非在陰極腔室再循環迴圈435中。

【0151】 用於在此所述之電鍍方法中的電解質溶液之特性亦可加以變化。舉例來說，取決於實施例，電解質溶液可具有約10 ppm或更少、或約5 ppm或更少、或約2 ppm或更少、或約1 ppm或更少、或約0.5 ppm或更少、或約0.2 ppm或更少之氧濃度。pH範圍亦於以上討論且，如所討論，適當的pH範圍可介於約pH 3.5及4.5之間、或介於約pH 3.0及5.0之間、或介於約pH 3.8及4.2之間。同樣地，取決於實施例，電解質溶液在電鍍操作期間的溫度可保持在約攝氏20度以上、或約攝氏30度以上、或約攝氏35度以上、或約攝氏40度以上、或約攝氏45度以上、或約攝氏50度以上、或約攝氏55度以上。特別是，針對鎳電鍍，電解質溶液在電鍍操作期間的溫度可保持在約攝氏35度以上、或約攝氏40度以上、或約攝氏45度以上、或約攝氏50度以上、或約攝氏55度以上、或約攝氏60度以上、或介於約攝氏30及60度之間、或介於約攝氏35及55度之間、或介於約攝氏40及50度之間。

【0152】 在電解質溶液組成方面，針對鎳電鍍可使用若干合適的胺基磺酸鎳鍍浴溶液，像是例如可取自Enthone Inc.、DOW Nikal BP、及Shitaya之該等者。細節係列示於下表：

[表I]

操作條件/浴成份	ENTHONE NI200		DOW NIKAL BP		SHITAYA	
	標稱	範圍	標稱	範圍	標稱	範圍
鎳	75 g/L	70 至 80 g/L	90 g/L	60 至 120 g/L		

胺基磺酸鎳	323 g/L	260 至 390 g/L	320 g/L	210 至 430 g/L	350 g/L	250 至 450 g/L
溫度	55 °C	50 至 60 °C	57 °C	50 至 62 °C	47 °C	
pH	4.0	3.5 至 4.5	4.0	3.5 至 4.5	4.0	3.5 至 4.5
硼酸	30 g/L	25 至 40 g/L	40 g/L	38 至 56 g/L	35 g/L	30 至 40 g/L
添加物*/濡濕 劑**	30 g/L*		10 ml/l**	5 至 15 ml/l		
陽極活化劑	63 ml/L	48 至 85 mL/L	15 ml/L	10 至 20 ml/L	6 g/L	2 至 10 g/L

【0153】 注意大部分的商業鎳鍍液包含像是氯化鎳及/或溴化鎳之「陽極活化劑」以促進均勻的陽極腐蝕。亦可在鎳電鍍溶液中使用「增亮劑」，但在一些實施例中，此並非必要或甚至並非較佳。在一些實施例中，如此增亮劑鎳添加物可為了晶粒微化之一般目的而添加。鄰苯甲醯磺醯亞胺為過去已用於胺基磺酸鎳浴中的一如此範例。通常用於銅電鍍之許多有機「添加物」一般不用在鎳電鍍中。然而，硼酸係通常以少於約45 g/L的濃度(為了避免結晶)存在做為陰極緩衝劑。

【0154】 可使用不同技術及方法以減少流至陽極及/或陰極腔室之電解質溶液中的氧濃度。在一些實施例中，減少電解質溶液中的氧濃度可包含將電解質溶液脫氣。在一些實施例中，減少電解質溶液中的氧濃度可包含將電解質溶液以實質上不具有氧之氣體通氣。實質上不具有氧之氣體可為惰性氣體，像是例如氮及/或氬。

【0155】 一些電鍍方法可包含假如電鍍槽內的一些製程條件已漂移出其預定操作範圍，則對電鍍系統之操作員—無論其為人類操作員、自動化系統控制器...等—傳送訊息、或警報、或警告...等。因此，舉例來說，一些電鍍方法可包含以下步驟：感測電鍍槽中的電解質溶液之pH，且假如感測之pH大於約pH 4.5、或在一些實施例中大於約4.2、或在一些實施例中大於約5.0，則傳送警報。

【0156】 同樣地，一些電鍍方法可包含在判定電鍍槽內的一些製程條件已漂移出其預定操作範圍時調整製程參數、條件...等。因此，舉例來說，一些電鍍方法可包含以下步驟：感測電鍍槽中的電解質溶液之pH，且假如感測之pH大於約4.5、或在一些實施例中大於約4.2、或在一些實施例中大於約5.0，則在將該電解質溶液流入陽極腔室前進一步減少該電解質溶液中的氧濃度。在另一實施例中，電鍍方法可包含以下步驟：感測陽極腔室中的電解質溶液之氧濃度，且假如感測之氧濃度大於約1 ppm、或在一些實施例中大於約0.5 ppm、或在一些實施例中大於約2 ppm、或在一些實施例中大於約5 ppm、或在一些實施例中大於約10 ppm，則在將該電解質溶液流入該陽極腔室前進一步減少該電解質溶液中的氧濃度。

【0157】 更概略而言，在此揭露之技術可視為在於具有陽極及陰極腔室之電鍍槽中將金屬(像是鎳)自電解質溶液電鍍至半導體基板上時防止該電解質溶液的pH增加至大於預定最大pH位準的方法。如此方法可包含以下步驟：在將電解質溶液流入電鍍槽之陽極腔室前，將該電解質溶液中的氧濃度減少至約預定最大氧濃度位準或其以下。取決於實施例，適當的預定最大pH位準可為pH 5.0、或pH 4.5、或pH 4.2，而適當的預定最大氧濃度位準可為10 ppm、或5 ppm、或2 ppm、或1 ppm、或0.5 ppm、或0.2 ppm、或0.1 ppm。

【0158】 在不同實施例中，減少陽極電解液中的氧濃度之方法係搭配減少該陽極電解液之pH的直接方法使用。如此直接方法包含如相關於圖5A-C所描述

之運用AGS(酸產生表面)的該等者。做為範例，運用操作610、620、及630之方法係在正常晶圓處理期間連續執行。操作640係在每當電鍍晶圓時執行。定期地，方法切換至其中酸係如上述自酸產生表面產生的模式。當 pH 返回規格(或與此不同，判定酸產生製程已進行足夠程度)時，酸產生製程可停止一段時間。

實驗

【0159】 為了說明氧移除對於電鍍槽中之pH偏移的效果，對與鎳陽極保持接觸之閒置電解質浴溶液(亦即，在無電荷傳送的狀態)在10天的期間內做pH量測。結果係顯示於圖 7。如自圖中可見，在無氧移除的情況下，電解質溶液之pH在7天內從3.8增加至4.5。此電解質溶液在其流至陽極腔室時的溶氧濃度為~4.8 ppm。

【0160】 相反地，當執行氧移除時，流至陽極腔室之電解質溶液中的溶氧濃度減少至~0.7 ppm。如圖7所示，結果為電解質溶液在相同的7天期間內於pH方面僅展現出從pH 4.1至pH 4.4之非常漸進的上升。因此，如圖7所示，已顯示氧的移除明顯減少由閒置鎳電鍍浴溶液所展現的pH偏移。

【0161】 此外，預期將流至陽極腔室之陽極電解質溶液的溶氧濃度進一步減少會造成比圖7所示者甚至更少的pH偏移。除了其它理由之外，此係受到圖1C之氮沖洗實驗(~0.2 ppm溶氧)在10天期間內於pH方面未造成變化的事實所支持。

其他實施例

【0162】 儘管前述製程、系統、設備、及組成已為了促進理解之明晰的目的而在一定程度上詳細描述，然而對於該領域中具有通常知識者將顯而易見的是可在隨附請求項之範圍內執行若干改變及修改。應注意具有許多實施在此揭露之製程、系統、設備、及組成的替代性方式。因此，應將所揭露實施例視為例示性而非限制性，且不應將每一隨附請求項之範圍限制於在此所述實施例之特定細節。

【符號說明】

【0163】

100	設備
101	組件
102	杯體
103	錐體
104	支柱
105	頂部板
106	轉軸
107	馬達
108	螺絲
109	托架
111	晶圓固持器
113	驅動缸
115	板
117	板
119	樞軸接合部
121	樞軸接合部
142	前側
143	唇密封件
145	晶圓
149	密封件
307	電鍍系統

309	電填充模組
311	電填充模組
313	電填充模組
315	電填充後模組/EBR模組
317	電填充後模組/EBR模組
319	電填充後模組/EBR模組
321	化學稀釋模組
323	中央電填充浴
325	後端機器人手臂
329A	卡匣
329B	卡匣
331	對準器
333	用劑系統
337	泵送單元
339	電子單元
340	前端機器人手臂
350	傳送站
400	電鍍系統
410	電鍍槽
420	陽極腔室
422	陽極
425	陽極迴圈
430	陰極腔室
435	陰極迴圈

437	流歧管
440	多孔性分隔部
450	浴貯槽
460	泵
470	過濾器
480	氧移除裝置
500	AGS碟
502	箭號
504	雙箭號
506	箭號
510	電鍍槽
512	電鍍浴
514	鎳陽極
520	抓斗組件
522	開放配置
524	關閉配置
530	電源
532	電鍍繼電器
534	MTA繼電器
540	浴貯槽
542	再循環泵
544	流體連接部
546	流體連接部
550	電鍍設備

560	AGS環
561	AGBR
562	AGS
564	對電極
566	容器
568	電鍍浴流體
570	電源
700	電鍍設備
710	流形塑板
710a	流口
715	流口
725	流轉向器
735	支撐構件
740	膜
750	陽極腔室
755	電鍍槽
760	陽極
770	陰極腔室
1001	流體導管區段
1002	流體導管區段
1011	流體導管區段
1012	流體導管區段
1021	流體導管區段
1022	流體導管區段



【發明摘要】

【中文發明名稱】 用以保持鎳電鍍浴中之PH值的設備與方法

【英文發明名稱】 APPARATUSES AND METHODS FOR MAINTAINING PH
IN NICKEL ELECTROPLATING BATHS

【中文】

在此揭露的是用以電鍍鎳至半導體基板上之電鍍系統，該系統具有用以在電鍍期間容納電解質溶液之電鍍槽，該電鍍槽包含陰極腔室及用以固持鎳陽極之陽極腔室，且該系統具有配置成在該電解質溶液於電鍍期間及當該系統不電鍍時的閒置時間內流至該陽極腔室時減少該電解質溶液中的氧濃度之氧移除裝置。亦在此揭露的是在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，該電鍍槽具有陽極腔室及陰極腔室，該等方法包含將電解質溶液中的氧濃度減少；使該電解質溶液流入該陽極腔室並接觸其中的鎳陽極；及將鎳自該電解質溶液電鍍至該陰極腔室中的基板上，其中該陰極腔室中的該電解質溶液係維持在介於約3.5及4.5之間的pH。

【英文】

Disclosed herein are electroplating systems for electroplating nickel onto a semiconductor substrate having an electroplating cell for holding an electrolyte solution during electroplating which includes a cathode chamber and an anode chamber configured to hold a nickel anode, and having an oxygen removal device arranged to reduce oxygen concentration in the electrolyte solution as it is flowed to the anode chamber during electroplating and during idle times when the system is not electroplating. Also disclosed herein are methods of electroplating nickel onto a

substrate in an electroplating cell having anode and cathode chambers, which include reducing the oxygen concentration in an electrolyte solution, flowing the electrolyte solution into the anode chamber and contacting a nickel anode therein, and electroplating nickel from the electrolyte solution onto a substrate in the cathode chamber, wherein the electrolyte solution in the cathode chamber is maintained at a pH of between about 3.5 and 4.5.

【指定代表圖】 圖4A

【代表圖之符號簡單說明】

- 400 電鍍系統
- 410 電鍍槽
- 420 陽極腔室
- 422 陽極
- 425 陽極迴圈
- 430 陰極腔室
- 435 陰極迴圈
- 437 流歧管
- 440 多孔性分隔部
- 450 浴貯槽
- 460 泵
- 470 過濾器
- 480 氧移除裝置
- 1001 流體導管區段
- 1002 流體導管區段

1011 流體導管區段

1012 流體導管區段

1021 流體導管區段

1022 流體導管區段

【發明申請專利範圍】

【第1項】一種用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，包含：

一電鍍槽，用以在電鍍期間容納一電解質溶液，該電鍍槽包含：

一陰極腔室；

一陽極腔室，用以在電鍍期間固持一可溶性鎳陽極；

一多孔性分隔部，介於該陽極腔室及該陰極腔室之間，在電鍍期間允許離子電流的通過，但抑制該電解質溶液的通過；及

一基板固持器，用以在電鍍期間固持基板；及

一氧移除裝置，配置成在該電解質溶液於電鍍期間及當該系統不電鍍時的閒置時間內流至該陽極腔室時減少該電解質溶液中的氧濃度。

【第2項】如申請專利範圍第1項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該多孔性分隔部能夠維持該陽極腔室及該陰極腔室之間在氧濃度上的差異。

【第3項】如申請專利範圍第1項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該電解質溶液係在一些或所有當該電鍍系統不電鍍時之閒置時間內持續流至該陽極腔室。

【第4項】如申請專利範圍第3項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置係用以減少在一些或所有閒置時間內流至該陽極腔室之該電解質溶液中的氧濃度。

【第5項】如申請專利範圍第4項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置係用以將在一些或所有閒置時間內流至該陽極腔室之該電解質溶液中的氧濃度減少至一位準，而使得在閒置時間內接觸該可溶性鎳陽極時，該電解質溶液之pH不明顯增加。

【第6項】如申請專利範圍第1項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置係用以將該電解質溶液中的氧濃度減少至1 ppm或更少的位準。

【第7項】如申請專利範圍第6項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置係用以將該電解質溶液中的氧濃度減少至0.5 ppm或更少的位準。

【第8項】如申請專利範圍第1項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該系統係配置成在電鍍鎳至該基板上時將該電解質溶液曝露至大氣。

【第9項】如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，更包含入至該陽極腔室之一流體入口；出自該陽極腔室之一流體出口；及耦接至該流體入口及該流體出口、並用以在電鍍鎳至該基板上時使該電解質溶液流動穿過該陽極腔室的一陽極腔室再循環迴圈。

【第10項】如申請專利範圍第9項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，更包含用以容納該電解質溶液之位於該電鍍槽外部的一浴貯槽，該浴貯槽包含一流體入口及一流體出口，該浴貯槽的該流體入口及該浴貯槽的該流體出口耦接至該陽極腔室再循環迴圈。

【第11項】如申請專利範圍第10項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置包含位於該陽極腔室再循環迴圈中、在該陽極腔室上游及該浴貯槽下游之一脫氣器。

【第12項】如申請專利範圍第10項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，更包含入至該陰極腔室的該陰極腔室之一流體入口、出自該陰極腔室的該陰極腔室之一流體出口、及耦接至該陰極腔室之該流體入口及該陰極腔室之該流體出口且亦耦接至該浴貯槽之該流體入口及該浴貯槽之該流體出口的一陰極

腔室再循環迴圈，其中該陰極腔室再循環迴圈係用以在電鍍鍍至該基板上時使該電解質溶液流動穿過該陰極腔室。

【第13項】 如申請專利範圍第12項之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置包含位於該陽極腔室再循環迴圈中、在該陽極腔室上游及該浴貯槽下游之一脫氣器，且其中該脫氣器不位在該陰極腔室再循環迴圈中。

【第14項】 如申請專利範圍第10項之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，更包含位於該陽極腔室再循環迴圈中、在該陽極腔室上游、及該氧移除裝置及該浴貯槽下游之一過濾器，其中該過濾器係用以將顆粒自該電解質溶液移除。

【第15項】 如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，其中該氧移除裝置包含用以以一實質上不具有氧之氣體將該電解質溶液通氣的一裝置。

【第16項】 如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，更包含用以量測該電解質溶液之pH的一pH計。

【第17項】 如申請專利範圍第16項之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，更包含用以響應由該pH計輸出之值操作該氧移除裝置的邏輯。

【第18項】 如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，更包含用以量測該電解質溶液中的氧濃度之一氧感測器。

【第19項】 如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鍍至半導體基板上的電鍍系統，更包含：

一基板電接點，用以在該基板係固持於該基板固持器中時對該基板供應一電壓偏壓；

一對電極電接點，用以在接觸一對電極時對該對電極供應一電壓偏壓；

一酸產生表面，用以在相對於該對電極電接點之足夠的正電壓偏壓供應時於該電解質溶液中產生自由氫離子；及

一或更多電功率單元，用以相對於該對電極電接點對該基板電接點供應足以將鎳離子自該電解質溶液還原並電鍍至該基板之表面上的負電壓偏壓，並相對於該對電極電接點對該酸產生表面供應足以在該酸產生表面產生自由氫離子以藉此降低該電解質溶液之pH的正電壓偏壓。

【第20項】 如申請專利範圍第19項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該等自由氫離子係藉由電解該電解質溶液中的水分子而在該酸產生表面產生。

【第21項】 如申請專利範圍第19項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該酸產生表面包含：

一主體，包含在該電解質溶液中實質上不腐蝕之一導電性抗腐蝕材料；及該主體上的一塗層，該塗層包含鉑或選自鉑、鈳、鈦、鋱及鉭之氧化物的或更多金屬氧化物。

【第22項】 如申請專利範圍第21項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該導電性抗腐蝕材料為鈦、鉭、鈳、或鋅。

【第23項】 如申請專利範圍第19項之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，更包含：

一酸產生浴貯槽，具有一流體入口及一流體出口，該酸產生浴貯槽用以容納該電解質溶液之體積，且該酸產生表面係位在該酸產生浴貯槽內；及

一酸產生浴貯槽再循環迴圈，將該酸產生浴貯槽之該流體出口與該陽極腔室之流體入口及/或該陰極腔室之流體入口加以流體耦接，並將該酸產生浴貯槽之該流體入口與該陽極腔室之流體出口及/或該陰極腔室之流體出口加以流體耦接；

其中該對電極電接點更用以對位在該酸產生浴貯槽內之一對電極供應電壓偏壓；且

其中，在該電解質溶液循環穿過該酸產生浴貯槽再循環迴圈期間，流動穿過該酸產生浴貯槽之該流體出口的該電解質溶液比流動穿過該酸產生浴貯槽之該流體入口的該電解質溶液具有更低的pH。

【第24項】 如申請專利範圍第1項到第8項的任一者之用以電鍍鎳至半導體基板上的電鍍系統，其中該多孔性分隔部為實質上不具有離子交換位置之一微多孔性膜。

【第25項】 一種在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，該電鍍槽具有：一陽極腔室，包含一鎳陽極；一陰極腔室；及一多孔性分隔部，介於該陽極腔室及該陰極腔室之間，在電鍍期間允許離子電流的通過，但抑制電解質溶液的通過，該方法包含：

將該電解質溶液中的氧濃度減少至約1 PPM或更少；

使具有該減少之氧濃度的該電解質溶液流入該陽極腔室；

使具有該減少之氧濃度的該電解質溶液與該陽極腔室中所包含的該鎳陽極接觸；及

將鎳自該電解質溶液電鍍至該陰極腔室中的一基板上，其中該陰極腔室中的該電解質溶液係維持在介於約3.5及4.5之間的pH。

【第26項】 如申請專利範圍第25項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，更包含：

使該電解質溶液流至該陰極腔室；

其中流至該陽極腔室之該電解質溶液中的氧濃度少於流至該陰極腔室之該電解質溶液中的氧濃度。

【第27項】 如申請專利範圍第25項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中將該電解質溶液中的氧濃度減少的步驟更包含將氧濃度減少至約0.5 PPM或更少。

【第28項】 如申請專利範圍第25項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中該電解質溶液在電鍍期間的溫度係約攝氏40度以上。

【第29項】 如申請專利範圍第25項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中將該電解質溶液中的氧濃度減少的步驟包含將該電解質溶液脫氣。

【第30項】 如申請專利範圍第25項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中將該電解質溶液中的氧濃度減少的步驟包含以實質上不具有氧之氣體將該電解質溶液通氣。

【第31項】 如申請專利範圍第30項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中該實質上不具有氧之氣體為一惰性氣體。

【第32項】 如申請專利範圍第31項之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，其中該惰性氣體包含氮及/或氬。

【第33項】 如申請專利範圍第25項到第32項的任一者之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，更包含：

感測該電鍍槽中的該電解質溶液之pH；及

假如感測之pH大於約4.5，則傳送警報。

【第34項】 如申請專利範圍第25項到第32項的任一者之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，更包含：

感測該電鍍槽中的該電解質溶液之pH；及

假如感測之pH大於約4.5，則在將該電解質溶液流入該陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度進一步降低。

【第35項】 如申請專利範圍第25項到第32項的任一者之在電鍍槽中電鍍鎳至半導體基板上的方法，更包含：

感測在該陽極腔室內之該電解質溶液中的氧濃度；及

假如感測之氧濃度大於約1 PPM，則在將該電解質溶液流入該陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度進一步降低。

【第36項】 一種於在電鍍槽中將鎳自電解質溶液電鍍至半導體基板上時防止該電解質溶液之pH增加至大於約pH 4.5的方法，該電鍍槽具有一陽極腔室及一陰極腔室，該方法包含在將該電解質溶液流入該電鍍槽之該陽極腔室之前將該電解質溶液中的氧濃度減少至約1 PPM或以下。

