(19)대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) 。Int. Cl.[7]
G01N 27/411

(11) 공개번호 10-2004-0092432
(43) 공개일자 2004년11월03일

(21) 출원번호 10-2004-0027367
(22) 출원일자 2004년04월21일

(30) 우선권주장 60/465,388 2003년04월25일 미국(US)

(71) 출원인 롬 앤드 하스 일렉트로닉 머트어리얼즈, 엘.엘.씨.
미국 매사추세츠 01752 말보로우 포레스트 스트리트 455

(72) 발명자 손넨버그웨이드
미국매사추세츠02539에드가타운알알1472씨

바스타드레온알.
미국매사추세츠02767레인햄레간서클8

크루즈레이몬드
미국매사추세츠02453워터타운스쿨스트리트196

햄게리
미국매사추세츠02155메드포드벨레애비뉴104

카펙카스마크제이.
미국매사추세츠01752말보로와렌애비뉴103

레딩톤에릭
미국매사추세츠01721애쉴랜드안네타로드24

프라이스케이티
미국매사추세츠02120스톤햄벤톤스트리트12-에이피티1

버클리토마스
미국코네티컷06067럭키힐콜드스프링로드100-에이215

굳리치트레버
미국매사추세츠01270윈저노스스트리트420

(74) 대리인 최규팔
이은선

심사청구 : 없음

(54) 분석 방법

요약

배쓰중의 유기 성분의 양을 결정하기 위한 분석 방법이 개시된다. 이들 방법은 광범위한 유기 성분의 농도 범위에 걸쳐 이루어지며, 저농도의 유기 배쓰 성분을 측정하는데 민감하다.

대표도

도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 방법을 실시하기 위한 장치를 나타내는 개략적인 배선도이다.

도 2는 본 발명의 방법을 실시하기 위한 또 다른 장치를 나타내는 개략적인 배선도이다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 전기도금조의 유기 성분을 분석하기 위한 분석 방법에 관한 것이다. 더욱 구체적으로는, 본 발명은 최적화된 순환 공정에 의해 전기도금조의 유기 성분을 분석하는 방법에 관한 것이다.

구리와 다른 금속들을 위한 전기도금 용액 또는 배쓰는 보통 수성, 또는 대부분 수성으로, 금속 화합물 또는 염(salt), 이온 전해질(electrolytes), 및 증백제(brighteners), 억제제(suppressors), 평탄화제(levelers), 촉진제(accelera-tors), 계면활성제(surfactant) 및 소포제(defoamer)와 같은 각종 첨가제로 구성된 용액이다. 구리, 니켈, 금, 팔라듐, 백금, 루테늄, 로듐, 주석, 아연, 안티몬과 같은 금속 또는 반금속, 또는 구리-주석(황동), 구리-아연(청동), 주석-납, 니켈-텅스텐 및 코발트-텅스텐-인화물과 같은 합금을 침착하는데 사용되는 이들 전기도금조는 전자 디바이스 및 부품, 예를 들어 인쇄회로판을 위한 도전성 회로, 멀티칩 모듈(multichip module) 및 반도체 디바이스의 제조와 같은 응용분야에 사용된다.

제조 과정에서 이들 전기도금조의 신뢰성 있는 작업을 위해서는 배쓰 작업 개시를 위한 시약 종(種)의 적절한 농도를 당업계에서 허용되는 것과 같이 정밀하게 결정하기 위한 분석 방법을 채용할 필요가 있다. 이들 분석 방법은 또한 배쓰 가동 중에 종종 온라인 피드 백 제어(on-line feedback control)로서 배쓰의 종(種)의 농도를 결정하는데 사용되어 기설정된 한계 내로 농도를 유지할 수 있도록 배쓰의 성분을 모니터링하고 조정되게 한다. 배쓰 분석 방법은 또한 배쓰의 가동 및/또는 휴지 중에 발생하는 화학적 및 전기화학적 반응의 결과로서 배쓰내에 생성되는 종(species)의 화학 동정(chemical identity) 및 농도를 결정하는데 사용된다. 배쓰 성분들의 부족 또는 과잉으로 인해 전기도금 제품, 예를 들어 인쇄배선판 및 집적회로에 결함이 발생할 수 있다. 따라서, 배쓰 성분을 정확하게 측정하는 방법이 매우 바람직하다.

전기화학적 방법은 주로 인쇄배선판 및 집적회로상에 회로를 도금하는데 사용되는 산성 구리 도금조를 분석하기 위해 사용된다. 이들 도금액의 무기 성분(구리 이온, 황산 및 소량의 클로라이드 이온) 이외에, 배쓰는 하나 이상의 유기 성분(증백제, 억제제 및 평탄화제)을 포함한다. 적절한 농도에서, 이들 유기 성분은 우수한 기계적 및 전기적 특성과 함께 광택있는 매끄러운 침착물(deposit)을 제 공한다.

도금조 성분의 분석은 텐치(Tench) 및 공동 발명자에 의해 미국특허 제 4,132,605호 및 피셔(Fisher)에 의해 미국특허 제 4,917,774호 및 미국특허 제 4,917,777호에 개시되어 있다. 이들 방법은 억제제 및 무기 성분을 함유하는 배쓰내에서 증백제와 같은 유기 성분을 측정하기 위해 고안된 것이다. 이들 개시된 세 특허 모두는 유기 배쓰 성분을 결정하기 위한 순환식 전압전류 분석방법을 개시하고 있다.

텐치 특허의 방법에 따르면, 도금 특성이 알려진 적어도 두 개의 배쓰 및 성분의 특성 또는 농도가 평가될 추가의 배쓰에 대하여, 작동 전극의 전위가 금속 도금 범위 및 금속 스트리핑 범위를 포함하여 전압전류 사이클을 통해 스위핑된다 (swept). 금속 스트리핑 범위동안 이용되는 집적 또는 피크 전류는 특성이 알려진 배쓰의 특성과 관련이 있다. 특성이 알려지지 않은 배쓰에서 금속을 스트리핑하는데 사용되는 집적 또는 피크 전류를 평가한 상관관계 및 그의 특성과 비교한다. 하나의 일례로, 비활성 작동 전극의 전위는 함수발생기에 의해 전압전류 사이클을 통해 스위핑된다.

사이클의 스트리핑 부분동안 작동 전극으로부터의 변화를 측정하기 위해, 도금조에 침지된 카운터 전극은 함수발생기 및 전량계와 연속적으로 연결된다.

미국특허 제 4,132,605호에 개시된 방법의 변형법이 J. Electrochem. Soc. Electrochemical Science and Technology, April, 1985, PP-831-834에 기술되어 있다(텐치 발표). 텐치의 발표에 따르면, 구리 도금조에 형성된 오염물은 구리 침 착 비율에 영향을 미치며, 유기 성분의 분석을 방해한다. 텐치의 발표는 텐치 특허에서 사용한 연속 스위프(sweep) 사이클이 아니라, 도금, 스트리핑, 세척 및 평형전위 사이에 전극을 순차적으로 펄싱하는(pulsing) 것을 포함하는 방법이 사용될 수 있음을 개시하고 있다.

미국특허 제 4,917,774호 및 미국특허 제 4,917,777호에는 단계식 전위 방법이 개시되어 있고, 이 방법은 전기도금액중의 유기 성분의 양을 결정하는 텐치 방법의 개량방법이다. 피셔 특허는 텐치 특허의 스위프 방법, 텐치 발표의 펄스 방법 또는 전압전류 사이클동안 포즈(pause)가 추가된 펄스 방법의 개작법을 사용하여 전기도금액중 유기 성분을 측정하는 방법을 개시하고 있다. 포즈는 개방회로 상태(open circuit condition) 또는 대안적으로는 작동 전극의 개방회로 전위(open circuit potential)와 동등하거나 거의 동등한 인가 전위(applied potential)에 의해 달성된다. 포즈 또는 개방회로 전위는 도금 및 스트리핑의 사이클을 수반하거나, 사이클이 펄스 사이클인 경우 도금, 스트리핑, 세척 및 평형의 사이클을 수반한다. 개방회로과 동등하거나 거의 동등한 인가 전위가 평형 단계 대신 적용될 수 있거나, 개방회로 상태가 평형 단계 다음에 사용될 수 있다. 인가 전위 또는 개방회로 단계 동안, 오염물이 작동 전극 표면으로부터 제거되거나, 표면상에 침착되지 못한다. 이런 메카니즘에도 불구하고, 당업자들은 피셔 특허에 기술된 분석 방법이 텐치 방법보다 개선된 방법인 것으로 알고 있다.

상술한 피셔 특허가 전기도금조중의 유기 성분을 분석하는 텐치 방법보다 개선된 방법이지만, 당업자들은 미지의 유기 성분 농도를 측정함에 있어 더욱 민감한 응답성을 가진 분석 방법을 여전히 필요로 한다. 따라서, 전기도금조중의 유기 성분을 분석하는 개선된 방법이 여전히 요망된다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 a) 각각 기지의(known) 상이한 양의 유기 성분을 가진 복수의 배쓰 샘플을 얻고; b) 정전류 단계, 사이클 또는 펄스에 의한 전압전류 단계, 또는 개방회로 단계, 또는 이들의 조합을 포함하고, 각각의 배쓰 샘플에 대하여 표면 최적화 단계를 포함하는 기설정된 시퀀스(sequence)를 통해 작동 전극을 최적화시키며; c) 시퀀스중 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하 대 조사할 유기 성분을 플롯팅(plotting)하는 검량선(calibration curve)을 작성하고; d) 미지의(unknown) 양의 조사할 유기 성분을 가진 배쓰 샘플을 얻고, 배쓰 샘플에 대해 표면 최적화 단계를 포함하는, 정전류, 전압전류, 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합과 동일한 시퀀스를 수행하며; e) 미지의 양의 유기 성분을 가진 배쓰 샘플에 대하여 시퀀스중 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하를 측정한 다음; f) e)에서 수득한 결과를 c)에서 수득한 검량선의 결과와 비교하여 미지의 양의 유기 성분을 함유하는 배쓰 샘플에 존재하는 유기 성분의 양을 결정하는 단계를 포함하여 배쓰중의 유기 성분의 양을 결정하는 방법에 관한 것이다.

기설정된 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계의 시퀀스를 통한 작동 전극의 표면 최적화에 의해, 표면 최적화가 이루어지지 않은 경우 보다 배쓰중의 유기 성분을 측정함에 있어 그 응답성(response)이 증폭된다. 유기 배쓰 성분을 측정함에 있어 이러한 증폭된 응답성은 배쓰중의 유기 성분의 양을 결정하는데 더 큰 감도를 제공한다. 따라서, 당업자들은 유기 배쓰 성분을 더욱 정확하게 모니터링하여 제어할 수 있고, 유기 배쓰 성분의 최적 농도를 유지함으로써, 전기도금조의 성능을 개선할 수 있다.

발명의 구성 및 작용

다음 약자는 본 명세서에서 명확하게 지칭되지 않는 한 다음과 같은 의미를 갖는다: CVS = 순환 전압전류 스트리핑(cyclic voltammetric stripping) ; CPVS = 순환 펄스 전압전류 스트리핑(cyclic pulse voltammetric stripping); ℃ = 섭씨 온도; g/L = 리터당 그램; cm = 센티미터; mA = 밀리암페어; mA/㎠ = 제곱 센티미터당 밀리암페어; mL = 밀리리터; mL/L = 리터당 밀리리터; V = 볼트; 및 ppm = 백만분율(parts per million), ppb = 십억분율(parts per billion), ppt = 일조분율(parts per trillion).

본 명세서 전체에 걸쳐 사용된 용어 '도금(plating)'은 본원에서 달리 명확하게 지칭되지 않는 한 금속 전기도금을 의미한다. '침착(deposition)' 및 '도금'은 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용된다. '할로(Halo)'는 플루오로 (fluoro), 클로로(chloro), 브로모(bromo) 및 요오도(iodo)를 의미한다. 마찬가지로, '할라이드(halide)'는 플루오라이드, 클로라이드, 브로마이드 및 요오다이드 (iodide)을 의미한다. '알킬'은 직쇄, 측쇄 및 사이클릭 알킬 그룹을 포함한다. '증백제'는 전기도금조의 도금 비율을 증가시키는 유기 성분을 의미한다. '증백제' 및 '촉진제'는 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용된다. 용어 '성분' 및 '첨가제'는 본 명세서 전체에 걸쳐 혼용하여 사용된다. '평탄화제'는 실질적으로 평면

금속층(planar metal layer)을 제공할 수 있는 유기 화합물을 의미한다. '에너지 출력'은 에너지 흐름, 에너지 처리량(throughput), 스트리핑 전류 및 도금 전류를 의미한다. '에너지 입력'은 전위 에너지, 셀 전위, 전극 전위 및 환원 전위를 의미한다. '쿨롬(coulomb)'은 운반되는 전자의 양을 의미하며, 전하의 단위이다.

본 원에 개시된 모든 수치 범위는 포괄적이고 임의의 배열로 조합가능하다.

한 일례로, 본 발명은 a) 각각 기지의 상이한 양의 유기 성분을 가진 복수의 배쓰 샘플을 얻고; b) 작동 전극을 정전류 단계, 사이클 또는 펄스에 의한 전압전류 단계, 또는 개방회로 단계, 또는 이들의 조합을 포함하고, 각각의 배쓰 샘플에 대하여 표면 최적화 단계를 포함하는 기설정된 시퀀스에 통과시키며; c) 시퀀스중 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하 대 조사할 유기 성분의 농도를 플롯팅하여 검량선을 작성하고; d) 미지의 양의 유기 성분을 가진 배쓰 샘플을 얻고, 작동 전극을 정전류, 전압전류, 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합을 포함하고, 배쓰 샘플에 대해 표면 최적화 단계를 포함하는 기설정된 시퀀스에 순환시키며; e) 미지의 양의 유기 성분을 가진 배쓰 샘플에 대하여 시퀀스중 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하를 측정한 다음; f) e)에서 수득한 결과를 c)에서 수득한 결과와 비교하여 미지의 양의 유기 성분을 함유하는 배쓰 샘플에 존재하는 유기 성분의 양을 결정하는 단계를 포함하여 전기도금조중 유기 성분의 양을 결정하는 방법을 제공한다.

표면 최적화를 포함하는 임의의 적합한 정전류, 전압전류, 또는 개방회로 단 계 또는 이들의 조합이 전기도금조중 유기 성분을 측정하기 위한 본 발명을 실용화하는데 사용될 수 있다. 표면 최적화 단계는 작동 전극의 표면을 순수한 금속으로부터 금속 산화물 형태로 전기화학적으로 변형시키는 것을 포함한다. 이론에 매이지는 않지만, 표면 최적화는 작동 전극의 표면상에서 임의의 흡착된 할라이드를 탈착시키는 것으로 여겨진다. 표면 최적화 단계는 전압전류 단계 동안 작동 전극상에서의 후속 도금 단계에 증폭된 측정을 제공한다. 본 발명의 범위내에서 용어 '증폭된'이란 더 적은 에너지 입력이 표면 최적화를 수행하지 않는 것에 비해 더 큰 에너지 출력을 생성하는 것을 의미한다. 도금 또는 스트리핑 동안 작동 전극의 개선된 증폭은 당업자로 하여금 배쓰 샘플중의 유기 성분의 농도에 대한 에너지 출력을 측정하고 상관관계를 얻어 10 ppt 정도로 낮은 유기 성분 수준을 검출가능케 한다. 본 발명의 방법 이전에는, 전기도금기술의 당업자들은 10 ppt 정도로 낮은 수준의 유기 배쓰 성분을 측정하는 것은 불가능했다. 예를 들어, 증백제와 같은 유기 성분은 100 ppm 내지 10 ppt의 범위일 수 있다. 따라서, 본 발명의 방법에 의해 작업자들이 유기 배쓰 성분의 양을 더욱 민감하게 결정할 수 있게 되었다. 즉, 작업자들은 전기도금 공정을 쉽게 모니터링 할 수 있어, 종래의 분석 방법 보다 유기 성분의 변화를 더욱 민감하게 결정할 수 있고, 최적의 전기도금 성능을 유지하기 위해 유기 성분을 첨가하거나 배쓰를 희석할 수 있다.

이론에 매이지는 않지만, 작동 전극의 표면 최적화는 작동 전극 표면상의 잔류 할라이드를 제거하는 것과 같이 작동 전극에 전위를 인가함으로써 달성될 수 있다. 이와 같이 인가된 전위는 전압전류 사이클, 스위프 또는 펄스 동안 전극을 흐르는 전류 또는 에너지 출력에 대한 전극 감도를 증가시킨다. 표면 최적화 전위는 전형적으로 2 볼트 내지 0의 범위이다. 표면 최적화 단계는 20 초 미만, 전형적으로는 10 내지 20 초일 수 있다. 최적화 단계는 사이클, 스위프 또는 펄스일 수 있다. 예를 들어, 전극에 대한 표면 최적화 전위는 무기산 용액중에서 전극의 전압전류 스위프를 수행함으로써 결정될 수 있다. 황산과 같은 무기산의 용액에서 전압전류 스위프로부터 결정되는 산화물 층 형성의 양극인 배쓰 분석동안의 인가 전위는 표면 최적화 단계의 일례이다. 표면 최적화를 위한 전위는 가장 바람직하게는 전압전류 스위프로부터 결정된 산화물 층 형성의 온셋(onset)에 까깝다. 표면 최적화 전위는 50 mV/초 내지 150 mV/초의 비율로 사용될 수 있다.

전기도금조중 미지의 유기 성분의 양을 측정하기에 앞서, 표준 검량선을 작성한다. 측정하고자 하는 기지의 상이한 농도의 유기 성분을 가진 복수의 배쓰 샘플을 준비한다. 각각의 배쓰에 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합을 가동시켜 표면 최적화 단계를 실시한다. 금속 도금 또는 금속 스트리핑동안 기지의 유기 성분 농도의 각각의 배쓰 샘플에 대해 작동 전극의 에너지 출력을 모니터링한다. 에너지 출력은 작동 전극을 흐르는 총 전하일 수 있고, 이것은 쿨롬으로 측정된다. 결과를 에너지 출력 대 유기 성분 농도의 카테션 (Cartesian) 평면에 플롯팅하여 제시된 유기 성분에 대한 표준 검량선을 형성한다.

표준 검량선을 작성한 후, 미지의 양의 유기 성분을 함유하는 작동 전기도금조 샘플을 가지고 같은 동작을 수행한다. 작동 전극을 미지 농도의 유기 성분을 함유하는 배쓰에 위치시키고, 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합의 기설정된 시퀀스를 통과시켜 표면 최적화시킨다. 금속 도금 또는 금속 스트리핑 동안 측정된 작동 전극의 에너지 출력을 기록한 다음 표준 검량선상에서 에너지 출력 값의 상관관계를 얻는다. 상응하는 에너지 출력 값에 의해 미지의 샘플에서 조사할 유기 성분 농도를 결정할 수 있다.

작동 전극상에서 금속을 도금 및 스트리핑하기에 적합한 장치가 유기 배쓰 성분을 측정하는데 사용될 수 있다. 이러한 장치의 예가 아래에 기술되나, 본 발명의 실시가 이 장치에 의해 제한되지 않는다.

세 개의 전극 셀은 전형적으로 회전 디스크 작동 전극, 전형적으로는 비활성금속으로 만들어진 회전 디스크 작동 전극과 함께 사용된다. 카운터/보조 전극은 이리튬옥사이드 코닝된 티타늄으로 구성될 수 있고, 염 브리지(salt bridge)

에 의해 용액으로부터 분리될 수 있다. 기준 전극은 전형적으로 포화된 염화제1수은 전극(SCE)이며, 이후 언급되는 모든 전압은 SCE에 대한 것이다.

전기도금조중의 유기 성분의 형태가 달라질 수 있기 때문에, 본 발명은 전기도금조중의 유기 증백제를 측정하는 내용으로 기술된다. 그러나, 본 발명의 방법은 본 명세서에 기술된 방법과 유사한 방법에 의해 다른 유기 성분을 측정하는데 사용될 수 있다.

본 발명의 신규한 표면 최적화 단계를 포함하지 않는 예시적인 CVS 또는 CPVS 분석 방법은 미국특허 제 4,132,605호(텐치 외)와 문헌(텐치 외의 *산성 구리 도금조의 펄스 전압전류 스트리핑 분석,* J. Electrochem., Soc. 1985년 4월, 831-834면)에 개시된 것들이다. 이러한 방법에서, 용액에서 전극 전위 및 질량 이송 (mass transfer)의 제어된 조건하에서 소량의 금속이 비활성 전극(예를 들어, 백금 또는 금)상에 전기침착된다(electrodeposited). 전극 전위는 공지된 비율로 양극에서 스위핑되므로, 표면으로부터의 침착된 금속의 재용해(re-dissolution) 또는 '스트리핑'으로부터 발생하는 전류 피크(current peak)를 합함으로서, 침착된 금속의 양이 결정된다. 침착 그리고 이어 재용해된 금속의 양은 침착 비율에 영향을 미치는 증백제의 농도와 관련이 있다. 금속을 침착하는데 필요한 음극 전류 또한 침착 비율의 지표이지만, 양극 전류보다 덜 바람직하다. 전압전류 사이클의 음극 부분 동안에 발생하는 환원 반응(예, 배쓰에서의 유기 화합물의 환원) 때문에, 음극 전류가 덜 정확하다.

본 발명의 CVS 사이클은 다음과 같이 개략적으로 나타내어질 수 있다:

$V_{\text{표면 최적화}}$ $V_{\text{도금}}$ $V_{\text{스트립}}$

본 발명의 CPVS 사이클은 다음과 같이 개략적으로 나타내어질 수 있다:

$V_{\text{표면 최적화}}$ $V_{\text{도금}}$ $V_{\text{스트립}}$ $V_{\text{세척}}$ $V_{\text{평형}}$

다른 구체예에서, 본 발명은 a) 각각 기지의 상이한 양의 증백제를 가진 복수의 도금조 샘플을 얻고; b) 각각의 배쓰 샘플에 대해, 배쓰 샘플에 침지된 통상의 세 개의 전극 셀을 사용하여, 정상상태조건 얻어질 때까지 1. 작동 전극의 표면 최적화 단계; 2. 도금 에너지 출력을 측정하기에 충분한 시간동안 에너지 입력으로 작동 전극상에 금속 이온을 도금하는 단계; 3. 단계 2에서 도금된 금속 이온을 제거하고 스트리핑 에너지 출력을 측정하기에 충분한 시간 동안 소정 전위에서 스트 리핑하는 단계를 포함하는 복수의 전류전압 단계를 통해 기설정된 비율로 작동 전극을 스위핑함으로써 전압전류 기설정된 시퀀스 단계들을 수행하며; c) 각각의 배쓰 샘플에 대해, 단계 2 또는 단계 3에서 얻은 에너지 출력 값과 증백제 양의 상관관계를 얻고; d) 미지의 양의 증백제를 가진 도금조를 얻어, 배쓰 샘플에 전극을 위치시키고, 기설정된 시퀀스 단계를 수행한 다음; e) 단계 d)의 상관관계로부터 단계 c)에서 결정된 증백제의 양을 함유하는 배쓰에 대해 특정 상관관계를 선택하는 단계를 포함하여 전기도금조에서 증백제의 양을 결정하는 방법을 제공한다.

또 다른 구체예에서, 본 발명은 a) 각각 기지의 상이한 농도의 증백제를 가지며, 그 양이 다른 배쓰 샘플중의 양과는 다른 복수의 배쓰 샘플을 얻고; b) 정상상태조건이 얻어질 때까지 각각 표면 최적화 범위, 도금 범위, 스트리핑 범위, 세척 범위 및 평형 범위를 포함하는 복수의 전압전류 단계를 통해 기설정된 비율로 배쓰 샘플에서 작동 전극을 펄싱하며(pulsing); c) 복수의 배쓰 샘플에 대하여 각 배쓰 샘플에 대해 각 사이클중 금속 도금 또는 스트리핑 범위 동안 흐른 전하를 측정하여, 증백제의 양과 금속 도금 또는 금속 스트리핑 범위 동안 흐른 전하 사이의 상관관계를 얻고; d) 미지 양의 증백제를 가진 배쓰 샘플을 얻으며; e) 정상상태조건이 얻어질 때까지 미지 양의 증백제를 가진 배쓰 샘플에 대해 각각 표면 최적화 범위, 금속 도금 범위, 금속 스트리핑 범위, 세척 범위 및 평형 범위를 포함하는 복수의 전압전류 펄스를 통해 기설정된 비율로 미지의 배쓰 샘플에서 작동 전극을 펄싱하고; f) 미지 양의 증백제를 가진 배쓰 샘플에 대해 금속 도금 또는 금속 스트리핑 범위 동안 흐른 전하를 측정한 다음; g) 상관관계로부터, 미지 양의 증백제를 가진 배쓰 샘플에 대해 흐른 전하에 상응하는 증백제의 양을 선택하는 단계에 따라 배쓰중의 증백제의 미지의 농도를 결정하는 것을 포함한다.

증백제 및 다른 유기 배쓰 성분의 양을 결정하기 위하여 다양한 전기도금조가 본 발명에 따라 분석될 수 있다. 적합한 전기도금조로는 구리, 니켈, 크롬, 아연, 주석, 납, 금, 은, 솔더(solder) 및 카드뮴 전기도금조가 포함되나 이들에 한정되지 않으며, 바람직하게는 구리 전기도금조이다.

작동 전극으로는 균일한 전류 밀도 및 제어된 교반(controlled agitation)을 제공하는 임의의 것이 포함된다. 적합한 작동 전극으로는 백금, 구리, 니켈, 크롬, 아연, 주석, 금, 은, 납, 카드뮴, 솔더, 그라파이트, 팔라듐, 로듐, 루테늄, 유리탄소, 수은 또는 스테인레스 스틸이 포함되나 이들에 한정되지 않는다. 바람직하게는, 작동 전극은 귀금속이고, 더 바람직하게는 백금 또는 금이며, 가장 바람직하게는 백금이다. 작동 전극은 편평하고 연마된 표면과 작은 직경을 가질 수 있고, Kel-F 실린더의 종단과 동일 평면에 장착될 수 있다. 작동 전극과 배쓰 사이의 상대 운동을 설정하기 위하여, 보통 모터를 이용하여 슬립 브러쉬(slip brush)에 의한 접촉이 이루어지도록 작동 전극을 회전시킨다. 즉, 작동 전극은 회전 디스크 전극('RDE'; rotating disk electrode)인 것이 더 바람직하다. 큰 직경은 그 직경에 걸쳐 균일하지 않

은 전류 밀도로 인하여 열악한 감도를 가져오기 때문에 작은 직경의 디스크가 바람직하다. 기준 전극은 포화된 염화제일수은 기준 전극('SCE'), 표준 수소 전극('SHE'), 또는 임의의 적합한 기준 전극일 수 있다. 카운터 전극은 금, 백금, 산화이리듐 코팅된 티타늄, 백금-루테늄과 같은 귀 금속, 금속 산화물 또는 귀금속 합금일 수 있거나, 구리 전해액 배쓰와 함께 사용하기 위한 가용성 구리 애노드(anode)와 같이 배쓰에 존재하는 동일 금속으로 구성된 가용성 애노드일 수 있다.

본 발명의 방법을 사용하여 이러한 분석을 수행하기 위하여 다양한 기구가 상업적으로 입수가능하며, 이들은 각종 단계를 포함한다. 이러한 기구는 전기도금조의 제어를 위해 인쇄배선판 산업에서 널리 사용된다. 적합한 상업적인 기구는 ECI 테크놀로지, 인코포레이션(ECI Technology, Inc., 뉴저지주 이스트 루테르포드)에 의해 시판되는 것들이다.

도 1은 본 발명에 따라 증백제 양을 결정하기 위한 장치를 보여주는 개략적인 배선도이다. 작동 전극(1)과 카운터 전극(3)이 셀(5) 내의 배쓰 (bath)에 침지되어 있다. 카운터 전극은 평가되는 특정 배쓰 내에서 쉽게 극성을 띠지 않도록 선택되고 설계된다. 이는 부분적으로는 카운터 전극을 작동 전극에 비해 크게 작성하고, 카운터 전극을 작동 전극에 근접하게 위치시킴으로서 달성된다.

전압전류 사이클의 금속 스트리핑 부분 동안 전량계(9)가 카운터 전극(3)과 작동 전극(1) 사이에 흐르는 쿨롬(암페어(amp)-초(seconds))을 측정하는 반면, 함수발생기(7)는 특정 비율로 전압 대 시간 사이클을 통해 작동 전극(1)을 스위핑한다(sweep). 전량계는 전류계(ammeter)일 수 있으며, 전류계의 출력은 사이클의 스트리핑 부분 동안 사용된 쿨롬을 결정하기 위하여 기록기에 공급될 수 있거나, 출력은 사용된 쿨롬의 직접적인 상관관계와 비교를 위하여 마이크로프로세서 또는 컴퓨터(8)에 직접적으로 전송될 수도 있다.

도 2는 증백제의 양을 결정하기 위한 보다 정교한 장치에 대한 개략적인 배선도를 보여준다. 세 개의 전극인 작동 전극(13), 카운터 전극(15) 및 기준 전극(17)은 셀(19) 내의 배쓰에 침지되어 있다. 작동 전극(13)과 배쓰 사이의 상대 운동을 설정하기 위하여, 모터(21)가 사용되어 슬립 브러쉬에 의해 접촉이 이루어지도록 작동 전극(13)을 회전시킨다.

하나의 구체예에서, 작동 전극(13)은 금이고, 카운터 전극(15)은 산화이리듐 코팅된 티타늄 메쉬 전극이다. 회전가능한 작동 전극(13)은 1.27cm 직경의 Kel-F 실린더의 종단과 동일 평면에 장착된 면적 0.13 ㎠의 편평하고 연마된 표면을 가지고 있다. 기준 전극(17)은 포화된 염화제1수은 기준 전극('SCE')이다. 함수발생기(23)와 전자전위장치(25; electronic potentiostat)는 기준 전극(17)과 비교하여 전위를 제어하기 위하여 사용된다. 디지털 전량계(27)는 전압전류 사이클의 스트리핑 부분 동안에 흐르는 쿨롬을 측정한다.

마이크로프로세서 또는 컴퓨터(29)는 측정된 쿨롬을 이전에 확립된 상관 관계와 비교하기 위하여 디지털 전량계와 연결될 수 있다. 도 1과 2에 도시된 마이크로프로세서 또는 컴퓨터(8, 29)는 회로에 연결될 수 있어 수동적으로 또는 함수발생기(7, 23)로부터 또는 작동 전극(1, 13)으로부터의 적절한 신호에 의하여 트리거(trigger)된다.

최대 감도를 얻기 위하여, 전극 표면에서 도금 성분의 균일한 공급을 유지하도록 작동 전극과 배쓰 사이에 충분한 상대 운동이 있어야 한다. 이러한 운동이 없으면, 금속 이온은 전극 표면에서 고갈된 상태가 된다. 도 2에 나타낸 구체예에서, 작동 전극(13)은 모터(21)에 의해 회전하여 작동 전극(13)과 도금조 사이에 제어된 상대 운동을 얻는다. 전극의 표면을 가로질러 배쓰를 이동시키기 위한 펌프와 같은 상대 운동을 얻는 다른 수단이 사용될 수 있다.

일부의 경우에, 특정 배쓰 조성물에 대해 도금 및 스트리핑 전류의 변화가 매일 관찰될 수 있으며, 이는 작동 전극 표면의 변화와 같이 제어되지 않은 변수에 의해 야기될 수 있다. 목적하는 측정을 실시하고 그후 두 개의 측정 비율을 사용하여 도금 또는 스트리핑 전류와 성분 농도 사이의 상호 관계를 얻기 직전 및 직후에 고정된 표준에 의하여 사용된 도금 또는 스트리핑 전류를 측정함으로써 이러한 변화는 경감된다.

본 발명의 방법은 구리, 니켈, 크롬, 아연, 주석, 금, 은, 납, 카드뮴 및 솔더와 같은 금속 전기도금조를 제어하는데 사용될 수 있다. 작동 전극은 도금조에 사용된 증백제의 흡착을 최대화하기 위해 도금조에 금속을 매치하도록 선택되거나 먼저 도금될 수 있다.

본 발명은 상당히 다양한 도금조와 함께 사용될 수 있지만, 본 발명은 구리 전기도금조과 관련하여 설명될 것이다. 본 발명을 실시하는데 유용한 구리 전기도금조의 예는 다음과 같은 조성을 갖는다:

성분	양
구리이온	2.5 내지 40.0 g/l
황산(첨가됨)	0 내지 450 g/l
클로라이드 이온	20 내지 100 ppm

유기 첨가제	필요한 만큼
물	1 리터가 되는 양

도금 용액은 바람직하게는 10℃ 내지 40℃의 작동 온도 및 제어된 배쓰 교반을 사용하는 통상의 방식으로 사용된다.

증백제 양을 결정하는 방법은 작동 전극을 세척하는 세척 단계로 시작될 수 있다. 작동 전극은 질산으로 처리한 다음 탈이온수로 세정함으로써 화학적으로 세척된다. 이어, 화학적으로 세척된 작동 전극은 첨가제를 함유하지 않는 배쓰 샘플에 침지된다. 그후, 작동 전극은 설정 시간 동안에 고정 전위에서 세척되고 화학적으로 산화된다. 별도로, 세척은 1.6 볼트 내지 -0.25V에서 50 mV/초로 전압전류 스위프에 의해 수행될 수 있다. 별도로, 세척은 2 내지 10 초의 시간동안 30 mA/㎠ 보다 큰 양극 전류에서 정전류적으로 수행될 수 있다.

본 방법은 유기 배쓰 첨가제를 측정하기 위해 본 명세서에 기술된 단계중 하나 또는 단계의 조합에 의해 계속 될 수 있다.

본 발명과 관련하여 사용되는 증백제로는 전기도금기술에 공지되어 사용되고 있는 설폰화된 황-함유 화합물이 포함된다. 본 발명을 실시하는데 유용한 적합한 증백제는 그룹 $S-R_1-SO_3H$를 함유하며, 여기서 R_1은 알킬 또는 아릴 그룹일 수 있고, 다음 구조식으로 나타내어진다: HO_3S-R_2-SH, $HO_3S-R_2-S-S-R_2-SO_3H$(여기서, $R_2=C_1-C_6$ 알킬) 및 $HO_3S-Ar-S-S-Ar-SO_3H$(여기서, Ar=페닐 또는 나프틸) 및 상응하는 알칼리 금속 염. 이러한 화합물이 미국특허 제 3,770,598호, 4,374,709호, 4,376,685호, 4,555,315호 및 4,673,469호에 개시되어 있다.

위에서 동정된 유기 성분 이외에 본 기술 분야에서 알려진 바와 같이, 계면 활성제, 평탄화제, 습윤제 및 담체(carrier)와 같은 다른 유기 첨가제가 도금조에 사용될 수 있다.

상기 방법은 특정 온도 범위에서 수행될 수 있다. 미지 양의 증백제를 함유하는 배쓰의 분석은 검량선 샘플 또는 검량선 샘플군과 동일한 온도에서 수행될 수 있다.

다음의 실시예는 본 발명의 다른 다양한 측면을 설명하기 위해 나타낸 것이지, 어떠한 측면으로 본 발명의 범위를 제한하고자 의도된 것이 아니다.

발명의 효과

실시예 1

금 작동 전극 대 백금 작동 전극

도 2에 도시된 배열을 가진 장치를 사용하여 구리 금속 도금조중의 증백제 함량을 측정하기 위한 금 작동 전극 대 백금 작동 전극의 성능을 비교하였다. 이 장치는 작동 전극 디스크를 나사 고정시키는 회전기를 구비하였다. 백금 및 금 작동 전극은 모두 직경이 3 mm였다. 각 장치에 대한 기준 전극은 SCE이었고, 카운터 전극은 산화이리듐 코팅된 티타늄 전극이었다. 전극은 모두 증백제 수준을 측정하기 전에 동일한 처리과정을 거쳤다.

분석하기 전에, 각각의 작동 전극을 질산으로 처리한 다음 탈이온수로 세정하여 화학적으로 세척하였다. 그후, 각각의 작동 전극을 표준 구리 전기도금조에서 1.6V로부터 -0.25V로 전기화학적으로 사이클링하여 작동 전극의 표면을 세척하였다.

각각 상이한 양의 증백제를 함유하는 네 개의 별도의 전기도금조 샘플을 준비하였다. 각각의 배쓰는 80 g/L의 구리, 225 g/L의 황산, 25ppm의 클로라이드 및 15 mL/L의 Shipley PPR-H 담체 용액을 함유하였다. 사용된 증백제는 Shipley Ronal Copper Gleam ST 901 첨가제 용액이었다. 매사추세츠 노르우드에 소재한 에스-시스템(S-System)으로부터 입수가능한 Electroposit Bath Analyzer을 사용하여 증백제에 대해 각각의 배쓰를 분석하였다. 사이클의 개요가 다음과 같이 나타내어질 수 있다:

$V_{세척}$ $V_{표면\ 최적화}$ $V_{도금}$ $V_{스트립}$

작동 전극을 1.6V에서 5초간 세척하였다. 이어, 작동 전극을 0.55V에서 18 초동안 유지하여 작동 전극의 표면을 최적화시켰다. 그후, 인가 전위를 -0.25V에서 1초간 유지하여 작동 전극상에 구리를 도금하였다. 그후, 인가 전위를 0.20 볼트로 5 초간 증가시켜 작동 전극으로부터 도금된 구리를 스트리핑하였다. 이어, Bath Analyzer가 스트리핑 단계동안 흐른 전하의 양에 비례하는 TBA 수를 생성하였다. 각각의 전극에 대하여 Electroposit Bath Analyzer에 의해 측정된 증백제의 양을 하기 표 1에 TBA 유닛으로 기록하였다.

표 1

증백제 수준(mL/L)	금 전극의 TBA 유닛	백금 전극의 TBA 유닛
0	0.47	0.90
0.2	6.90	1.67
0.4	15.64	2.65
0.6	22.50	3.99

표 1의 결과는 금 작동 전극에 대해 기록된 TBA 값(스트리핑동안 흐른 전하)이 증백제 농도를 측정함에 있어 백금 작동 전극보다 더 증폭되었음을 나타낸다. 동일한 에너지 입력으로부터 더 큰 에너지 출력이 생성되었다.

실시예 2

구리 도금에 대한 표면 최적화 전위의 효과

실시예 1과 같은 동일하게 셋업된 장치를 사용하여 산-구리 도금조에서 상이한 표면 최적화 전위에 대한 금 작동 전극의 응답을 측정하였다. 각 장치에 대한 기준 전극은 SCE이었고, 카운터 전극은 염 브리지에 의해 용액으로부터 분리한 산화이리듐 코팅된 티타늄 전극이었다.

분석하기 전에, 금 작동 전극을 질산으로 처리한 다음 탈이온수로 세정하여 화학적으로 세척하였다. 그후, 작동 전극을 첨가제를 함유하지 않는 전기도금조에서 SCE에 대해 1.6V 내지 -0.25V로 전기화학적으로 사이클링하여 표면을 세척하였다.

각각 상이한 양의 증백제를 함유하는 네 개의 별도의 전기도금조 샘플을 준비하였다. 각각의 배쓰는 80 g/L의 구리, 225 g/L의 황산, 25ppm의 클로라이드 및 15 mL/L의 Shipley PPR-H 담체 용액을 함유하였다. 사용된 증백제는 Shipley Ronal Copper Gleam ST 901 첨가제 용액이었다. 매사추세츠 노르우드에 소재하는 에스-시스템(S-System)으로부터 입수가능한 Electroposit Bath Analyzer을 사용 하여 증백제에 대해 각각의 배쓰를 분석하였다. 사이클의 개요가 다음과 같이 나타내어질 수 있다:

$V_{세척}$ $V_{표면\ 최적화}$ $V_{도금}$ $V_{스트립}$

작동 전극을 1.6V에서 5초간 세척하였다. 이어, 작동 전극을 0.25V 또는 0.55V에서 18 초동안 유지하여 작동 전극의 표면을 최적화시켰다. 그후, 인가 전위를 -0.25V에서 1초간 유지하여 작동 전극상에 구리를 도금하였다. 그후, 인가 전위를 5 초에 걸쳐 0.20 볼트로 증가시켜 작동 전극으로부터 도금된 구리를 스트리핑하였다. 이어, Bath Analyzer가 스트리핑 단계동안 흐른 전하의 양에 비례하는 TBA 수를 생성하였다. 각각의 전극에 대하여 Electroposit Bath Analyzer에 의해 측정된 증백제의 양을 하기 표 2에 TBA 유닛으로 기록하였다.

표 2

증백제 수준(mL/L)	0.55V에서의 TBA 유닛	0.25V에서의 TBA 유닛
0	0.47	0.87
0.2	6.90	1.15
0.4	15.64	1.38
0.6	22.50	1.55

TBA 유닛의 응답은 전극에서 제거된 구리의 양에 정비례하기 때문에, 결과는 표면 최적화 전위의 선택에 관해 도금 응답의 증폭이 개선되었음을 명백히 나타내는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.
a) 각각 기지의(known) 상이한 양의 유기 성분을 함유하는 복수의 배쓰 (bath) 샘플을 얻고;

b) 배쓰 샘플에서 작동 전극을 정전류 단계, 사이클 또는 펄스에 의한 전압전류 단계, 또는 개방회로(open circuit) 단계, 또는 이들의 조합을 포함하고, 표면 최적화 단계를 포함하는 시퀀스(sequence)에 통과시키며;

c) 시퀀스중 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하 대 조사할 유기 성분의 농도를 플롯팅(plotting)하여 검량선(calibration curve)을 작성하고;

d) 미지의 양의 유기 성분을 포함하는 배쓰 샘플을 얻고, 상기한 기설정된 시퀀스 단계들을 이용하여 배쓰를 통해 작동 전극을 통과시키며;

e) 미지의 양의 유기 성분을 포함하는 배쓰 샘플에 대하여 금속 도금 또는 금속 스트리핑 단계 동안 흐른 전하를 측정한 다음;

f) e)에서 수득한 결과를 c)에서 수득한 결과와 비교하여 미지의 양의 유기 성분을 함유하는 배쓰 샘플에 존재하는 유기 성분의 양을 결정하는 것을 포함하여 배쓰중의 유기 성분의 양을 결정하는 방법.

청구항 2.
제 1 항에 있어서, 표면 최적화 단계가 작동 전극으로부터 잔류 할라이드를 제거하기에 충분한 인가 전위(applied potential)를 포함하는 방법.

청구항 3.
제 2 항에 있어서, 표면 최적화 단계를 위한 인가 전위의 범위가 2 볼트 내지 0 볼트인 방법.

청구항 4.
제 1 항에 있어서, 표면 최적화 단계가 50 mV/초 내지 150 mV/초의 비율로 작동 전극에 적용되는 방법.

청구항 5.
제 1 항에 있어서, 표면 최적화 단계가 20 초 미만동안 작동 전극에 적용되는 단계.

청구항 6.
제 1 항에 있어서, 작동 전극이 귀금속을 포함하는 방법.

청구항 7.
제 1 항에 있어서, 작동 전극이 비-귀금속을 포함하는 방법.

청구항 8.
제 1 항에 있어서, 배쓰가 기판상에 구리, 니켈, 크롬, 아연, 주석, 납, 금, 은 또는 카드뮴을 침착하기 위한 전기도금조인 방법.

청구항 9.
a) 각각 기지의 상이한 양의 증백제를 포함하며, 각 배쓰중의 증백제의 양이 다른 배쓰 샘플중의 양과는 다른 복수의 배쓰를 얻고;

b) 각 배쓰에 대해, 배쓰에 침지된 카운터 전극, 세척된 작동 전극 및 기준 전극을 제공하며; 정상상태(steady state)가 얻어질 때까지, 1. 작동 전극의 표면 최적화 단계; 2. 도금 전류를 측정하기에 충분한 시간동안 작동 전극상에 금속 이온을 도금하는 단계; 3. 단계 2에서 도금된 금속 이온을 제거하기에 충분한 시간 동안 소정 전위에서 스트리핑하고 스트리핑 전류를 측정하는 단계를 포함하고, 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합을 포함하는 복수의 시퀀스를 통해 기설정된 비율로 작동 전극을 스위핑(sweeping)함으로써 기설정된 시퀀스 단계들을 수행하고;

c) 각 배쓰에 대해, 단계 2 또는 단계 3에서 흐른 전하량 대 유기 성분 농도의 검량선을 작성하며;

d) 미지의 양의 유기 성분을 가진 도금조 샘플을 얻어, 배쓰 샘플에 전극을 위치시키고, 상기한 기설정된 시퀀스 단계들을 수행한 다음;

e) 단계 d)의 결과를 단계 c)에서 얻은 결과와 비교하여 미지 샘플에 존재하는 유기 성분의 양을 결정하는 것을 포함하여 배쓰중의 증백제의 양을 결정하는 방법.

청구항 10.

a) 각각 기지의 상이한 양의 증백제를 가지며, 각 배쓰중의 증백제의 양이 다른 배쓰 샘플중의 양과는 다른 복수의 배쓰를 얻고;

b) 각각의 배쓰 샘플에서, 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합을 포함하고 복수의 배쓰 샘플중 각각의 배쓰 샘플에 대해 각각 표면 최적화 범위, 금속 도금 범위, 금속 스트리핑 범위, 세척 범위 및 평형 범위를 포함하는 시퀀스를 통해 기설정된 비율로 비활성 작동 전극을 펄싱하며(pulsing);

c) 각각의 배쓰 샘플에 대해 사이클중 금속 도금 범위 또는 금속 스트리핑 범위 동안 흐른 전하를 측정하고, 증백제의 양과 금속 도금 범위 또는 금속 스트리핑 범위 동안 흐른 전하 사이의 상관관계를 얻어, 흐른 전하대 유기 성분 농도의 검량선을 작성하고;

d) 미지 양의 유기 성분을 포함하는 배쓰 샘플을 얻고;

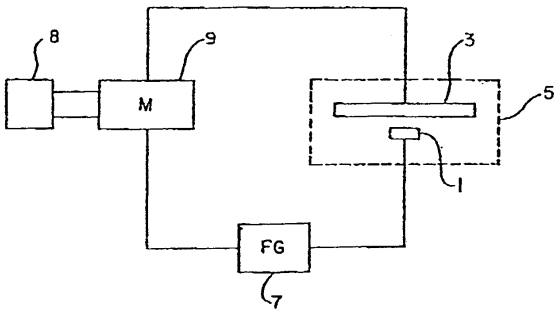
e) 미지의 배쓰 샘플에 대해, 정상상태조건이 얻어질 때까지 정전류, 전압전류 또는 개방회로 단계 또는 이들의 조합을 포함하고, 각각 미지의 양의 증백제를 포함하는 배쓰 샘플에 대해 표면 최적화 범위, 금속 도금 범위, 금속 스트리핑 범위, 세척 범위 및 평형 범위를 포함하는 시퀀스를 통해 기설정된 비율로 비활성 작동 전극을 펄싱하며;

f) 미지 양의 유기 성분을 포함하는 배쓰 샘플에 대해 금속 도금 범위 또는 금속 스트리핑 범위 동안 흐른 전하를 측정하고;

g) 미지 양의 유기 성분을 포함하는 배쓰 샘플에 대해 흐른 전하에 상응하는 증백제의 양을 상관관계로부터 선택하는 것을 포함하여 배쓰중의 증백제의 양을 결정하는 방법.

도면

도면1



도면2

