

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 特 許 公 報 (B2)

(11) 特許番号

特許第6433161号
(P6433161)

(45) 発行日 平成30年12月5日 (2018. 12. 5)

(24) 登録日 平成30年11月16日 (2018. 11. 16)

(51) Int. Cl.	F I
GO 1 N 27/416 (2006. 01)	GO 1 N 27/416 3 4 1 B
GO 1 N 27/26 (2006. 01)	GO 1 N 27/416 3 4 1 M
GO 1 N 27/30 (2006. 01)	GO 1 N 27/26 3 7 1 D
	GO 1 N 27/30 3 6 1

請求項の数 42 外国語出願 (全 43 頁)

(21) 出願番号	特願2014-115335 (P2014-115335)	(73) 特許権者	592010081
(22) 出願日	平成26年6月4日 (2014. 6. 4)		ラム リサーチ コーポレーション
(65) 公開番号	特開2015-1523 (P2015-1523A)		LAM RESEARCH CORPOR
(43) 公開日	平成27年1月5日 (2015. 1. 5)		ATION
審査請求日	平成29年6月1日 (2017. 6. 1)		アメリカ合衆国, カリフォルニア 945
(31) 優先権主張番号	61/835, 418		38, フレモント, クッシング パークウ
(32) 優先日	平成25年6月14日 (2013. 6. 14)		エイ 4650
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	110000028
(31) 優先権主張番号	14/275, 750		特許業務法人明成国際特許事務所
(32) 優先日	平成26年5月12日 (2014. 5. 12)	(74) 代理人	100096817
(33) 優先権主張国	米国 (US)		弁理士 五十嵐 孝雄

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フィールド対フィーチャのコントラストを用いたTSV浴評価

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】

対象電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを評価する方法であって、

第1の実験を実行する工程であって、

電極を前記対象電気メッキ浴と接触させ、

前記対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィールド領域で経験される電流密度を近似した電流密度波形を前記電極に印加し、

前記第1の実験中に第1の電位トレース出力を記録することによって、前記第1の実験を実行する工程と、

第2の実験を実行する工程であって、

第2の電極が促進剤で実質的に完全に飽和されるまで、前記促進剤を含む促進溶液に前記第2の電極を接触させ、

前記第2の電極から前記促進溶液をリンスし、

前記第2の電極を前記対象電気メッキ浴と接触させ、

前記対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に前記基板のフィーチャ内で経験される電流密度または電位を近似した第2の電流密度波形または電位波形を前記電極に印加し、

前記第2の電流密度波形が印加された場合に、前記第2の実験中に第2の電位トレース出力を記録し、前記電位波形が前記第2の電極に印加された場合に、前記第2の実験中

に電流トレース出力を記録することによって、前記第2の実験を実行する工程と、

前記第1の電位トレース出力、前記第2の電位トレース出力、前記電流トレース出力、および、校正データからなる群より選択された2以上のパラメータに基づいて、前記対象電気メッキ浴中の前記添加剤が前記電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する工程と、を備える、方法。

【請求項2】

請求項1に記載の方法であって、前記電気メッキ仕様は、前記対象電気メッキ浴中の前記添加剤が、許容可能な時間枠内にボトムアップメカニズムで前記基板の前記フィーチャを完全に充填する能力に関する、方法。

【請求項3】

請求項1に記載の方法であって、前記第1の実験中に印加される前記電流密度波形は、対象となる充填処理で前記基板上に材料を電気メッキするために用いられる電流密度波形に対応する、方法。

【請求項4】

請求項3に記載の方法であって、前記第1の実験中に印加される前記電流密度波形は、対象となる充填処理で前記基板上に材料を電気メッキするために用いられる電流密度波形をフィールド電流密度補正係数によって修正した波形に対応する、方法。

【請求項5】

請求項3に記載の方法であって、前記第2の実験中の前記第2の電極の回転速度は、前記対象となる充填処理中の前記基板の回転速度よりも大きい、方法。

【請求項6】

請求項3に記載の方法であって、前記第2の実験中の前記対象電気メッキ浴の温度は、前記対象となる充填処理中の前記対象電気メッキ浴の温度よりも高い、方法。

【請求項7】

請求項1に記載の方法であって、前記第1の実験からの前記第1の電位トレース出力は、前記第2の実験で印加される前記電位波形を選択するために用いられる、方法。

【請求項8】

請求項7に記載の方法であって、前記電位波形は、前記第1の実験中の最終電気メッキ期間に経験された電位に基づいて選択される、方法。

【請求項9】

請求項8に記載の方法であって、前記電位波形は、前記第1の実験中の最終電気メッキ期間の前記第1の電位トレース出力の平均電位に基づいて選択される、方法。

【請求項10】

請求項7に記載の方法であって、前記第1の実験からの前記第1の電位トレース出力は、前記第1の実験の最終電気メッキ期間の後に電気メッキを継続した場合に経験される電位に対応する予測電位を計算するために用いられ、前記第2の実験の前記電位波形は、前記予測電位に基づく、方法。

【請求項11】

請求項2に記載の方法であって、前記第2の電流密度波形は、前記許容可能な時間枠内に前記フィーチャを完全に充填するための電流密度に基づいて選択される、方法。

【請求項12】

請求項1に記載の方法であって、前記電極および前記第2の電極は、同じ電極であり、前記方法は、さらに、前記電極を前記促進溶液と接触させる前に、前記第1の実験中に前記電極上に析出した物質を除去する工程を備える、方法。

【請求項13】

請求項1に記載の方法であって、前記判定する工程は、前記第2の実験からの前記電流密度トレース出力より得られた関連時刻の電流密度を閾値電流密度と比較する工程を含む、方法。

【請求項14】

請求項1に記載の方法であって、前記判定する工程は、前記第2の実験からの前記電流

10

20

30

40

50

密度トレース出力が閾値電流密度に到達した時刻を閾値時刻と比較する工程を含む、方法。

【請求項 1 5】

請求項 1 に記載の方法であって、前記判定する工程は、

前記第 2 の実験からの前記電流密度トレース出力を第 1 の時刻および第 2 の時刻の間で積分して電荷密度を計算する工程と、

前記電荷密度を閾値電荷密度と比較する工程と、を含む、方法。

【請求項 1 6】

請求項 1 に記載の方法であって、前記判定する工程は、

前記第 1 の実験中の第 1 の時刻における前記第 1 の電位トレース出力からの電位と、前記第 2 の実験中の第 2 の時刻における前記第 2 の電位トレース出力からの電位との間の比を計算する工程と、

前記比を閾値比と比較する工程と、を含む、方法。

【請求項 1 7】

請求項 1 に記載の方法であって、前記較正データは、許容可能な充填結果を生み出すことがわかっている電解液および許容不可能な充填結果を生み出すことがわかっている電解液に対して前記第 1 の実験および／または前記第 2 の実験を実行することによって生成される、方法。

【請求項 1 8】

請求項 1 7 に記載の方法であって、前記較正データは、閾値電流密度、閾値電荷密度、閾値時刻、および、電位の閾値比からなる群より選択されたパラメータの内の 1 または複数を含む、方法。

【請求項 1 9】

請求項 2 に記載の方法であって、前記許容可能な時間枠は、約 1 時間以下である、方法。

【請求項 2 0】

請求項 1 に記載の方法であって、さらに、

前記第 1 の実験で前記電極を前記対象電気メッキ浴と接触させる前に、前記電極上に金属を電気メッキする工程と、

前記第 2 の電極を前記促進溶液と接触させる前に、前記第 2 の電極上に金属を電気メッキする工程と、を備える、方法。

【請求項 2 1】

請求項 1 に記載の方法であって、前記促進溶液中の促進剤の濃度が、前記対象電気メッキ浴中の促進剤の濃度の少なくとも約 10 倍である、方法。

【請求項 2 2】

対象電気メッキ浴中の添加剤を監視する方法であって、

(a) 前記対象電気メッキ浴に接触させつつ、第 1 の電極に所定の電流密度を印加する工程であって、

前記所定の電流密度は、前記対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィールド領域で経験された電流密度を表し、

前記第 1 の電極の表面は、促進剤で完全には飽和されていない、工程と、

(b) 前記所定の電流密度を印加した時に、前記第 1 の電極の電位トレース出力を記録する工程と、

(c) 前記対象電気メッキ浴に接触させつつ、第 2 の電極の前記促進剤で実質的に完全に飽和された表面に第 2 の所定の電流密度または所定の電位を印加する工程であって、

前記第 2 の所定の電流密度または前記所定の電位は、前記対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に前記基板のフィーチャ内で経験される電流密度または電位を表す、工程と、

(d) 前記第 2 の所定の電流密度または前記所定の電位を印加した時に、前記第 2 の電極の第 2 の電位トレース出力および／または電流密度トレース出力を記録する工程と、

10

20

30

40

50

(e) 前記出力の内の1または複数に含まれる情報に基づいて、前記対象電気メッキ浴の前記添加剤が所定の電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する工程と、
を備える、方法。

【請求項23】

対象電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを評価するための装置であって、

分析チャンバと、

前記対象電気メッキ浴からの試験浴溶液と、1または複数のさらなる溶液とを、前記分析チャンバに供給するための1または複数の流入口と、

前記分析チャンバから流体を除去するための流出口と、

作用電極と、

電源と、

コントローラと、

を備え、

前記コントローラは、

(a) 所定の電流密度を前記作用電極に印加して前記作用電極の電位トレース出力を記録することにより、前記試験浴溶液が前記分析チャンバ内に存在する間に第1の実験を実行する動作、

(b) 前記作用電極を促進剤で実質的に完全に飽和させるのに十分な期間中、前記作用電極を促進溶液に接触させる動作、

(c) (i) 第2の所定の電流密度を前記作用電極に印加して前記作用電極の第2の電位トレース出力を記録することにより、または、(ii) 所定の電位を前記作用電極に印加して電流密度トレース出力を記録することにより、前記試験浴溶液が前記分析チャンバ内に存在する間に第2の実験を実行する動作、ならびに、

(d) 前記電位トレース出力、前記第2の電位トレース出力、前記電流密度トレース出力、および、校正データの内の1または複数に含まれる情報に基づいて、前記対象電気メッキ浴中の前記添加剤が前記電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する動作、
を実行するための命令を有する、装置。

【請求項24】

請求項23に記載の装置であって、前記コントローラは、さらに、

(a) の前に、

標準電気メッキ溶液を前記分析チャンバ内に流して、前記作用電極が前記標準電気メッキ溶液と接触している間に前記作用電極上に金属を電気メッキする動作、

前記標準電気メッキ溶液を前記分析チャンバから除去する動作、および、

前記試験浴溶液を前記分析チャンバ内に流す動作、を実行するための命令を有する、装置。

【請求項25】

請求項24に記載の装置であって、前記コントローラは、さらに、

(a) の後かつ(b) の前に、

前記作用電極上に電気メッキされた物質を除去する動作、および、

前記試験浴溶液を前記分析チャンバから除去する動作、
を実行し、

(b) の後かつ(c) の前に、

前記作用電極をリンスすることにより、吸着されていない促進溶液を除去する動作、および、

前記試験浴溶液を前記分析チャンバ内に流す動作、

を実行するための命令を有する、装置。

【請求項26】

請求項25に記載の装置であって、前記作用電極上に電気メッキされた物質を除去するための命令は、逆電流を前記作用電極に印加することによって前記物質を脱メッキするた

10

20

30

40

50

めの命令を含む、装置。

【請求項 27】

請求項 25 に記載の装置であって、前記作用電極上に電気メッキされた物質を除去するための命令は、化学エッチング溶液を前記分析チャンバ内に流すことによって前記物質を前記作用電極から化学的にエッチングするための命令を含む、装置。

【請求項 28】

請求項 23 に記載の装置であって、(b) の命令は、さらに、

前記促進溶液を前記分析チャンバ内に流すことによって前記作用電極を前記促進溶液に接触させるための命令と、

(c) の前に、前記促進溶液を前記分析チャンバから除去して前記分析チャンバをリンス溶液でリンスするための命令と、を含む、装置。

10

【請求項 29】

請求項 23 に記載の装置であって、前記電気メッキ仕様は、前記対象電気メッキ浴中の前記添加剤が、許容可能な時間枠内にボトムアップメカニズムで基板のフィーチャを完全に充填する能力に関する、装置。

【請求項 30】

請求項 23 に記載の装置であって、(d) の命令は、(c) からの前記電流密度トレース出力より得られた関連時刻の電流密度を閾値電流密度と比較するための命令を含む、装置。

【請求項 31】

20

請求項 23 に記載の装置であって、(d) の命令は、(c) からの前記電流密度トレース出力が閾値電流密度に到達した時刻を閾値時刻と比較するための命令を含む、装置。

【請求項 32】

請求項 23 に記載の装置であって、(d) の命令は、(c) からの前記電流密度トレース出力を第 1 の時刻および第 2 の時刻の間で積分して電荷密度を計算し、前記電荷密度を閾値電荷密度と比較するための命令を含む、装置。

【請求項 33】

請求項 23 に記載の装置であって、(d) の命令は、(a) の間の第 1 の時刻における前記第 1 の電位トレース出力からの電位と、(c) の間の第 2 の時刻における前記第 2 の電位トレース出力からの電位との間の比を計算して、前記比を閾値比と比較するための命令を含む、装置。

30

【請求項 34】

請求項 23 に記載の装置であって、前記校正データは、閾値電流密度、閾値電荷密度、閾値時刻、および、電位の閾値比からなる群より選択されたパラメータの内の 1 または複数を含む、装置。

【請求項 35】

請求項 23 に記載の装置であって、さらに、対電極と、前記対電極を前記作用電極から分離する膜と、を備える、装置。

【請求項 36】

請求項 23 に記載の装置であって、前記作用電極は、回転ディスク電極である、装置。

40

【請求項 37】

請求項 23 に記載の装置であって、さらに、流体を流すことができる流路を備え、前記作用電極は、前記流路内又は前記流路上に配置される、装置。

【請求項 38】

請求項 23 に記載の装置であって、前記 1 または複数の流入口の内の少なくとも 1 つは、金属を半導体基板上に電気メッキするための電気メッキ装置と接続されている、装置。

【請求項 39】

請求項 23 に記載の装置であって、さらに、不活性ガスを前記分析チャンバに供給するためのガス流入口を備える、装置。

【請求項 40】

50

請求項 2 3 に記載の装置であって、前記コントローラは、さらに、真空条件を前記分析チャンバに適用するための命令を備える、装置。

【請求項 4 1】

対象電気メッキ浴を分析する方法であって、

(a) 前記対象電気メッキ浴と接触させつつ、第 1 の電極に電流を印加する工程であって、前記第 1 の電極の表面は、促進剤で実質的に完全に飽和されていない、工程と、

(b) 前記印加された電流に応じて生じた前記第 1 の電極の電気出力を記録する工程と、

(c) 前記対象電気メッキ浴に接触させつつ、第 2 の電極の前記促進剤で実質的に完全に飽和された表面に第 2 の電流または電位を印加する工程と、

(d) 前記第 2 の電流または前記電位を印加した時に前記第 2 の電極の第 2 の電気出力を記録する工程と、

(e) 前記出力に含まれる情報に基づいて、前記対象電気メッキ浴が所定の電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する工程と、

を備える、方法。

【請求項 4 2】

請求項 4 1 に記載の方法であって、前記第 1 および第 2 の電極は、異なる表面金属を析出された同じ電極である、方法。

【発明の詳細な説明】

【背景技術】

【0001】

ダマシン処理は、集積回路上に金属ラインを形成するための方法である。他の方法よりも必要な処理工程が少なく、歩留まりが高いので、しばしば用いられている。垂直に配列された電子デバイスの内部配線による相互接続を提供することによって、三次元 (3D) パッケージおよび 3D 集積回路を生成するために、シリコン貫通ビア (Through-Silicon Via, TSV) がダマシン処理と共に利用されることがある。かかる 3D パッケージおよび 3D 集積回路は、マルチチップ電子回路の複雑性および全体寸法を大幅に低減しうる。ダマシン処理中に形成された集積回路の表面上の導電経路または TSV 内の導電経路には、一般に銅が充填される。

【0002】

TSV は、シリコンウエハまたはダイを完全に通過する垂直の電気接続である。典型的な TSV 処理は、TSV ホールを形成し、共形拡散バリアおよび導電シード層を蒸着した後に、TSV ホールに金属を充填することを含む。3D パッケージおよび 3D 集積回路など、複雑な集積化で経験される高電流密度をサポートするので、TSV 充填では通例、銅が導電性金属として用いられる。銅は、高デバイス速度もサポートする。さらに、銅は、良好な熱伝導率を有しており、非常に純粋な状態で入手できる。

【0003】

TSV ホールは、通例、高アスペクト比を有するため、かかる構造内にボイドなしに銅を堆積させるのは困難な作業である。銅の化学蒸着 (CVD) には、複雑で高価な前駆体が必要であり、物理蒸着 (PVD) は、しばしば、ボイドを生じ、段差被覆性に限界がある。電気メッキが、TSV 構造に銅を堆積させるより一般的な方法であるが、電気メッキにも、TSV の大きいサイズおよび高アスペクト比のために、一連の課題がある。

【0004】

典型的な TSV 電気充填処理では、基板が、電氣的に負バイアスされ、一般に、銅イオン源として硫酸銅またはメタンスルホン酸銅と、伝導度を制御するための硫酸またはスルホン酸とを、抑制剤、促進剤、および、平滑剤として知られる様々な機能区分の塩化物イオンおよび有機添加剤と共に含むメッキ溶液に、基板がさらされる。これらのメッキ浴成分の濃度は、成分がメッキ対象の基板に取り込まれる、経時的に劣化するなどの理由で、通例、処理の間に变化する。したがって、一貫して満足な充填結果を達成するには、経時的に浴の組成を監視する必要がある。このように、例えば、メッキ浴添加剤の濃度が低すぎることがわかった時に、浴中の添加剤の濃度を高めるように適切な工程を取ることがで

10

20

30

40

50

きる。

【0005】

メッキ浴の監視に広く用いられる従来の方法は、通例、走査型ボルタンメトリ電量分析 (scanning voltammetric coulometry)、電気化学滴定、分光法 (例えば、可視光、IR、および、UV 溶液分析)、および、様々な形態の HPLC を利用して、目標動作濃度に近い濃度の様々な既知の浴成分 (例えば、金属、酸、および、各添加剤) の濃度を独立的に評価することを試みる。例えば、ボルタンメトリ電量分析法では、プラチナ製の回転ディスク電極 (RDE) が、作用電極として用いられる。サイクリックボルタモグラムのアノードックストリップング波の間に通過した電荷を積分することによって、信号が生成される。通例、一連の同様の実験が行われ、溶液中の標的となる種の濃度が修正される。溶液は、一般に、他の (非標的の) 浴種の濃度には非常に反応しにくい。

10

【0006】

一例として、より促進された表面は、より迅速な銅メッキを示し、システムは、ストリップング中により多くの電荷を通過させる。したがって、過剰な濃度の抑制剤および比較的高い濃度の促進剤を有する溶液は、比較的少ない促進剤を有する溶液よりも大きい堆積およびストリップング電荷を示す傾向がある。したがって、このタイプの溶液は、溶液の電気化学応答を、既知のレベルの促進剤を有する一連の溶液で見られる応答と比較することにより、溶液中の促進剤の濃度を測定するために利用できる。促進剤および抑制剤の濃度は、メッキを促進または抑制するメッキ浴の能力を標準溶液と比べて評価する標準添加法を用いて決定される。その他の方法も利用できるが、同様に、(既知／認識済みの種も未認識の種も存在する) 現在の状態の浴内での結合種の電位を示すことはない。これら従来の方法は、浴中の促進剤または抑制剤の総量に関してかなり正確な決定を提供することができる (ただし、一部の例では、分解産物が妨害して、疑似信号を生じうる)。しかしながら、従来の方法は、通常はかなり正確であるが、浴化学における小さな摂動の検出を可能にするほど正確ではなく (例えば、非常に低レベルのメッキ浴分解産物の形成)、認識されていない潜在的な処理汚染またはその他の有害な種の存在を示すことがない。これらの組成の摂動は、比較的小さいが、TSV 充填処理の失敗につながりうる。

20

【0007】

例えば、少量の促進剤の分解により、充填が不完全な製品につながりうる。さらに、長い時間間隔にわたって抑制の維持に関与する特定成分の喪失が、不完全な充填を引き起こしうる。微量の平滑剤成分の追加も、同様に、不完全な TSV 充填を引き起こしうる。さらに、様々な未認識の材料の存在が、充填の失敗につながりうる。これらの問題の各々は、従来の方法で検出できない濃度の変化／レベルで起こりうる。換言すると、TSV 充填処理は、従来の組成監視方法よりも浴組成の変化に敏感である。したがって、従来の測定方法は、特定のメッキ浴が、許容可能なボトムアップ充填結果を生み出すか否かを正確に予測することができず、不良デバイスの生産、さらには、貴重な基板の完全な損失にもつながりうる。

30

【0008】

個々のウエハ内での充填処理の質およびメッキツールで複数のウエハをメッキする際の充填処理の質に対するよりロバストな管理が望まれる。具体的には、特定のメッキ浴が、任意の特定の添加成分、添加濃度、または、組成の仕様に依存せず、様々な種の存在について個々に検査を行う必要がない規定の電気メッキ仕様を満たす (例えば、ボトムアップ充填を成功させる) のか (または、満たさないのか) を示す方法が求められている。開示した技術は、これらの規準を満たしており、特に、溶液中に存在しうる特定の種の正体を知ることなしに実行できる。

40

【発明の概要】

【0009】

本明細書の特定の実施形態は、電気メッキ溶液が、所定の電気メッキ仕様を満たすことができるか否かを判定するための方法および装置に関する。特定の例において、仕様は、

50

基板の凹部フィーチャ内に許容可能なボトムアップ充填結果を実現することに関してよい。本明細書の実施形態の一態様では、方法が：対象電気メッキ処理で用いられる1組のメッキ条件を厳密に近似するよう設計された電流制御実験を実行して、電位トレース出力を取得する工程であって、電流制御実験は、金属メッキされた電極を対象溶液（試験溶液）内に入れて実行される、工程と；電流制御実験の電位出力を用いて、電位制御実験で用いられる電位プロファイルを指定する工程と；指定された電位プロファイルを用いて電位制御実験を実行して、電流密度トレース出力を取得する工程であって、電位制御実験は、第2の金属メッキされた電極を対象溶液内に入れて実行され、第2の金属メッキされた電極は、実質的に完全に促進された表面を有する、工程と；電位トレース出力および電流密度トレース出力の一方または両方を分析して、対象溶液が基板の凹部フィーチャの充填に成功できるか否かを予測する工程と、を備える。

10

【0010】

一部の例では、金属メッキされた電極および第2の金属メッキされた電極は、同じ電極である。金属メッキされた電極は、電位制御実験で用いられる前に洗浄されてよい。洗浄は、電極表面上にメッキされた金属を除去することを含みうる。一部の例では、除去は、電気化学陽極酸化によって達成されてよい。他の例では、除去は、金属メッキされた電極の表面を化学エッチングすることによって達成されてもよい。洗浄された電極の表面は、水またはその他の洗浄溶液でリンスされてよい。

【0011】

第2の金属メッキされた電極は、実質的に完全に促進された表面を達成するために、促進剤リッチな溶液に暴露されてよい。一部の例では、促進剤リッチな溶液への暴露は、第2の金属メッキされた電極が金属でメッキされた時（すなわち、事前メッキ動作中）に起こりうる。第2の金属メッキされた電極は、実質的に完全に促進された表面を達成した後、かつ、電位制御実験の前に、リンスされてもよい。

20

【0012】

いくつかの実施形態において、電流制御実験で取得されて電位制御実験で用いられる指定された電位プロファイルは、例えば、電流制御実験の最終期間中の電位トレース出力の平均値など、静的なプロファイルである。別の実施形態において、指定された電位プロファイルは、電流制御実験の全部または一部（例えば、最終期間）の間の電位トレース出力に基づいて線形的に進行された動的なプロファイルである。

30

【0013】

分析動作は、1または複数の技術に基づいて、電流制御実験および電位制御実験の出力を分析することを含んでよい。1つの分析技術は、特定の時刻の電位制御実験の出力を閾値と比較することを含んでよい。別の分析技術は、電位制御実験の出力が閾値電流密度をまたいだ時刻を閾値時刻と比較することを含んでよい。別の分析技術は、電位制御実験中の特定の時間枠に（電極表面の）面積当たりで通過した電荷の量を面積当たりの電荷の閾値と比較することを含んでよい。この技術は、関連時間枠にわたって電位制御実験の出力を積分することを含んでよい。他の技術が用いられてもよい。

【0014】

開示されている実施形態の別の態様では、電気メッキ浴溶液が許容可能なボトムアップ充填結果を生み出すことができるか否かを判定する方法が、電流制御実験および電位制御実験ではなく、2つの電流制御実験を含む。この例において、方法は：対象電気メッキ処理で用いられる1組のメッキ条件を厳密に近似するよう設計された第1の電流制御実験を実行して、第1の電位トレース出力を取得する工程であって、電流制御実験は、金属メッキされた電極を対象溶液（試験溶液）内に入れて実行される、工程と；第2の電流制御実験を実行して、第2の電位トレース出力を取得する工程であって、第2の電流制御実験は、第2の金属メッキされた電極を対象溶液内に入れて実行され。第2の金属メッキされた電極は、実質的に完全に促進された表面を有し、第2の電流制御実験中に印加される電力密度プロファイルは、時間通りに凹部フィーチャの完全な充填を実現するのに必要な電力密度プロファイルである、工程と；第1および第2の電流トレース出力の一方または両方

40

50

を分析して、対象溶液が基板の凹部フィーチャの充填に成功できるか否かを予測する工程と、を備えてよい。

【0015】

実験の出力を分析するための技術は、時刻 t_1 の第1の電位トレース出力と時刻 t_2 の第2の電位トレース出力との比を計算して、その比を閾値比と比較することを含んでよい。時刻 (t_1 および t_2) ならびに閾値比は、経験的に決定されてよい。分析技術は、基板のフィーチャおよびフィールド領域の相対分極の比較を可能にする。フィーチャの分極が、1または複数の関連時刻にフィールド領域の分極に比べて十分に小さい場合、メッキコントラスト比が維持され、充填は成功裏に完了する。

【0016】

実験を実行するために用いられる電気化学セルは、作用電極と、対電極と、参照電極とを備えてよく、参照電極は、作用電極の電位を決定できる。対電極は、膜によって作用電極から隔てられてよい。別の実施形態では、対電極および作用電極が、塩橋によって接続された別個の容器内に収容されてもよい。また、電気化学セルは、通例、システムの電気化学応答を測定して記録するためのメカニズムを含む。一部の例では、実験を実行するために用いられる電気化学セルは、マルチステーション処理ツールに備えられる。様々な実装例において、電気化学セルは、さらに、開示された方法の1または複数の態様を実行するよう設計または構成されたコントローラを備える。

【0017】

開示された実施形態の一態様では、対象電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを評価する方法が提供されており、その方法は：電極を対象電気メッキ浴と接触させ、対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィールド領域で経験される電流密度を近似した電流密度波形を電極に印加し、第1の実験中に第1の電位トレース出力を記録することによって、第1の実験を実行する工程と；第2の電極が実質的に完全に促進されるまで、促進剤を含む促進溶液に第2の電極を接触させ、第2の電極から促進溶液をリンスし、第2の電極を対象電気メッキ浴と接触させ、対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィーチャ内で経験される電流密度または電位を近似した第2の電流密度波形または電位波形を電極に印加し、第2の電流密度波形が印加された場合に、第2の実験中に第2の電位トレース出力を記録し、電位波形が電極に印加された場合に、第2の実験中に電流トレース出力を記録することによって、第2の実験を実行する工程と；第1の電位トレース出力、第2の電位トレース出力、電流トレース出力、および、校正データからなる群より選択された2以上のパラメータに基づいて、対象電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する工程と、を備える。

【0018】

いくつかの実施形態において、電気メッキ仕様は、対象電気メッキ浴中の添加剤が、許容可能な時間枠内にボトムアップメカニズムで基板のフィーチャを完全に充填する能力に関する。第1の実験中に印加される電流密度波形は、対象となる充填処理で基板上に材料を電気メッキするために用いられる電流密度波形に対応してよい。一部の例では、第1の実験中に印加される電流密度波形は、対象となる充填処理で基板上に材料を電気メッキするために用いられる電流密度波形をフィールド電流密度補正係数によって修正した波形に対応する。

【0019】

一部の例では、各実験中に、異なる対流条件が達成される。例えば、第2の実験中の第2の電極の回転速度が、対象となる充填処理中の半導体基板の回転速度よりも大きくてよい。別の例において、第2の実験中の対象電気メッキ浴の温度が、対象となる充填処理中の対象電気メッキ浴の温度よりも高くてもよい。

【0020】

第1の実験の出力は、第2の実験に影響を与えうる。一実施形態において、第1の実験からの第1の電位トレース出力は、第2の実験で印加される電位波形を選択するために用いられる。例えば、電位波形は、第1の実験中の最終電気メッキ期間に経験された電位に

10

20

30

40

50

に基づいて選択されてよい。一部の例において、電位波形は、第1の実験中の最終電気メッキ期間の第1の電位トレース出力の平均電位に基づいて選択されてよい。特定の他の実施形態において、第1の実験からの電位トレース出力は、第1の実験の最終電気メッキ期間の後に電気メッキを継続した場合に経験される電位に対応する予測電位を計算するために用いられてよく、第2の実験の電位波形は、予測電位に基づく。第2の実験が、第2の電流密度波形を印加する工程を含む場合、この第2の電流密度波形は、許容可能な時間枠内にフィーチャを完全に充填するための電流密度に基づいて選択されてよい。

【0021】

電極および第2の電極は、同じ電極であってよい。方法は、さらに、電極を促進溶液と接触させる前に、第1の実験中に電極上に析出した物質を除去する工程を備えてよい。

10

【0022】

対象電気メッキ浴中の添加剤が所定の仕様を満たすか否かの判定は、いくつかの異なる分析オプションの内の1または複数を含んでよい。一部の例において、判定する工程は、第2の実験からの電流密度トレース出力より得られた関連時刻の電流密度を閾値電流密度と比較する工程を含む。これらの例または他の例において、判定する工程は、第2の実験からの電流密度トレース出力が閾値電流密度に到達した時刻を閾値時刻と比較する工程を含んでもよい。いくつかの実施形態において、判定する工程は、第2の実験からの電流密度トレース出力を第1の時刻および第2の時刻の間で積分して電荷密度を計算する工程と、電荷密度を閾値電荷密度と比較する工程と、を含む。他の例において、判定する工程は、第1の実験中の第1の時刻の第1の電位トレース出力からの電位と、第2の実験中の第2の時刻の第2の電位トレース出力からの電位との間の比を計算する工程と、その比を閾値比と比較する工程と、を含んでもよい。

20

【0023】

様々な実施形態において、電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かの判定を行うために、校正データが用いられる。校正データは、許容可能な充填結果を生み出すことがわかっている電解液および許容不可能な充填結果を生み出すことがわかっている電解液に対して第1および／または第2の実験を実行することによって生成されてよい。校正データは、閾値電流密度、閾値電荷密度、閾値時刻、および、電位の閾値比からなる群より選択されたパラメータの内の1または複数を含んでよい。

【0024】

30

許容可能な時間枠は、対象となるフィーチャのサイズおよび形状に応じて変化する。様々な例において、許容可能な時間枠は、約1時間以下であってよい。電極および第2の電極は、金属で事前メッキされてよい。例えば、方法は、さらに、第1の実験で電極を対象電気メッキ浴と接触させる前に、電極上に金属を電気メッキする工程と、第2の電極を促進溶液と接触させる前に、第2の電極上に金属を電気メッキする工程と、を備えてよい。他の例において、第2の電極上に金属を電気メッキする工程は、第2の電極が促進溶液と接触している時に実行されてもよい。促進溶液は、対象電気メッキ浴中の促進剤の濃度の少なくとも約10倍の濃度の促進剤を有してよい。一部の例では、促進溶液中の促進剤の濃度は、対象電気メッキ浴中の促進剤の濃度の少なくとも約100倍であってもよい。

【0025】

40

開示されている実施形態の別の態様において、対象電気メッキ浴中の添加剤を監視する方法が提供されており、その方法は：(a) 対象電気メッキ浴に接触させつつ第1の電極に所定の電流密度を印加する工程であって、所定の電流密度は、対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィールド領域で経験される電流密度を表し、第1の電極の表面は、実質的に完全には促進されていない、工程と；(b) 所定の電流密度を印加した時に、第1の電極の電位トレース出力を記録する工程と；(c) 対象電気メッキ浴に接触させつつ第2の電極の実質的に完全に促進された表面に第2の所定の電流密度または所定の電位を印加する工程であって、第2の所定の電流密度または所定の電位は、対象電気メッキ浴内で電気メッキされた時に基板のフィーチャ内で経験される電流密度または電位を表す、工程と；(d) 第2の所定の電流密度または所定の電位を印加した時に、第2の電極

50

の第2の電位トレース出力および／または電流密度トレース出力を記録する工程と；（e）出力の内の1または複数に含まれる情報に基づいて、対象電気メッキ浴の添加剤が所定の電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する工程と、を備える。

【0026】

開示されている実施形態のさらなる態様において、対象電気メッキ浴中の添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを評価するための装置が提供されており、その装置は：分析チャンバと；対象電気メッキ浴からの試験浴溶液と、1または複数のさらなる溶液とを、分析チャンバに供給するための1または複数の流入口と；分析チャンバから流体を除去するための流出口と；作用電極と；電源と；コントローラと、を備え、コントローラは：（a）所定の電流密度を作用電極に印加して作用電極の電位トレース出力を記録することにより、試験浴溶液が分析チャンバ内に存在する間に第1の実験を実行する動作；（b）作用電極を促進剤で実質的に完全に飽和させるのに十分な期間中、作用電極を促進溶液に接触させる動作；（c）（i）第2の所定の電流密度を作用電極に印加して作用電極の第2の電位トレース出力を記録することにより、または、（i i）所定の電位を作用電極に印加して電流密度トレース出力を記録することにより、試験浴溶液が分析チャンバ内に存在する間に第2の実験を実行する動作；ならびに、（d）電位トレース出力、第2の電位トレース出力、電流密度トレース出力、および、校正データの内の1または複数に含まれる情報に基づいて、対象電気メッキ浴中の電気メッキ添加剤が電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する動作、を実行するための命令を有する。

【0027】

一部の例において、コントローラは、さらに、（a）の前に：標準電気メッキ溶液を分析チャンバ内に流して、作用電極が標準電気メッキ溶液と接触している間に作用電極上に金属を電気メッキする動作；標準電気メッキ溶液を分析チャンバから除去する動作；および、試験浴溶液を分析チャンバ内に流す動作、を実行するための命令を有する。コントローラは、さらに、（a）の後かつ（b）の前に：作用電極上に電気メッキされた物質を除去し、試験浴溶液を分析チャンバから除去する動作；（b）の後かつ（c）の前に：作用電極をリンスすることにより、吸着されていない促進溶液を除去し、試験浴溶液を分析チャンバ内に流す動作、を実行するための命令を有してもよい。

【0028】

電気メッキされた物質を作用電極から除去するために、様々な技術が用いられてよい。一部の例において、作用電極上に電気メッキされた物質を除去するための命令は、逆電流を作用電極に印加することによって物質を脱メッキするための命令を含む。別の例において、作用電極上に電気メッキされた物質を除去するための命令は、化学エッチング溶液を分析チャンバ内に流すことによって物質を作用電極から化学的にエッチングするための命令を含む。

【0029】

（b）の命令は、さらに、促進溶液を分析チャンバ内に流すことによって作用電極を促進溶液に接触させるための命令を含んでもよい。コントローラは、さらに、（c）の前に、促進溶液を分析チャンバから除去して分析チャンバをリンス溶液でリンスするための命令を有してもよい。

【0030】

様々な実施形態において、電気メッキ仕様は、対象電気メッキ浴中の添加剤が、許可能な時間枠内にボトムアップメカニズムで基板のフィーチャを完全に充填する能力に関する。上述のように、この時間枠は、様々なフィーチャおよびメッキ条件について、約1時間以下であってよい。

【0031】

（d）で判定を行うための命令は、様々な形態を取りうる。一実施形態において、（d）の命令は、（c）からの電流密度トレース出力より得られた関連時刻の電流密度を閾値電流密度と比較するための命令を含む。代替的または追加的に、（d）の命令は、（c）からの電流密度トレース出力が閾値電流密度に到達した時刻を閾値時刻と比較するための命

10

20

30

40

50

令を含んでもよい。一部の例において、(d)の命令は、(c)からの電流密度トレース出力を第1の時刻および第2の時刻の間で積分して電荷密度を計算し、電荷密度を閾値電荷密度と比較するための命令を含んでもよい。さらに、(d)の命令は、(a)の間の第1の時刻における第1の電位トレース出力からの電位と、(c)の間の第2の時刻における第2の電位トレース出力からの電位との間の比を計算して、その比を閾値比と比較するための命令を含んでもよい。較正データは、閾値電流密度、閾値電荷密度、閾値時刻、および、電位の閾値比からなる群より選択されたパラメータの内の1または複数を含んでもよい。

【0032】

装置は、さらに、対電極と、参照電極とを備えてもよい。対電極は、分離された対電極チャンバ内に収容されてよい。装置は、さらに、対電極を作用電極から分離する膜を備えてもよい。膜は、分離された対電極チャンバの一部を形成してよい。作用電極は、様々な形態を取りうる。一部の例において、作用電極は、回転ディスク電極である。別の例において、分析チャンバは、フロースルーセルである。この場合、装置は、流体を流すことができる流路を備えてよく、電極は、流路内／流路上に配置されてよい。

【0033】

様々な実施形態において、試験浴溶液を対象電気メッキ浴から分析チャンバに供給するための流入口は、対象電気メッキ浴を用いて金属を半導体基板上に電気メッキするための電気メッキ装置と接続されている。装置は、さらに、不活性ガスを分析チャンバに供給するためのガス流入口を備えてもよい。ガス流入口は、例えば、対象電気メッキ浴中の流体を脱酸素化するために窒素ガスを供給するスパージ管であってよい。一部の例において、分析チャンバは、分析チャンバ内の真空条件を可能にするよう構成されてよい。これらの例において、コントローラは、さらに、真空条件を分析チャンバに適用するための命令を備えてよい。

【0034】

これらの特徴および他の特徴については、関連する図面を参照しつつ以下で説明する。

【図面の簡単な説明】

【0035】

【図1】開示の実施形態に従って、浴がボトムアップ充填を成功させるか否かを予測する方法を示すフローチャート。

【0036】

【図2A】開示の実施形態に従って、測定ツールを示す図。

【0037】

【図2B】別の開示の実施形態に従って、電気メッキ装置と一体化できる測定ツールを示す図。

【0038】

【図3】特定の実施形態に従って利用できるマルチツール装置の例を示す図。

【図4】特定の実施形態に従って利用できるマルチツール装置の例を示す図。

【0039】

【図5】電流制御実験の結果（電位－時間）を示すグラフ。

【0040】

【図6】或る条件で実行された電位制御実験の結果（電流密度－時間）を示すグラフ。

【図7】別の条件で実行された電位制御実験の結果（電流密度－時間）を示すグラフ。

【0041】

【図8】図5～図7で評価された浴で充填された $10 \times 100 \mu\text{m}$ のTSVフィーチャの断面画像を示す図。

【発明を実施するための形態】

【0042】

本願において、「半導体ウエハ」、「ウエハ」、「基板」、「ウエハ基板」、および、「部分的に加工された集積回路」という用語は、交換可能に用いられている。当業者であ

10

20

30

40

50

れば、「部分的に加工された集積回路」という用語は、集積回路加工の多くの段階の内のいずれかの途中のシリコンウエハを指しうることがわかる。半導体デバイス産業で用いられるウエハまたは基板は、通例、200mm、または、300mm、または、450mmの直径を有する。さらに、「電解液」、「メッキ浴」、「浴」、および、「メッキ溶液」という用語は、交換可能に用いられる。以下の詳細な説明では、本発明がウエハに実施されることを仮定している。ただし、本発明は、それに限定されない。ワークピースは、様々な形状、サイズ、および、材料を有してよい。半導体ウエハに加えて、本発明を利用するその他のワークピースは、プリント回路基板など、様々な物品を含む。

【0043】

以下の説明では、提示した実施形態の完全な理解を促すために、数多くの具体的な詳細事項が示されている。開示された実施形態は、これらの具体的な詳細事項の一部またはすべてがなくとも実施可能である。また、開示した実施形態が不必要に不明瞭となることを避けるため、周知の処理動作の詳細な説明は省略した。開示した実施形態は、具体的な実施形態に関連して説明されているが、開示した実施形態を限定する意図はないことを理解されたい。

【0044】

本明細書の説明のほとんどでは、銅メッキ電極および銅含有メッキ溶液の利用に焦点を当てているが、実施形態はそれらに限定されず、開示された技術は、ニッケル、スズ、様々な合金など、多様なメッキ金属に利用できることを理解されたい。さらに、説明では、TSVフィーチャの充填に焦点を当てているが、これらの技術は、様々な凹部フィーチャの充填を予測するために用いられてもよい。

【0045】

抑制剤、促進剤、および、平滑剤などのメッキ添加剤が、しばしば、好ましい充填メカニズムおよび結果を促すために電気メッキ処理で用いられる。

【0046】

抑制剤

作用の理論にも機序にも縛られることは望まないが、抑制剤（単独またはその他の浴添加剤との組み合わせのいずれか）は、特に、表面化学吸着ハロゲン化物（例えば、塩化物または臭化物）と組み合わせて存在する場合に、基板—電解液界面での電圧降下の著しい増大につながる表面運動分極化合物（*surface-kinetic polarizing compounds*）であると考えられている。ハロゲン化物は、抑制剤分子とウエハ表面との間で化学吸着ブリッジとして機能しうる。抑制剤は、（1）抑制剤がない領域に比べて抑制剤が存在する領域で基板表面の局所的分極を増大させると共に、（2）全体的に基板表面の分極を増大させる。分極（局所のおよび／または全体的）の増大は、抵抗率／インピーダンスの増大に対応し、ひいては、特定の印加電位でのメッキが遅くなることに対応する。

【0047】

抑制剤は、堆積膜に著しく組み込まれることはないが、時間が経つと浴内で電気分解または化学分解によってゆっくりと分解しうると考えられている。抑制剤は、しばしば、比較的大きな分子であり、多くの例では、重合体の性質を持っている（例えば、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなど）。抑制剤のその他の例は、S含有官能基および／またはN含有官能基を持つポリエチレンおよびポリプロピレンオキシド、ポリエチレンオキシドおよびポリプロピレンオキシドのブロック重合体などを含む。抑制剤は、直鎖構造または分枝構造またはその両方を有しうる。様々な分子量の抑制剤分子が、市販の抑制剤溶液中に共存するのが一般的である。部分的には抑制剤のサイズが大きいことにより、これらの化合物の凹部フィーチャ内への分散は、他の浴成分に比べて遅い可能性がある。

【0048】

促進剤

作用の理論にも機序にも縛られることは望まないが、促進剤（単独またはその他の浴添

10

20

30

40

50

加剤との組み合わせのいずれか)は、抑制剤の存在に関連する分極効果を局所的に低減する傾向があり、それにより、電着速度を局所的に増大させると考えられている。分極低減の効果は、吸着された促進剤の濃度が最も高い領域で最も顕著である(すなわち、分極は、吸着された促進剤の局所的な表面濃度の関数として低減される)。促進剤の例は、以下を含むが、これらに限定されない:ジメルカプトプロパンスルホン酸、ジメルカプトエタンスルホン酸、メルカプトプロパンスルホン酸、メルカプトエタンスルホン酸、ビス-(3-スルホプロピル)ジスルフィド(SPS)、および、それらの誘導体。促進剤は、基板表面に強く吸着され、一般に、メッキ反応の結果として側方に表面上を動かなくなるが、通例は、著しく膜内に組み込まれることがない。したがって、促進剤は、金属が堆積されると、表面上に残る。凹部が充填されると、局所的な促進剤の濃度が、凹部内の表面で高くなる。促進剤は、抑制剤と比べて、小さい分子であり、凹部フィーチャ内に速く拡散する傾向がある。

10

【0049】

平滑剤

作用の理論にも機序にも縛られることは望まないが、平滑剤(単独またはその他の浴添加剤との組み合わせのいずれか)は、抑制剤として作用して、一部の例では、特に、処理中のウェハのフィールド領域など基板の露出部分およびフィーチャの側壁で、促進剤に関連する脱分極効果を和らげると考えられている。平滑剤は、基板の分極/表面抵抗を局所的に高めることにより、平滑剤が存在する領域の局所的な電着反応を遅くしうる。平滑剤の局所的な濃度は、物質移行によって或る程度決定される。したがって、平滑剤は、基本的に、表面から突出した形状を有する表面構造に作用する。この作用は、電着層の表面を「滑らかにする」。多くの場合、平滑剤は、拡散律速速度またはその付近の速度で基板表面で反応すなわち消費されるため、しばしば、平滑剤の連続的な供給が、経時的に均一なメッキ条件を維持するのに有益であると考えられる。

20

【0050】

平滑剤化合物は、一般に、それらの電気化学的機能および影響に基づいて平滑剤として分類されており、特定の化学構造または組成を有する必要はない。ただし、平滑剤は、しばしば、1または複数の窒素、アミン、イミド、または、イミダゾールを含んでおり、硫黄官能基も含みうる。特定の平滑剤は、1または複数の五員環および六員環および/または共役有機化合物誘導体を含む。窒素基が、環状構造の一部を形成しうる。アミン含有平滑剤において、アミンは、第一級、第二級、または、第三級アルキルアミンであってよい。さらに、アミンは、アリルアミンまたは複素環アミンであってよい。アミンの例としては、以下が挙げられるが、これらに限定されない:ジアルキルアミン、トリアルキルアミン、アリルアルキルアミン、トリアゾール、イミダゾール、トリアゾール、テトラゾール、ベンズイミダゾール、ベンゾトリアゾール、ピペリジン、モルホリン、ピペラジン、ピリジン、オキサゾール、ベンゾオキサゾール、ピリミジン、キノリン、および、イソキノリン。イミダゾールおよびピリジンは、特に有用でありうる。平滑剤のその他の例は、ヤヌスグリーンBおよびプルシアンブルーを含む。平滑剤化合物は、エトキシド基も含みうる。例えば、平滑剤は、ポリエチレングリコールまたはポリエチレンオキシドに見られるのと同様の一般的な骨格と、鎖上に機能的に挿入されたアミンの断片(例えば、ヤヌスグリーンB)とを備えてよい。エポキシドの例は、以下を含むがこれらに限定されない:エピハロヒドリン(エピクロロヒドリンおよびエピプロモヒドリンなど)ならびにポリエポキシド化合物。エーテル含有結合によって結合された2以上のエポキシド部分を有するポリエポキシド化合物が、特に有用でありうる。重合体の平滑剤化合物もあるが、そうでないものもある。重合体平滑剤化合物の例は、以下を含むがこれらに限定されない:ポリエチレンイミン、ポリアミドアミン、および、様々な酸素エポキシドまたは硫化物とアミンの反応生成物。非重合体平滑剤の一例は、6-メルカプトヘキサンである。平滑剤の他の例は、ポリビニルピロリドン(PVP)である。

30

40

【0051】

ボトムアップ充填

50

ボトムアップ充填メカニズムでは、メッキ面上の凹部フィーチャが、フィーチャの底部から上部へ、かつ、フィーチャの側壁から中心へと内側に向かって、金属でメッキされる傾向がある。均一な充填を達成すると共に、フィーチャ内へのボイドの組み込みを避けるために、フィーチャ内およびフィールド領域での析出速度を制御することが重要である。上述した3つのタイプの添加剤は、ボトムアップ充填を達成するのに有益であり、各々、基板表面での分極を選択的に増大または減少させるよう機能する。

【0052】

基板が電解液に浸漬された後、抑制剤は、特に、フィールド領域など露出領域において、基板の表面上に吸着する。初期のメッキ段階には、凹部フィーチャの上部と底部との間で抑制剤濃度に実質的な差がある。この差は、抑制剤分子の比較的大きいサイズおよびそれに対応する遅い移動特性によるものである。この同じ初期のメッキ時間において、促進剤は、フィーチャの底壁および側壁を含むメッキ面全体に実質的に均一な低濃度で蓄積すると考えられる。促進剤は、抑制剤よりも迅速にフィーチャ内に拡散するので、フィーチャ内（特にフィーチャ底部）での促進剤：抑制剤の初期の比は、比較的高い。フィーチャ内での比較的高い初期の促進剤：抑制剤比は、フィーチャの底部から上方へ、および、側壁から内側への迅速なメッキを促進する。一方、フィールド領域での初期のメッキ速度は、促進剤：抑制剤の比が低いために、比較的低い。したがって、初期のメッキ段階には、メッキは、フィーチャ内では比較的速度く、フィールド領域では比較的速度く起る。

【0053】

メッキが続くと、フィーチャは金属で満たされ、フィーチャ内の表面積が減少する。表面積が減少すると共に促進剤が表面上に実質的に残ることにより、フィーチャ内の促進剤の局所的な表面濃度は、メッキが継続するにつれて増大する。このフィーチャ内の促進剤濃度の増大は、ボトムアップ充填にとって有益な異なるメッキ速度を維持するのに役立つ。

【0054】

メッキの後期段階では、特に余剰な堆積物として、促進剤が、特定の領域（例えば、充填されたフィーチャの上方）に不必要に蓄積することで、局所的に所望よりも速くメッキが進む。平滑剤が、この効果を抑えるために利用されうる。平滑剤の表面濃度は、表面の露出領域（すなわち、凹部フィーチャ内ではない領域）で、対流が最大の場所において最大になる。平滑剤は、促進剤と置き換わって、局所的な分極を増大させ、堆積物上の他の位置よりも速い速度でメッキが起る表面の領域での局所的なメッキ速度を低減すると考えられている。換言すると、平滑剤は、少なくとも部分的に、表面の露出領域（特に突出した構造）での促進化合物の影響を低減または排除する傾向がある。平滑剤がなければ、フィーチャが、過充填されてバンプを形成する傾向ありうる。したがって、ボトムアップ充填メッキの後期段階において、平滑剤は、比較的平坦な堆積物を生成するのに有益である。

【0055】

抑制剤、促進剤、および、平滑剤を組み合わせて利用することにより、底部から上部および側壁から内向きにボイドなしにフィーチャを充填すると共に、比較的平坦な堆積面を生成することが可能になる。添加化合物の正確な正体／組成は、通例、添加剤供給業者によって企業秘密として保持されているため、これらの化合物の正確な性質についての情報は、公には入手できない。

【0056】

添加剤濃度はメッキ中に変化するので、特定のメッキ浴によって良好なボトムアップ充填結果を生み出すことができるように、或る種の監視システムを設置することが有益である。そうでなければ、浴の組成が経時的に変動するので、浴は、低水準の充填（例えば、不完全な充填）を生み出し始め、価値のある高価な基板の損失につながりうる。

【0057】

開示された技術の1つの利点は、各添加剤／分解産物の濃度を個々に決定する必要なく、特定の浴がフィーチャを充填する能力の全体的な評価を可能にすることである。これは

、浴の欠陥が未知／未認識の物質の存在によって引き起こされている場合、特に有益である。従来の方法は、特定の個々の種の濃度を評価することを意図しているの、問題を引き起こしている未認識の物質の存在が検出されない（未認識の物質を特に探索する試験がないため）。したがって、開示された技術は、試験手順を単純化し、浴が成功するか否かをより正確に判定する。

【0058】

この正確な判定は、高品質の製品を生産することと貴重な基板の損失を防ぐことの両方に有益である。充填されたフィーチャへのボイドの形成など、いくつかのタイプの充填の欠陥は、（例えば、SEM/FIB、X線、超音波、干渉顕微鏡法などの試験を実施して、基板上のフィーチャ内部を観察することにより）基板を破壊することなしに検出することができない。そのため、これらの欠陥は、検出されないことがあり、ボイドを含むフィーチャが、不良デバイスにつながりうる。開示された技術は、浴が不良である／ボイドを形成する可能性のある場合にオペレータに警告するため、基板処理に用いる前に、浴を調整または変更するための改善措置を取ることができる。このように、高品質の製品の生産を保証することができる。さらに、生産の過程で凹部フィーチャが充填される時点で、基板は、通例、実質的な量の処理をすでに受けており、非常に貴重／高価である。基板処理に浴を用いる前に低水準の浴条件をオペレータに警告することにより、不完全な充填またはその他の失敗をした充填による貴重な基板の損失を避けることができ、大幅なコスト削減につながる。

10

【0059】

本明細書で用いられているように、ボトムアップ充填処理は、フィーチャが妥当な処理の時間枠（例えば、約1時間）内で完全に充填されると共に、ボイドがない場合に、成功したと見なされる。

20

【0060】

方法

本明細書の特定の実施形態は、一連の2以上の関連実験を用いて、特定の電気メッキ浴溶液が、許容可能なボトムアップ充填結果を生み出すことができるか否かを判定する方法に関し、ここで、実験の総合結果は、現在のメッキ浴（所望の添加剤および無機電解液成分と、望ましくないまたは未知の分解産物または不純物とを、様々な濃度で含む）が、成功したフィーチャ形成処理に関連する各種の必要な処理条件、例えば、これらに限定しないが、十分なフィールド抑制、ボトムアップ充填開始、ボトムアップ充填速度、および、最終充填停止（促進の低減およびフィーチャの突出サイズ（bump out size）の抑制）など、を満たす見込みがあるか否かを示す。例えば、実験の総合結果は、試験浴が対象フィーチャのボトムアップ充填に成功する可能性があるのか失敗する可能性があるのかを示しうる。第1の実施形態では、第1の実験が電流制御実験であり、第2の実験が電位制御実験である。第2の実施形態では、第1および第2の実験の両方が、電流制御実験である。

30

【0061】

各実施形態において、第1の実験は、化学的条件および処理条件（例えば、表面濃度および溶液濃度、流量、電解、および、イオン束／電流）と、凹部のない基板のウエハ界面領域（例えば、基板の平坦なフィールド領域）付近で経験される電圧応答とを、分析される溶液中の銅メッキ電極を用いてシミュレートする。第2の実験は、各々の場合において、電気メッキ中に基板のTSVフィーチャに存在する条件（例えば、化学状態、分極化、および、電流）を、分析される溶液中の実質的に完全に促進された銅メッキ電極を用いて、シミュレートするよう設計される。

40

【0062】

第2の実験が電位制御実験である実施形態において、電気メッキ中に印加される電位（静的か動的に関わらない）は、第1の実験の電位トレース出力（すなわち、経時的にセル内で経験された電位）から導出されてよい。第2の実験が電流制御実験である実施形態において、電気メッキ中に印加される電流密度（静的か動的に関わらない）は、許容可

50

能な時間枠内（通例、約 1 時間以下、具体的な例としては、 $6 \times 60 \mu\text{m}$ または $3 \times 60 \mu\text{m}$ の構造については約 5 ～ 40 分間、および、 $10 \times 100 \mu\text{m}$ の構造については約 10 ～ 60 分間）でフィーチャを完全に充填するのに必要な電流に基づいて選択されてよい。

【0063】

第 2 の実験において、メッキされる電極表面は、電気メッキの前に実質的に完全に促進される。実質的に完全に促進された表面は、高濃度の促進剤リッチな溶液に電極を接触させる工程を含む前処理によって生み出されうる。完全に促進された表面は、促進剤溶液との長期的な接触であろうと、高濃度の促進剤との接触であろうと、促進剤へのさらなる暴露によって、さらに促進されえない表面である。実質的に完全に促進された表面は、基板の凹部フィーチャの表面と実質的に同様に機能する促進剤濃度を有する表面である。いくつかの実施形態において、実質的に完全に促進された表面は、完全に促進された表面に必要な濃度の少なくとも約 80 %（例えば、少なくとも約 90 %）のレベルで吸着された促進剤を有する。

10

【0064】

一部の例では、促進剤リッチな溶液（促進剤溶液または促進溶液とも呼ばれる）は、促進溶液容器に保持される。促進溶液容器は、測定装置の近くにあってもよいし、基板上に材料を電気メッキするための電気メッキ装置に配置されてもよい。例えば、促進溶液は、基板への電気メッキに用いる電解質を定期的に供給するのに用いられる添加剤容器から送られてよい。

20

【0065】

実質的に完全に促進された表面を記述する別の方法は、表面の促進率（ f ）であり、これは、（電気メッキのための脱分極に関連する）促進された析出の相対量の測定値である。促進率は、通例、約 0 ～ 1 の間であり、促進の程度の相対的な測定値である。特に、促進率の値「0」は、促進剤を全く持たない表面（最も遅い析出）に対応し、促進率の値「1」は、促進剤で完全に飽和した表面（最も速い析出）に対応し、後者では、（より高濃度の促進剤溶液またはより長い暴露時間によって）促進剤へのさらなる暴露を行っても、析出は速くならない。促進率は、多くのパラメータの関数でありうるが、この議論については、表面上の促進剤の量（表面濃度または促進剤への暴露期間）に関連する。電極は平坦でフィーチャがないので、表面濃度は、かなり均一になるはずである。促進率は、以下の関係によって特定のセットの動作条件について測定できる：

30

$$f = (I_{acc} - I) / (I_{acc} - I_{sup})$$

【0066】

ここで、

f = 表面の促進率、

I_{acc} = 飽和表面濃度の促進剤が吸着された状態での金属析出電流密度（または析出速度）、

I_{sup} = 促進剤が吸着されていないことを除いて正確に同じ条件下で析出された表面上の電流密度（または析出速度）、

I = 評価対象の表面上の電流密度（または析出速度）、である。

40

【0067】

特定の実施形態において、表面が実質的に完全に促進された場合の表面の促進率は、少なくとも約 0.8、または、少なくとも約 0.9、または、少なくとも約 0.95 である。

【0068】

実験は、例えば、ニュージャージー州トトワの ECI Technology 社から入手可能な QLC シリーズの自動化学監視システム、または、ドイツ、プリーツハウゼンの Ancosys 社が供給するアンコライザ（ancolyzer）システムなど、主に電解液を分析するために用いられる電気化学セルで行われてよい。実験は、例えば、TSV 充填など、主に他の処理のために用いられる電気メッキ装置の電気化学セルで行われても

50

よい。ただし、実験の時間枠が比較的長く（例えば、1時間以上）、メッキチャンバの修正（例えば、参照電極の追加）が必要であることから、一般には、主に分析に用いられる別個のセルで試験を実行することが好ましい。別個のセルを用いる場合、試験対象の溶液サンプルが、実験中に電解液として機能するように、セルに導入されることが好ましい。分析は、主要な電気メッキセルで電気メッキを行いつつ実行できる。適切な電気化学測定ツールについては、図2Aおよび図2Bを参照して後述し、測定ツールに組み込んだマルチステーション処理ツールについては、図3および図4を参照して後述する。2つの実験の結果を組み合わせることで、特定の浴が、許容可能なボトムアップ充填結果を生み出すか否かに関して正確な予測を行うことができる。これらの実験および予測は、浴充填可否品質試験（BFPP試験）と呼ぶことができる。

10

【0069】

開示された技術は、TSV充填の背景で特に有用であるが、それに限定されない。技術は、様々なメッキ浴が様々なタイプの凹部フィーチャを充填する能力を評価するよう応用されうる。一部の例では、評価される浴が、約1ミクロンより大きい幅の凹部フィーチャを充填するために用いられる。凹部フィーチャは、約20ミクロン幅未満であってもよい。これらの例またはその他の例において、凹部フィーチャは、約5:1より大きいアスペクト比を有する。凹部フィーチャは、約50:1未満のアスペクト比を有してもよい。開示された技術がTSV充填に特に有用である別の理由は、このタイプの処理が、比較的長い時間枠（例えば、約10分超または約30分超）にわたって実行されることである。特定の浴成分が、これらの長い時間枠に分解して、一般に短い時間枠の背景（例えば、ダマシン充填）では生じない特有の形態の充填の失敗を引き起こす。開示された技術は、これらの長時間枠の影響を検出するために用いられてよい。

20

【0070】

第1の実験

上述のように、第1の実験は、基板のフィールド付近で経験される条件をシミュレートするために実行される電流制御実験である。第1の実験は、定電流モードまたは動電流（galvanodynamic）モードで実行されてよい。特に、この実験だけで、既知の良好な浴からのフィールド抑制値（フィールド過電圧）と、現在の未知状態の浴のフィールド抑制とを比較することが可能になる。また、未知の浴におけるターゲット電流波形（経時的な電流）処理に対する印加電位応答の値を確立し、後続の実験に適用されて、より関連のある情報を明らかにすることができる（後に詳述する）。さらに、この実験は、フィールド抑制がフィーチャ充填処理の時間領域全体を通して十分および／または安定したレベルに維持されていることを証明するために用いることができる（例えば、フィールドが抑制され始めたが、その後に抑制を失った場合、充填処理は、ゆっくりと始まり動作の終わりに停止しうる）。

30

【0071】

図1は、本明細書の様々な実施形態に従った方法を実行するためのフローチャートを提供しており、第1および第2の実験の両方に関する詳細を示す。処理100は、ブロック101で始まり、事前メッキされた電極（例えば、銅で事前メッキされた回転ディスク電極（RDE）、ただし、他の電極および他のメッキ材料が用いられてもよい）が、電気化学セル内の試験溶液に浸漬される。RDEは、通例、プラチナ製であり、添加剤を含まない電解液（すなわち、不純な銅堆積物を引き起こす種も、銅析出過程のための電荷移動を修正する表面吸着種を残すことによって電極表面の活性／分極を改変／抑制する種も実質的に含まない電解液、例えば、平滑剤を含まない電解液）内で事前メッキされることが好ましい。いくつかの実施形態において、電極の事前メッキのための溶液は、基本浴（VMS: virgin makeup solution）である。

40

【0072】

様々な例において、RDEは、通例、実質的に純銅でメッキされる。しかしながら、対象となるメッキ溶液が銅以外の金属をメッキするために用いられる場合、RDEは、この他の金属でメッキされてよい。いずれの場合でも、金属メッキは、電極表面の活性／分極

50

を改変する種を実質的に含まないことが好ましい。事前メッキの厚さは、約 $250 \text{ \AA}$ より厚くてよく、約 $2 \text{ \mu m}$ 未満であってもよい。試験溶液は、評価される電気メッキ溶液である（すなわち、ボトムアップ充填の特性／能力が未知である溶液）。

【0073】

様々な実施形態において、電気化学セルは、全部で3つの電極を有する。第1の電極は、銅メッキRDEであり、カソード／作用電極として機能する。作用電極は、電気化学応答（例えば、電位または電流）が測定されるため、ポテンショスタットに結合されている。第2の電極は、対電極（例えば、不溶性アノードまたは銅電極などの金属電極）であり、銅メッキRDEから分離されうる。一実施形態において、対電極は、膜（例えば、カチオン膜、アニオン膜、または、微多孔膜）によってRDEから分離される。膜の利用は、例えば、有機メッキ添加剤の酸化など、酸化によってアノードで生成される副生成物の形成および干渉を防ぐのに役立つ。これらの副生成物は、作用電極の活性およびデータ信号に干渉しうる。

10

【0074】

別の実施形態において、対電極は、第1の容器内に収容され、RDEおよび試験溶液は、第2の容器内に収容されており、2つのコンテナは塩橋を介して接続されている。第3の実施形態において、対電極は、試験溶液に浸漬されており、RDEから分離されていない。対電極が試験溶液から分離される場合、対電極が浸漬される溶液は、作用電極にさらされる試験溶液と同じ、同様、または、異なる溶液であってもよい。第3の電極は、参照電極であり、作用電極の電位と比較するために参照電位を提供する。参照電極は、各実験で信頼できるデータセットを正確に収集するために用いられる。適切な参照電極は、従来から利用されている電極のいずれであってもよく、例えば、 Hg/HgSO_4 または Ag/AgCl を含むが、これらに限定されない。

20

【0075】

ブロック103で、第1の制御電流／電流密度が、電極に印加される。第1の実験は、試験溶液が利用されているメッキ処理の代表的な条件下で実行されてよい。これらの代表的な条件は、波形または開口補正された波形（時間の関数としての電流密度であり、定電流であっても動電流であってもよい）、温度、RDEの回転速度、脱酸素／脱気手順などを含む。例えば、ウエハ基板上の凹部フィーチャを充填するための処理が、一定の印加電流密度（例えば、約 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ）で実行される場合、第1の電流制御実験も、 $2 \text{ mA}/\text{cm}^2$ の一定の印加電流密度で実行されてよい。同様に、基板上の凹部フィーチャを充填するための処理が、動的な電流制御波形（例えば、ステップ、ランプ、パルス、定電流期間、または、これらの要素の組み合わせ）で実行される場合、第1の電流制御実験は、実質的に同一の動的な波形で実行されてよい。

30

【0076】

目標は、ウエハのフィールド領域に印加された電流密度を代表する適切な第1の制御電流を用いることである。電流密度は、特にピアメッキ領域の量が十分に少ない処理については、完全なウエハメッキ処理の電流密度と等しいか、または、ほぼ等しくてよい。例えば、フィーチャの充填に用いられる推定電荷が全電荷に比べて少ない（例えば、約20%未満）場合、補正しなくてよく、ウエハ全体の処理に用いられる電流密度波形（経時的な電流密度）が、この第1の実験で用いられてよい。この電流密度波形は、フィールド電流密度が印加電流密度とほぼ等しいため、適切でありうる。

40

【0077】

一方、フィーチャ内の電荷の量が供給された全電荷の約20%よりも多い場合、実質的な量の電流が、フィーチャの充填に使われており（すなわち、フィールド電流密度が、印加電流密度よりも顕著に小さく）、補正された電流密度波形が、この実験には適切でありうる。例えば、許容可能にメッキされることがわかっているウエハ上のメッキ金属フィールド厚に基づいて、ウエハ全体の波形に対する適切なフィールド電流密度の補正係数を推定できる。例えば、フィールド電流密度の補正係数は、フィールド領域で所望の厚さまで金属をメッキするのに必要な電荷の量と、電気メッキ中に供給される電荷の総量とを比較

50

することによって算出されてよい。あるいは、フィールド電流密度の補正係数は、ビア（または、その他の凹部構造）内にメッキされた金属の量に基づいて推定できる。この例において、補正係数は、すべてのビア全体を充填するために必要な電荷の量と、析出過程に通過した全電荷とを比較することによって算出されてよい。

【0078】

フィールド電流密度の補正係数は、電気メッキ中に供給された全電荷の内、（例えば、フィーチャに金属を析出させるために用いられる電荷ではなく）フィールド領域に金属を析出させるために用いられる電荷の割合を表す。フィールド電流密度の補正係数は、第1の実験中に印加するのに適切な電流密度を算出するために用いられてよい。一例では、関連する完全ウエハ電気メッキ処理中に供給される全電荷の約40%が、フィーチャに金属を析出させるために用いられ、全電荷の約60%が、フィールド領域に析出させるために用いられる。この例におけるフィールド電流密度の補正係数は、約0.6である。したがって、第1の実験中に印加される電流密度は、完全ウエハ処理中に印加される電流密度の約0.6倍であってよい。この分析は、定電流波形および動電流波形の両方に適用される。例えば、動電流波形がウエハ全体のメッキに用いられる場合、同様の動電流波形（印加電流の大きさのみが異なる）が、第1の実験で用いられてよい。

10

【0079】

いくつかの例において、第1の実験中に用いられる条件は、基板への電気メッキ中に用いられる条件とは異なっている。実際のメッキ条件と異なっている1つの理由は、より短い時間枠で実験を実行することである。例えば、RDEの回転速度および／または電解液の温度が、基板へのメッキ中よりも第1の電流制御実験中に高くてもよい。これらの変更により、電解液が到達する最終的な電位をより迅速に決定できるようになる。当業者であれば、メッキ条件に適切に適合する条件を選択できるため、これらの条件については、詳述しない。

20

【0080】

当業者であれば、電流および電流密度が密接に関係しているとわかる。電流密度は、単に、電極に供給される電流を電極の表面積当たりで計ったものである。したがって、制御電流の印加は制御電流密度の印加と等価であり、電流トレース出力の測定は電流密度トレース出力の測定と等価である。

【0081】

ブロック105で、システムの電位トレース出力（電位対第1の印加電流制御波形への時間応答）が測定および記録される。この実験で得られた電位トレース出力は、特定の実施例において、第2の実験を実行する際の印加電位を決定するために用いられてよい。いくつかの実施形態において、第1の実験の電位トレース出力は、浴が許容可能な充填を生み出すか否かを判定するための最終的な技術で直接用いられる。図1に示す残りの動作については、次のセクションで説明する。

30

【0082】

第2の実験

第2の実験は、メッキ基板のフィーチャ（例えば、充填されるTSVフィーチャの底部）に存在する条件をシミュレートするために設計された電位制御または電流制御手順であってよい。換言すると、この実験は、「フィーチャ充填シミュレーション」とであるとみなされうる。特に、この実験の1つの目的は、対象となる浴が、処理に割り当てられた目標時間内に充填処理を完了させるのに十分な速さのフィーチャ内析出速度をサポートできるか否かを予測することである。フィーチャ内の表面が、高促進表面としてシミュレートされる。いくつかの実施形態では、第1の実験で確立された電位での高促進表面の析出速度が、最大析出速度、および、相対的なフィールド対フィーチャの充填速度（すなわち、コントラスト）の指標となる。したがって、実験で観察された析出速度、および、フィールド対フィーチャの充填速度のコントラストを、以前に確立された基準と比較して、浴に関連する問題および充填失敗の可能性を示唆することができる。基準は、後に詳述するように、良好および不良の充填結果を生み出すことがわかっている浴の実験的試験に基づいて

40

50

確立されてよい。

【0083】

第2の実験は、第1の実験で用いたのと同じ電極に対して実行されてもよいし、異なる電極に対して実行されてもよい。同じ電極を用いる場合、利用前に十分に洗浄して、銅（または、その他の金属）メッキを除去することが好ましい。一実施形態において、洗浄処理は、電気化学陽極酸化を含む。この例では、陽電位またはアノード電流が、電極表面にメッキされた金属を溶解するために、電極に印加される。別の実施形態において、洗浄処理は、銅（または、その他の金属）エッチャントで表面をエッチングする工程を含む（例えば、過酸化水素／硫酸、過硫酸アンモニウム、塩化鉄、または、濃硝酸（＞15%）の溶液）。金属が電極の表面から除去された後、第2の実験のために金属で事前メッキされる前に完全にリンスされる。簡単のために、残りの説明では、銅をメッキするためのメッキ溶液が利用され、したがって、RDEが銅でメッキされる実施形態に焦点を当てる。ただし、当業者であれば、様々な電気メッキ溶液／金属の内のいずれを用いてもよいことがわかる。

【0084】

図1に戻ると、ブロック107で、清浄な銅メッキRDEが、表面を促進剤で実質的に完全に飽和させるために、化学吸着する促進剤リッチな溶液と接触させることによる化学的または電気化学的方法で前処理される。ボトムアップ充填のセクションで上述したように、促進剤は、フィーチャが充填される時に、フィーチャ内（特にフィーチャの表面上）に蓄積するので、この飽和は、充填されているTSVフィーチャに存在する表面条件を厳密に近似する。RDEの前処理に用いられる溶液は、（試験溶液と比較すると）高濃度の比較的強い促進剤を含むことが好ましい。電極の表面を飽和させるための前処理については、以下の米国特許文書でさらなる議論および説明がなされている：2012年12月11日出願の米国特許出願第13／711, 254号「MONITORING LEVELER CONCENTRATIONS IN ELECTROPLATING SOLUTIONS」；2005年10月5日出願の米国仮特許出願第60／724, 209号「SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL」；2004年4月13日出願の米国特許第7, 405, 163号「SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES」；2003年12月17日出願の米国特許第7, 449, 098号「METHOD FOR PLANAR ELECTROPLATING」；2004年9月21日出願の米国特許第7, 449, 099号「SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES」；2005年2月23日出願の米国特許第7, 531, 079号「METHOD AND APPARATUS FOR UNIFORM ELECTROPOLISHING OF DAMASCENE IC STRUCTURES BY SELECTIVE AGITATION」；2008年11月7日出願の米国特許第7, 560, 016号「SELECTIVELY ACCELERATED PLATING OF METAL FEATURES」；2006年10月5日出願の米国特許第7, 799, 200号「SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL」；2010年8月20日出願の米国特許第8, 268, 154号「SELECTIVE ELECTROCHEMICAL ACCELERATOR REMOVAL」、各々、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。

【0085】

一部の例において、前処理は、促進剤で表面を実質的に完全に飽和させるのに十分な期間、吸着物を含まない事前メッキされたRDEを促進剤リッチな溶液（例えば、メルカプトプロパンスルホン酸（MPS）および／またはジメルカプトプロパンスルホン酸（SPS）の溶液など、促進するチオール種を有する溶液（促進溶液または促進剤溶液とも呼ぶ））と接触させる工程を含む。電極の事前メッキが、その後の促進に干渉しうる種を含まない溶液（例えば、平滑剤を含まない溶液）中で、上述のように行われてよい。事前メッ

10

20

30

40

50

キされた電極を促進剤リッチな溶液に接触させることは、電極表面の化学的活性化を伴う。特定の実施形態において、電極表面を化学的に促進するための促進溶液は、M P Sを含む。促進溶液は、銅表面の電気化学活性化を妨げうる種（例えば、平滑剤）を含まない溶液であってよい。接触は、例えば、浸漬、噴霧などによって行われてよい。

【0086】

他の例において、事前メッキおよび前処理は、R D Eが促進剤リッチな溶液内で銅で事前メッキされる単一の工程に統合される。この例において、電極表面は、電気化学的処理で活性化される。これらの実施形態において、電極表面の活性化は、S P Sの同時的電気化学還元および銅の析出によって達成される。一例において、促進剤で表面を電気化学的に活性化するために用いられる促進溶液は、S P S、銅イオン、酸、および、任意選択的に抑制剤を含む。M P Sが、S P Sの代わりに（または、それに加えて）用いられてもよい。促進溶液は、銅表面の電気化学活性化を妨げうる種を全く含まない溶液であってよい。例えば、促進溶液は、上述したように、平滑剤を含まなくてよい。促進溶液は、いくつかの実施形態において、任意選択的に抑制添加剤を含んでもよい。他の例において、促進溶液は、促進剤以外の任意の有機添加剤を実質的に含まなくてもよい。

10

【0087】

いくつかの実施形態において、促進剤リッチな溶液は、試験溶液の少なくとも約10倍、少なくとも約50倍、または、少なくとも約100倍の促進剤濃度を有する。

【0088】

吸着物を含まない銅事前メッキ電極は、例えば、無機物またはアルキル酸（例えば、硫酸、メタンスルホン酸）、低濃度の塩化物イオン（例えば、約50 ppm）、および／または、P E O／P E G類の抑制剤分子など、銅と非化学的に結合し特に吸着している任意のセットの無機物を含む銅電解液内でプラチナ電極をメッキすることによって準備されてよい。P E O／P E G抑制剤分子は、電極上に永久的に吸着することがなく、電解液中に存在しても、メッキされた銅または銅界面の電気化学的活性を改変しないので、結果に干渉しない。

20

【0089】

実質的に完全な表面の活性化／飽和を達成するための期間は、前処理溶液中の促進剤の濃度、存在する対流条件、温度、電位など、いくつかの要因に依存する。一般に、より長い時間枠を利用すると、完全または実質的に完全な表面の飽和／活性化を確実にする助けになる。表面を完全に活性化するために必要な時間を決定するために、別個の標準化試験が実行されてよい。一例において、標準化試験は、さらなる暴露をしても溶液（例えば、銅、酸、塩素、および、P E G／P E O類の抑制剤を含む溶液）中で電極の脱分極のさらなる減少を引き起こさなくなる時間を決定するために、様々な期間にわたって電極を適切な促進剤リッチな溶液に暴露する工程を含む。特定の例において、事前メッキされたR D Eは、少なくとも約20℃の温度で、少なくとも約0.01 mol/Lの濃度を有するS P SまたはM P Sの溶液に、メッキされたR D Eを暴露させて、少なくとも約15秒の期間、少なくとも約100 RPMの速度で回転させることによって完全に活性化される。完全な促進（完全な活性化とも呼ぶ）は、より高い／低い促進剤濃度、より高い／低い温度、および／または、より高い／低い対流条件などを用いて、より短いまたは長い時間枠で達成されうる。促進剤の選択も、表面の活性化に必要な時間枠に影響しうる。例えば、M P Sは、S P Sよりもいくぶん速く表面を活性化しうる。ただし、飽和した活性化条件で達成される脱分極は、これら2つの例の間で基本的に同一であると示されている。

30

40

【0090】

いくつかの実施形態において、前処理溶液は、銅表面に結合して銅表面への促進剤化合物の吸着を妨げる強力な化学吸着表面活性種も電気化学的に活性化された化学吸着表面活性種も全く含まなくてよい。これは、促進剤で適切に飽和された表面を生み出す助けとなりうる。様々な実施形態において前処理溶液から除外できる物質の1グループは、平滑剤として知られる種類の物質であり、上で詳述している。吸着して、実質的に飽和した表面濃度の促進剤吸着物の形成を妨げる材料、または、別の方法で、完全に促進剤によって活

50

性化された表面部比べて表面の分極を高める材料が、避けられうる。

【0091】

第1の実験に用いられる銅メッキRDEと同様に、事前メッキの厚さは、約250 Åより厚くてよく、約2 μm未満であってもよい。この前処理は、「活性化」処理と呼ばれてもよい。

【0092】

促進剤で表面を活性化した後、表面は、ブロック108において（例えば、水で）リンスされることが好ましい。このリンス手順は、強力な活性化作用を持つ前処理溶液の残留物を除去し、前処理溶液（および、その中の種）が試験溶液に移動するのを妨げる。RDEの表面に化学吸着された促進剤種は、リンス中および第2の実験中のいずれでも、メッキ／活性化されたRDE表面に実質的に付着したままである。

10

【0093】

次に、ブロック109で、飽和したRDEは、電気化学セルに内の試験溶液に浸漬される。第1および第2の実験で用いられる電気化学セルは、同じであっても異なってもよい。第1の実験で用いられる電気化学セルのように、第2の実験で用いられる電気化学セルは、およそ3つの電極（作用RDE電極、対電極、および、参照電極）を有してよく、電気化学セルに存在する電解液は試験溶液である。飽和したRDEは、例えば、膜または塩橋によって対電極から分離されてよい。

【0094】

次に、制御電位または制御電流が、飽和したRDEに印加されてよい。これらは、ブロック111aおよび111bとして記載した選択肢である。電位波形（経時的な電位）または電流密度波形（経時的な電流密度）が、基板上のフィーチャ内で経験されるメッキ条件（例えば、電流、電位）を近似するように設計されうる。ブロック111aで、定電位または動電位の電圧が、飽和したRDEに印加されてよい。印加電圧は、第1の実験の電圧出力に対応する。一実施形態において、第2の実験で印加される電圧は、第1の実験の電位トレース出力の最終期間中の静的な平均電位である。最終期間は、第1の実験の最後の約5～15分間でありうる。一実施例において、最終期間は、第1の実験の最後の約10分間である。別の実施形態において、第2の実験で印加される電圧は、第1の実験の電位トレース出力の最終期間に適合するように設計された動的な、線形的に進行された（linearly progressed）電位である。還元すると、第1の実験の電位トレース出力（特に、実験の最終期間中の出力）は、システムの電圧が後続期間中にわたってどうなる可能性があるのかを予測／推定するために用いられてよく、いくつかの実施形態において、第2の実験で印加される電圧は、第1の実験に基づいてなされた予測に一致する。この実施形態の続きでは、ブロック113aで、第2の実験の電流トレース出力が測定および記録される。

20

30

【0095】

ブロック111bに示すように第2の実験が電流制御実験である別の実施形態において、第2の実験中に印加される電流は、許容可能な時間枠（例えば、一部の例では約1時間未満であるが、別の時間枠も上述されている）内にフィーチャを完全に充填するのに必要な電流に基づいて選択されてよい。電流プロファイル／波形は、定電流または動電流であってよい。電流プロファイルが定電流である場合、印加電流は、フィーチャの寸法および経験的に決定された許容可能な充填時間に基づいて、選択／算出されてよい。電流プロファイルが動電流である場合、印加電流／電流密度は、電気メッキの最終期間中にフィーチャのメッキ前面で予測される電流密度に基づいて算出されてよい。電気メッキの最終期間は、フィーチャに応じて、電気メッキ処理の最後の5～10分間（例えば、最後の10分間）であってよい。この予測された電流密度対時間は、第2の実験中に動電流的に印加されてよい。いずれの場合でも、電流および電流密度の算出は、当業者に周知のように、ファラデーの法則の単純な適用に基づいている。

40

【0096】

この実施形態は、第2の実験の電位トレース出力が測定および記録されるブロック11

50

3 bに続く。この出力は、時に、第2の電位トレース出力とも呼ばれる。

【0097】

様々な実施形態において、電流トレース出力または第2の電位トレース出力は、浴が十分な充填結果を生み出すか否かを判定するための技術で用いられる。第2の実験は、電流／電位トレース出力の最終的な形状／傾向を観察するのに十分な期間にわたって行われる。一部の例では、第2の実験は、約5～15分の間の期間にわたって行われる。特定の例において、第2の実験は、約10分の期間にわたって行われる。RDEの温度および回転速度は、第1の実験と同じであってもよいし、例えば特定の物質移行効果を評価するために、異なってもよい。充填処理中に分解または吸着する傾向がある任意の種が、より迅速に分解または吸着するよう促すと共に、信号を増幅するために、（対象となる充填処理で用いられる条件と比べて）、第2の実験中に、より高い回転数および／またはより高い温度を用いることが有益でありうる。このように、浴評価方法は、他の方法で必要な期間よりも短い期間で実行されうる。第2の実験のための温度および回転速度の両方を変更することは可能でありうるが、電気化学応答を正確に解釈することは困難でありうる。したがって、いくつかの実施形態では、温度または回転速度のいずれかが、（通常の充填条件と比べて）第2の実験用に変更されるが、両方の変更されない。

10

【0098】

ブロック115では、以下のセクションで説明するように、第1および／または第2の実験からの結果を用いて、試験溶液が許容可能な充填結果を生み出すか否かを判定する。

【0099】

20

理想的には、メッキの際に、基板のフィールド領域は、メッキ処理の全期間にわたって高度に抑制される（結果として、ほとんど膜が成長せず、高度に分極した表面が生じる）。さらに、フィーチャ内部の領域は、理想的には高度に促進されることが好ましく、低い分極および高い充填率が達成され、電流供給は経時的にあまり迅速に減少しない。以下のセクションに開示された技術は、これらの概念を考慮する。

【0100】

成功のフィーチャ充填の後期段階中、フィーチャ内部での相対的な金属析出速度は、フィールド領域での析出速度よりもはるかに大きい（通例、10倍以上）。フィーチャがほぼ充填された時に、通例は、フィーチャ内部の相対析出速度を遅く、表面全体としての分極を高く、フィールドでの析出速度を速くすることが望ましい。この処理は、フィーチャ成長停止と呼ばれる。この停止は、過剰なフィーチャ突出オーバーシュート（feature bump out overshoot）の形成につながりうる過剰なフィーチャ充填／オーバーメッキを避けるために必要である。この過剰なフィーチャ突出が存在すると、上流の処理の際（例えば、過剰に高い突出の化学機械的研磨（CMP）中）に処理の困難および問題を生じうる。

30

【0101】

特定のモデルにも理論にもとらわれることは全く望まないが、多くの例において、新たなフィーチャ成長の「停止」は、平滑剤化合物の促進不活性化作用によって制御されると考えられている。平滑剤化合物の超低活性／濃度の監視については、Steven T. Mayerを発明者とする2012年12月11日出願の米国特許出願第13／711, 254号「MONITORING LEVELER CONCENTRATIONS IN ELECTROPLATING SOLUTIONS」で詳述されている。第13／711, 254号出願は、参照によってその全体が組み込まれる。対象となる浴における停止メカニズムの機能をよりよく理解するために、第13／711, 254号出願に記載されているように、追加または関連の実験が実行されてもよい。この実験は、特に、対象となる浴中の平滑剤の性能を特徴付けようとする。実験は、実質的に完全に促進されるまで電極を事前促進する工程と、対象の浴内で電極をメッキする工程と、電極の電気化学応答を記録する工程と、を備えてよい。実験は、経時的に事前活性化表面の回転速度の関数として電気化学応答（例えば、電流トランジェント）の変化を分析する工程と、成功および不成功の充填挙動を示すことがわかっている電気メッキ浴から生成されたデータと

40

50

応答を比較する工程と、を備えてよい。浴の性能不良の理由は、平滑剤化合物の不在または濃度不十分、もしくは、平滑剤の拡散を妨げて平滑剤の抑制／不活性化作用に影響する1または複数のさらなる化合物に関連しうる。しかし、何が原因であっても、分析により、促進剤停止が、目標となる所望の結果を得るために求められたおとりに起きているか否かを確認できる。平滑剤による停止は、通例、拡散律速であるため、対流依存（例えば、回転速度依存）のパラメータである。したがって、対流条件は、特定の例において、未知の浴の停止動作を調べるのに役立つように、第2の実験中に調節されてよい。

【0102】

メッキ溶液が許容可能であるか否かの判定

2つの実験の出力は、試験溶液が許容可能なボトムアップ充填結果を生み出すか否かを予測するために用いられてよい。許容できない充填結果とは、充填が指定された目標充填時間後に不完全である充填結果、または、ボイドを含む充填である。例えば、成功するためには、「良好な」電解液内で完全に充填される60 μm 深さのフィーチャが、約1 μm ／分を超える平均予測析出速度を有することが好ましい。さらなる例として、ボイドの形成を避けるために、フィールド領域内の電流のフィーチャ内の電流に対する比が、低下しすぎないことが好ましい。

【0103】

多くの異なる技術／比較が、予測を行うために用いられてよい。様々な技術が、フィールド領域でのメッキ速度とフィーチャでのメッキとを比較する方法を提供することを目的としている（例えば、電流密度の比を計算することによる方法）。フィーチャ内の電流密度のフィールド領域での電流密度に対する比は、メッキコントラスト比（*plating contrast ratio*）と呼ばれる。この比は、浴がフィーチャを完全に充填する能力の測定基準を与える。フィールド上またはフィーチャ内の金属が電気化学的表面および電解液の条件の変化により多かれ少なかれ分極するにつれて、電流密度が時間と共に変化しうるので、メッキコントラスト比も同様に、時間と共に変化しうる。浴がボトムアップ充填の成功につながるか否かを決定する主要な要因は、充填処理の完了に必要な十分に長い期間中、コントラスト比が十分に高い値に維持されるか否かである。特定の処理の充填時間は、フィーチャの深さならびに有効フィーチャ電流密度またはメッキ析出速度などの要因によって決まる。

【0104】

長時間において、ほとんどまたはすべての不良／成功しない浴は、良好／成功する浴よりも低い電位を示す（すなわち、比較的分極しない）。この差は、表面での分極が、時間と共に減少しており、良好な浴内の分極より低いことと、フィーチャ内の印加電位が、充填処理の後半の時点には、良好な浴よりも不良の浴で低くなることを示唆する。

【0105】

以下の技術は、第1および／または第2の実験の出力に基づいて、試験浴がフィーチャ充填に成功する可能性が高いか否かを（はい／いいえで）判定する方法を提示する。

【0106】

実験結果を解釈するためのいくつかの方法が提供されるが、当業者であれば、本明細書に開示された実験を用いて、様々な異なる分析技術によってメッキ溶液が許容可能な充填結果を生み出すか否かを予測することができる。開示された技術では、以下の表記が用いられる：

t_1 = 第1の実験中の時刻 t_1

t_{2a} = 第2の実験中の時刻 t_{2a} 、ここで第2の実験は電位制御実験である

t_{2b} = 第2の実験中の時刻 t_{2b} 、ここで第2の実験は電流制御実験である

$Ex_1(t_1)$ = 時刻 t_1 での第1の実験の出力電圧

$Ex_{2a}(t_{2a})$ = 時刻 t_{2a} での第2の実験の出力電流密度、ここで第2の実験は電位制御実験である

$Ex_{2b}(t_{2b})$ = 時刻 t_{2b} での第2の実験の出力電圧、ここで第2の実験は電流制御実験である

CD_{th} = 閾値電流密度

t_{th} = 閾値時刻

C_{th} = 電荷／面積の閾値、閾値電荷密度とも呼ぶ

R_{th} = 閾値比

【0107】

最初の3つの技術は、第2の実験が電位制御実験である一実施形態に関する。第4の技術は、第2の実験が電流制御実験である一実施形態に関する。第1の技術は、時刻(t_1)での第2の実験の電流密度出力を電流密度閾値(CD_{th})と比較する。

【0108】

技術1:

10

第1の技術は、時刻(t_1)での第2の実験の電流密度出力を電流密度閾値(CD_{th})と比較する。

【0109】

充填は、 $|Ex_{2a}(t_{2a})| > CD_{th}$ である場合に成功する。

【0110】

電流密度閾値(CD_{th})および関連時刻(t_{2a})は、許容可能な充填結果および許容不可能な充填結果を生み出すことが知られている浴に基づいて経験的に決定される。この技術は、電流密度出力の大きさが特定の時刻に閾値よりも小さい場合に、TSVフィーチャ内の領域がフィールド領域に比べて不十分に促進される可能性があり、結果として得られる充填が不完全またはその他の不成功になる可能性があるという概念に注目したものである。同様に、この技術は、時刻 t_1 での電流密度が低すぎる場合に、フィーチャが対象となる処理の標準的な充填時間内に充填を完了すると期待されないという考えを扱うものである。

20

【0111】

技術2:

第2の技術は、第2の実験の電流密度出力が閾値電流密度(CD_{th})をまたぐ時刻(t)と比較する。

【0112】

充填は、 $|Ex_{2a}(t)| > CD_{th} \quad \forall \quad t < t_{th}$ である場合に成功する。

【0113】

30

閾値電流密度(CD_{th})および閾値時刻(t_{th})は、許容可能な充填結果および許容不可能な充填結果を生み出すことが知られている浴に基づいて経験的に決定される。この技術は、第2の実験で用いられる完全に促進された表面が、浴に暴露された時に時間と共に電流密度の大きさの減少を経験する(例えば、電流密度の負の程度が小さくなる)という概念、および、閾値電流密度に到達する時間が短すぎる場合に、フィーチャが充填処理の終了までに完全には充填されないという概念に注目したものである。したがって、この技術は、第2の実験の出力の絶対値が閾値時刻前のすべての時刻について閾値電流密度(CD_{th})よりも大きい(例えば、すべての $t < t_{th}$ に関して)場合に、充填が成功すると予測する。換言すると、成功を予測するには、第2の実験の出力が関連の電流密度閾値をまたぐ時刻が、閾値時刻よりも遅くならなければならない。

40

【0114】

技術3:

第3の技術は、 t_{2a1} および t_{2a2} の間の期間にわたる第2の実験から出力された積分電流密度を電荷／面積の閾値と比較する。

【0115】

充填は、以下の場合に成功する。

【数 1】

$$\left| \int_{t_{2a1}}^{t_{2a2}} Ex_{2a}(t) dt \right| > C_{th}$$

【0116】

技術 1 および 2 で用いられたその他の閾値のように、閾値荷電密度 (C_{th}) は、許容可能および許容不可能な充填結果を生むことが知られている浴に基づいて経験的に決定される。同様に、データが評価される期間 ($t_{2a1} \sim t_{2a2}$) の境界は、経験的に決定される。この技術は、第 2 の実験中の設定期間中に通された電荷の量が少なすぎる場合に、促進効果あまりに早く失われ、フィーチャが完全には充填されないという考えに注目したものである。

10

【0117】

技術 4 :

第 4 の技術は、第 1 および第 2 の実験が共に電流制御実験である場合に用いられてよい。この技術では、第 1 および第 2 の実験の間の電圧出力の比が閾値比 (R_{th}) と比較される。

【0118】

充填は、 $Ex_1(t_1) / Ex_{2b}(t_{2b}) > R_{th}$ の場合に成功する。

【0119】

20

閾値比は、その他の閾値と同様に経験的に決定されてよい。この分析技術は、1 または複数の関連時刻に、フィールド領域の分極 (第 1 の実験の電圧出力によって示される) がフィーチャ領域の分極 (第 2 の実験の電圧出力によって示される) に比べて十分に高い場合に、メッキコントラスト比が十分に維持され、充填が完了に至るといった概念に注目したものである。

【0120】

開示された技術の多くは、特定の時刻にデータを評価する。上述のように、これらの時刻は、しばしば、経験的に決定される。この時刻は、「良好な」浴から生成された信号と「不良な」浴から生成された信号との間の比較的高いコントラストを持つ時刻/時間枠 (メッキ中の他の潜在的な時刻/時間枠と比べて) を特定および選択することによって選ばれる。

30

【0121】

装置

本明細書に記載の方法は、電位および電流密度を監視できる任意の適切な電気メッキ装置によって実行されてよい。適切な装置は、本発明に従って、処理動作を完了するためのハードウェアおよび処理動作を制御するための命令を有するシステムコントローラを備えてよい。いくつかの実施形態において、ハードウェアは、処理ツールに含まれる 1 または複数の処理ステーションを備えてよい。

【0122】

上述のように、第 1 および第 2 の実験は、主に電気メッキ (たとえば、TSV 充填) に用いられる電気化学セル内で、または、主に溶液の試験に用いられる別個の電気化学セル内で実行されてよい。一部の例において、電気化学セルは、単純な卓上装置 (例えば、サンプル溶液の温度調整、脱気、および、循環を可能にする卓上装置) である。

40

【0123】

図 2A は、開示された実施形態に従って、電気化学セル/測定ツール 200 の一例を示す。この例において、電気化学測定を実行するための作用電極 201 は、電流を回転ディスク面 202 に伝えるためのワイヤまたはロッドを囲む外部の円筒形絶縁材料 (例えば、プラスチック) で構成された回転ディスク電極である。ディスク面 202 は、しばしば、プラチナまたは金などの貴金属製である。処理で用いられる様々な処理流体 203 (たとえば、試験溶液、リンス溶液、活性化溶液、および、エッチング溶液) が、別個のライン

50

204、205、206、207によって送られ、加圧およびバルブ（217）制御された搬送または1組のシリンジポンプ（図示せず）によって供給される。容器内の処理流体203の液面レベルは、レベル検知装置219および220によって制御できる。レベル検知装置219は、ツールが必要に応じて十分に流体で満たされることを保証するために、測定ツール200内の液面レベルを検知し、レベル検知装置220は、ツール内の流体が必要に応じて十分に排出されたことを検出するよう動作する。

【0124】

アノード（対電極とも呼ばれる）209が、独立した密封容器（アノードコンパートメントまたは対電極コンパートメントとも呼ばれる）208に収容されてよく、アノードコンパートメント208は、アノードコンパートメント208内にアノード電解質溶液210を保持する底壁、側壁、および、膜211（例えば、ナフィオン（登録商標）などのカチオン膜、または、アニオン膜、または、微多孔膜）を備える。このように、アノード電解質溶液および処理流体（例えば、試験溶液）は、メッキ中ならびに様々な液体の rinse および排出中の両方で、互いに流体的に分離されている。この分離は、いくつかの理由で有益である。例えば、しばしば、処理流体中に存在しうる添加剤を含まないようにアノード電解質溶液を維持することが望ましい。これは、カソードRDEに比べてアノード電位にあるアノードでの添加剤の反応および劣化を防止するのに役立つ。さらに、この分離は、アノードでの潜在的に有害な第一銅イオンの形成および移動を防止するのに有益である。いくつかの実施形態において、アノードコンパートメント208内に存在する電解液は、作用電極と接触する電解液と同じ成分から、すべての有機メッキ添加剤（促進剤、抑制剤、および、平滑剤など）を除いた成分を含む。アノードコンパートメント208内の電解液は、例えば、水、硫酸銅、硫酸、および、塩化物を含む基本浴（VMS）であってよい。特定の実施形態において、アノードコンパートメント208内に存在する電解液は、水および酸のみを含む。アノードコンパートメント208内で有機添加剤を含まない電解液を用いると、活性／消耗アノードを用いる場合に、特に有益である。

【0125】

別の実装例において、アノードおよび作用電極は、塩橋を介して接続された別個の容器内に収容される。別の実施形態において、アノードは、作用電極／試験溶液から分離されない。

【0126】

アノードコンパートメント208の上壁の外縁の周りのシール212が、様々な全処理工程中の流体の移動および漏れ、ならびに、チャンバからの流体の追加および除去を防ぐ。導線230が、アノードおよび電源の間で電流を送り、アノードチャンバ208でシールする。導線235が、作用電極201および電源の間で電流を送る。また、参照電極221（例えば、Hg/HgSO₄参照電極）が、セル内に含まれる電解液に浸漬されてイオン連通しており、導線213を通して電源に電気接続されている（電源は、作用電極と参照電極との間の電圧を連続的に監視または制御できうる）。セル容器の底部にあるドレン・バルブアセンブリ218が、データ収集およびプロセス制御を行うコンピュータ215を用いて作動されうる。データ収集を行うコンピュータ215は、コントローラとも呼ばれ、プログラム可能なポテンショスタット／ガルバノスタット214と通信して制御し、表示のために分析結果を送信する。コンピュータ215は、通信ライン216を通して、ツール（図示せず）上の浴の制御・供給装置とも通信してよい。第1および第2の実験は、同じセルで実行されてもよいし、異なるセルで実行されてもよい。

【0127】

図2Bは、電気メッキ装置またはシステム（図示せず）と一体化できる測定ツール250の別の実施形態を示す。例えば、測定ツール250は、カリフォルニア州フレモントのLam Research社製のSABRE（登録商標）シリーズの電気メッキツールなど、マルチツール電気メッキ装置と一体化されてよい。測定ツール250は、蓋254付きの分析チャンバ252を備える。蓋は、一部の場合には緩く嵌まってよく、別の場合にはきつく（例えば、気密に）嵌まってよい。蓋254は、作用電極256、参照電極25

8、スパージ管260、および、流体流入口262など、装置の特定の部品を収容するための複数の穴を有する。気密性の蓋が望ましい場合、これらの穴の各々が、適切なシールを備えてよい。気密性の蓋は、分析チャンバが真空条件下で稼働される場合、または、分析チャンバが不活性ガスブランケットを用いる場合に、有益でありうる。真空条件および不活性ガスブランケットは、試験浴溶液中の溶存ガス（例えば、酸素）を最小化するのに有益でありうる。作用電極256は、例えば、プラチナ製の活性領域を備えた回転電極であってよい。参照電極258は、特定の例において、 Hg/Hg_2SO_4 または $Ag/AgCl$ の参照電極であってよい。スパージ管260は、窒素（ N_2 ）またはその他の不活性ガスを分析チャンバ252に供給してよい。スパージ管260は、不活性ガス流入口264に接続されている。流体流入口262は、分析の実行および分析チャンバ252の洗浄に関連する流体すべてを供給するよう構成されたシステムに接続されている。図2Bの実施形態において、流体流入口262は、多位置バルブ268に接続された流体シリンジポンプ266と接続されている。

10

【0128】

多位置バルブ268は、脱イオン水ライン270、浴サンプルライン272、基本浴（VMS）ライン274、および、促進溶液ライン276を含む様々な流体ラインと接続されている。脱イオン水ライン270は、脱イオン水源（図示せず）と接続されている。脱イオン水は、分析チャンバ252および分析チャンバ252内の任意の構成要素を洗浄するために用いられてよい。浴サンプルライン272は、関連メッキ浴から直接的に電解液をサンプリングするために、電気メッキ装置（図示せず）のポートと接続されてよい。一例において、浴サンプルライン272は、電気メッキチャンバと接続する。別の例において、浴サンプルライン272は、複数の電気メッキモジュールによって用いられる電解液貯蔵容器と接続する。VMSライン274は、VMSの容器278と接続されており、促進溶液ライン276は、促進溶液の容器280と接続されている。VMS容器278および促進溶液容器280は、正確な縮尺で図示されておらず、多くの実施形態において、これらの容器は実質的にもっと大きい。促進溶液280は、通例、本明細書に記載のように、高濃度の促進剤を有しており、分析中に作用電極256を事前促進するために用いられる。

20

【0129】

測定ツール250は、さらに、対電極286を収容する分離電極チャンバ284を備えた対電極アセンブリ282を備える。対電極286は、銅電極（例えば、リンドープ銅電極）であってもよいし、不活性電極であってもよい。分離電極チャンバ284は、膜288によって分析チャンバ252の残り部分から分離されている。膜288は、例えば、イオン交換膜または微多孔膜であってよい。排液管292が、分析チャンバ252の底部付近に設けられてよい。排液管は、さらに、必要に応じて分析チャンバ252内に流体が溜まったり流出したりすることを可能にするバルブ（図示せず）を備える。図6Bの実施形態に示されているように、分析チャンバ252の底部は、排液を改善するために排液管に向かって下方に傾斜してよい。

30

【0130】

配線290が、様々な構成要素をコントローラ（図示せず）に電気接続するために用いられる。例えば、配線290は、作用電極256、参照電極258、および、アノード286に、コントローラを接続してよい。さらなる配線が、多位置バルブ272、流体シリンジポンプ266、および、排液管292など他の構成要素を制御するために提供されてよい。コントローラ（図示せず）は、測定ツール250の様々な構成要素を制御するローカルコントローラであってもよいし、マルチツール電気メッキ装置での複数の異なる処理を制御するグローバルコントローラであってもよい。

40

【0131】

いくつかの例において、測定ツール250は、特定のさらなる要素を備えるよう変形されてもよい。一実施形態において、測定ツールは、分析チャンバから隔てられた促進チャンバを備えており、促進チャンバで、作用電極の事前促進が行われる。この場合、促進溶

50

液のための容器は、促進チャンバと接続されてよい。さらに、促進チャンバと分析チャンバとの間で作用電極を移動するためのメカニズムが設けられてよい。かかるメカニズムは、ロボット移動アームまたは当業者に周知の他の移動メカニズムを含みうる。移動メカニズムは、作用電極自体を移動させてもよいし、作用電極が挿入される関連チャンバを移動させてもよい（すなわち、移動メカニズムは、作用電極を静止させたままで、促進チャンバおよび分析チャンバが回転／平行移動して作用電極を収容することを可能にする）。別個の事前促進チャンバを用いることは、分析チャンバが促進剤を吸着する材料から構成された場合に有益でありうる。分析チャンバが、非反応性材料（ガラスなど）、または、そうでなくても促進剤を吸着しない材料でできている場合には、別個の促進チャンバは必要ない。

10

【0132】

本明細書に記載の実施形態のいずれとも組み合わせることができる別の特徴は、エッチング溶液を分析チャンバに供給するためのさらなる容器および流体ラインである。エッチング溶液は、後続の実験／処理の合間に作用電極から電着物質を除去するために用いられてよい。エッチング溶液ラインは、必要に応じて、図2Bに示した多位置バルブ268と接続してもよいし、別の方法で流体流入口262または別の流入口と接続してもよい。異なるエッチング溶液が分析チャンバに供給される場合、分析チャンバは、他の溶液の導入前に（例えば、脱イオン水または別のリンス溶液で）リンスされることが好ましい。同様に、異なるエッチング溶液が作用電極をエッチングするために供給される場合、電極は、後続の処理工程前にリンスされることが好ましい。エッチング溶液は、他の関連溶液（例えば、試験浴溶液、促進溶液、および、リンス溶液）と連続的に分析チャンバに供給されてよい。別の実施形態において、作用電極の化学エッチングが、別個のエッチングチャンバで行われてもよい。促進チャンバに関して上述したように、作用電極をエッチングチャンバ内に移動させるため、または、作用電極を収容するように関連チャンバを移動させるためのメカニズムが提供されてよい。

20

【0133】

様々な実施形態において、エッチング溶液を分析チャンバに供給する必要はない。例えば、その代わりに、作用電極からの物質の除去は、電気化学エッチングによって行われてもよく、電気化学エッチングは、作用電極に逆電流を印加する工程と、電極上の物質を脱メッキする工程とを含む。かかる電気化学エッチングは、異なるエッチング溶液を必要としない。それどころか、電気化学エッチングは、利用可能な電解液（例えば、試験浴溶液またはその他の電解液供給物）内で起きる。

30

【0134】

開示されている実施形態のいずれとも組み合わせることができるさらなる特徴は、試験浴溶液中の溶存ガス（例えば、酸素）の量を調整するためのメカニズムである。かかる調整は、いくつかの例においては、ストリップング（すなわち、図2Bに示した例のように、窒素を溶液内にバブリングして酸素を除去すること）によって達成されてよい。他の例において、試験浴溶液は、脱気状態で分析チャンバに供給されてもよい。この場合、試験浴溶液の脱気は、電気メッキ装置（例えば、マルチツール電気メッキ装置）で行われてよく、溶液は、さらなるガスを導入することなしに分析チャンバに供給されることが好ましい。一例では、脱気された試験浴溶液は、電気メッキ装置から真空下の分析チャンバへ供給される。真空は、試験浴溶液が、試験浴溶液に溶解しうる酸素またはその他の気体に触れるのを防止するのに役立つ。別の例では、脱気された試験浴溶液は、電気メッキ装置から、窒素ブランケットまたはその他の不活性ガスブランケットを含む分析チャンバへ供給される。

40

【0135】

上述のように、測定ツールは、独立型のツールであってもよいし、マルチツール電気メッキ装置に組み込まれてもよい。いずれにしても、測定ツールによって収集されたデータは、測定ツールにローカルなコントローラ／プロセッサによって、または、マルチツール装置の一部であるコントローラ／プロセッサによって処理されてよい。データ分析がマル

50

チツール装置で行われる場合、測定ツールは（独立型であろうとマルチツール装置に組み込まれていようと）、測定ツールで収集されたデータをマルチツール装置の関連コントローラ／プロセッサに送信するための通信ライン（例えば、有線または無線データ接続）を備えることが好ましい。この実施形態において、マルチツール装置は、測定データがマルチツール装置で直接的に分析されるので、分析システムと見なされてもよい。

【0136】

コントローラは、対象となる電気メッキ浴（試験浴溶液）の添加剤が、所定の電気メッキ仕様を満たすか否かを判定するための命令を有してよい。様々な例において、所定の電気メッキ仕様は、所望の時間枠内でボトムアップ充填を達成することに関する。他の電気メッキ仕様が選択されてもよい。かかる判定を行うために、コントローラは、本明細書に記載の実験および分析を実行するための命令を有してよい。例えば、コントローラは、分析チャンバ内に様々な流体を順番に流すための命令を有してよい。一例では、コントローラは：基本浴（VMS）を分析チャンバ内に連続的に流して、標準銅（またはその他の金属）の層で作用電極をメッキする命令；分析チャンバから排液する命令；分析チャンバをリンスする命令；試験浴溶液を分析チャンバ内に流して、作用電極を試験浴溶液と接触させる命令；本明細書に記載されたように、第1の電気化学実験を実行して、第1の出力を記録する命令；逆電流を作用電極に印加して、作用電極から物質を除去する命令；分析チャンバから排液してリンスする命令；VMSを分析チャンバ内に流して標準銅（またはその他の金属）の層で作用電極をメッキする命令；分析チャンバから排液する命令；分析チャンバ内に促進溶液を流して、作用電極が実質的に完全に促進されるまで作用電極を促進溶液と接触させる命令；分析チャンバから排液する命令；分析チャンバおよび作用電極をリンスする命令；分析チャンバ内に試験浴溶液を流して、作用電極を試験浴溶液と接触させる命令；本明細書に記載のように、第2の電気化学実験を実行して、第2の出力を記録する命令；ならびに、第1および／第2出力を分析して、試験浴溶液の添加剤が所定の電気メッキ仕様を満たすか否かを判定する命令を有する。いくつかの例において、コントローラは、作用電極が促進溶液に浸漬されている間に作用電極上に材料をメッキする命令を有してよい。かかる命令は、作用電極を促進溶液に接触させる前にVMS溶液中の金属で作用電極をメッキする命令と置き換わってもよい。

【0137】

測定ツールが事前促進および／またはエッチングを実行するためのさらなるチャンバを含む場合、コントローラは、さらに、関連チャンバ／容器に対して作用電極を移動させる命令を含んでよい。

【0138】

コントローラは、第1の制御電流を作用電極に印加して経時的に電極の第1の電位を測定することによって第1の電気化学実験を実行する命令を有してよい。コントローラは、第2の制御電流を作用電極に印加して経時的に電極の第2の電位を測定することによって第2の電気化学実験を実行する命令を有してよい。あるいは、コントローラは、制御電圧を作用電極に印加して電極が経験する電流を経時的に測定することによって第2の電気化学実験を実行する命令を有してよい。コントローラは、第1の実験から導かれた制御電圧を印加する命令を有してよい。

【0139】

コントローラは、第1および第2の実験の出力の様々な特徴を分析することによって第1および第2の出力を分析する命令を有してよい。例えば、コントローラは、関連時刻における第2の実験の電流密度出力を閾値電流密度と比較することによって出力を分析する命令を有してよい。別の例において、コントローラは、第2の実験の電流密度出力が閾値電流密度をまたぐ時刻を比較することによって出力を分析する命令を有してよい。コントローラは、さらに、関連期間にわたる第2の実験からの積分電流密度出力を面積当たりの荷電の閾値と比較することによって出力を分析する命令を有してもよい。さらに別の実施形態において、コントローラは、第1の時刻での第1の実験の電圧出力の第2の時刻での第2の実験の電圧出力に対する比を閾値比と比較することによって出力を分析する命令を

有してもよい。

【0140】

いくつかの実施形態において、フロースルーセルが、図2Aおよび図2Bに図示して上述した装置の代わりに用いられてもよい。かかるフロースルーセルは、Mark J. Wiley et. alに発行された2009年8月3日出願の米国特許第8,372,258号「MONITORING OF ELECTROPLATING ADDITIVES」に詳細に記載されており、かかる出願は、参照によってその全体が本明細書に組み込まれる。事前メッキならびに事前メッキされた表面の事前の化学的または電気化学的処理を含む様々な処理は、ほとんどが同じであるが、装置の形態およびフローパターン（例えば、回転ディスクではなく流路を利用すること）が異なっている。一部の例において、フロースルーセルは、インライン監視の簡単さについて、または、試験浴流体の体積要件を減らすことについて、上述のRDEベースの設計に勝る利点を有しうる。当業者にとって明らかな通り、上述の処理をフロースルーセル内で適切に実行することを可能にするために必要であれば、すべての必要な付随するハードウェア、ならびに、添加剤を含まないメッキ溶液、促進剤溶液、リンス溶液、エッチング溶液、および、標準溶液（standards）の供給ルーティング（feed supply routing）が追加される。

10

【0141】

一部の例において、電気化学セルは、カリフォルニア州フレモントのLam Research社製のSabre（商標）システムなど、電気メッキプラットフォームに統合される。

20

【0142】

図3は、本明細書で開示された技術を実施するために利用可能なマルチツール半導体処理装置の一例を示す。電着装置900は、3つの別個の電気メッキモジュール902、904、および、906を備えてよい。電着装置900は、さらに、溶液分析モジュール916を備えてよい。さらに、2つの別個のモジュール912および914が、様々な処理動作のために構成されてよい。例えば、いくつかの実施形態では、モジュール912および914の一方または両方が、スピン・リンス・ドライ（SRD）モジュールであってよい。別の実施形態では、モジュール912および914の一方または両方が、電気充填後モジュール（Post-Electrofill Module, PEM）であってよく、各モジュールは、基板が電気メッキモジュール902、904、および、906の1つによって処理された後に、基板のエッジベベル除去、背面エッチング、および、酸洗浄などの機能を実行するように構成されている。

30

【0143】

電着装置900は、中央電着チャンバ924を備える。中央電着チャンバ924は、電気メッキモジュール902、904、および、906内の電気メッキ溶液として用いられる化学溶液を保持するチャンバである。電着装置900は、さらに、電気メッキ溶液のための添加剤を貯蔵して供給することができる供給システム926を備える。化学希釈モジュール922が、例えば、エッチャントまたはその他の溶液で用いるために、化学物質を貯蔵および混合しうる。濾過・ポンプユニット928が、中央電着チャンバ924のための電気メッキ溶液を濾過して電気メッキモジュールにポンプ輸送しうる。

40

【0144】

システムコントローラ930が、電着装置900を動作させるための電子制御およびインターフェース制御を提供する。システムコントローラ930について、以下で詳述する。

【0145】

いくつかの実施形態において、システムコントローラ930に関連したユーザインターフェースがあってよい。ユーザインターフェースは、表示スクリーン（装置および／または処理条件のグラフィカルソフトウェアディスプレイ）と、ポインティングデバイス、キーボード、タッチスクリーン、マイクなどのユーザ入力デバイスと、を備えてよい。

50

【0146】

処理を監視するための信号が、様々な処理ツールセンサから、システムコントローラ 930 のアナログおよび／またはデジタル入力接続によって提供されてよい。処理を制御するための信号が、処理ツールのアナログおよびデジタル出力接続で出力されてよい。監視されうる処理ツールセンサの非限定的な例は、マスフローコントローラ、圧力センサ（圧力計など）、熱電対、光学位置センサなどを含む。適切にプログラムされたフィードバック・制御技術が、処理条件を維持するためにこれらのセンサからのデータと共に用いられてよい。

【0147】

マルチツール装置の一実施形態において、命令は、ウエハホルダに基板を挿入する命令、基板を傾ける命令、浸漬中の基板にバイアスをかける命令、および、銅を含む構造を基板上に電着させる命令を含む。命令は、さらに：電気メッキセルすなわち中央電着チャンバ 924 から溶液分析モジュール 916 に溶液を移動させる命令；指定の電流制御波形を印加する命令；電位出力を測定および記録する命令；電極にリンス溶液を供給する命令；作用電極を回復させるためにエッチング動作を実行する命令；促進剤で作用電極表面を飽和させるために、溶液分析モジュールに高密度の促進剤溶液を送る命令；以前の実験の電位出力に基づいて作用電極に制御電位を印加する命令；電流密度出力を測定して記録する命令；特定の浴が凹部フィーチャを十分に充填できるか否かを予測するために、電位および電流密度の出力を分析する命令；浴が適切でないとわかった時にオペレータに警告する命令；浴が適切でないとわかった時にメッキ装置を停止する命令；ならびに、上述の電位および電流密度の出力に基づいて（さらに、任意選択的に、本明細書で言及した従来の測定方法のように、特定の浴成分の具体的な濃度レベルを分析する試験などの他の測定結果に基づいて）メッキ溶液の組成を自動的に調整するように添加剤制御メカニズムに指示する命令、を含んでもよい。

【0148】

ハンドオフツール 940 が、カセット 942 またはカセット 944 などの基板カセットから基板を選択してよい。カセット 942 または 944 は、前開き一体型ポッド（Front Opening Unified Pod, F O U P）であってよい。F O U P は、制御された環境において基板をしっかりと安全に保持し、適切なロードポートおよびロボットハンドリングシステムを備えたツールによって処理または測定のために基板が除去されることを可能にするよう設計された容器である。ハンドオフツール 940 は、真空付着またはその他の付着メカニズムを用いて基板を保持してよい。

【0149】

ハンドオフツール 940 は、ウエハハンドリングステーション 932、カセット 942 または 944、移動ステーション 950、もしくは、アライナ 948 と相互作用しうる。移動ステーション 950 から、ハンドオフツール 946 が、基板にアクセスしうる。移動ステーション 950 は、ハンドオフツール 940 および 946 がアライナ 948 を経ることなしに基板をやり取りできるスロットまたは位置であってよい。しかしながら、いくつかの実施形態では、基板が電気メッキモジュールへの精密な受け渡しのためにハンドオフツール 946 上で適切に整列されることを保証するために、ハンドオフツール 946 は、アライナ 948 で基板を整列させてもよい。ハンドオフツール 946 は、さらに、電気メッキモジュール 902、904、または、906 の 1 つ、もしくは、様々な処理動作のために構成された別個のモジュール 912 および 914 の 1 つに、基板を搬送しうる。

【0150】

連続的なメッキ、リンス、乾燥、および、（ストリッピングなどの）P E M 処理動作を通して基板の効率的な循環を可能にするよう構成された装置が、製造環境で用いる実装にとって有用でありうる。これを達成するために、モジュール 912 は、スピンリンスドライヤおよびエッジベベル除去チャンバとして構成されうる。かかるモジュール 912 を用いれば、基板は、電気メッキモジュール 904 と、銅メッキおよび E B R 動作のためのモジュール 912 との間で移動されるだけでよい。

【0151】

図4は、適切な測定ツールと共に利用できるマルチツール装置の別の例を示す。この実施形態において、電着装置1000は、ペア構成または複数「デュエット」構成の1セットの電気メッキセル1007を有しており、各セルは、電気メッキ浴を含む。電気メッキ自体に加えて、電着装置1000は、例えば、スピンリンス、スピン乾燥、金属およびシリコンの湿式エッチング、無電解析出、予湿および事前化学処理、還元、アニーリング、フォトレジスト剥離、表面事前活性化、ならびに、溶液分析など、様々なその他の電気メッキ関連処理およびサブ工程を実行しうる。電着装置1000は、図4では上から見た形で概略的に示されており、図では1つのレベルすなわち「フロア」のみが示されているが、かかる装置（例えば、Lam Research社Sabre（商標）3Dツール）は、同一または異なるタイプの処理ステーションを潜在的に有する互いに「積層された」2以上のレベルを有しうることを当業者であれば容易に理解できる。

10

【0152】

再び図4を参照すると、電気メッキされる予定の基板1006が、一般に、フロントエンドロディングFOUT1001を通して電着装置1000に送られ、この例では、多次元的にスピンドル1003によって駆動される基板1006を、アクセス可能なステーション（2つのフロントエンドアクセス可能ステーション1004）の内の1つのステーションから別のステーションに移動させることができる伸縮可能なフロントエンドロボット1002によって、FOUTから電着装置1000の主要基板処理領域に移動され、また、この例では、2つのフロントエンドアクセス可能ステーション1008も示されている。フロントエンドアクセス可能ステーション1004および1008は、例えば、前処理ステーションおよびスピン・リンス・ドライ（SRD）ステーションを含みうる。これらのステーション1004および／または1008は、本明細書に記載のように溶液分析モジュールであってもよい。

20

【0153】

フロントエンドロボット1002の左右への側方移動は、ロボット軌道1002aを用いて実現される。基板1006の各々は、モータ（図示せず）に結合されたスピンドル1003によって駆動されるカップ／コーンアセンブリ（図示せず）によって保持されてよく、モータは、取り付けブラケット1009に取り付けられてよい。また、この例では、合計8つの電気メッキセル1007が、4つの「デュエット」の電気メッキセル1007として図示されている。電気メッキセル1007は、（可能な材料の中でも特に）、銅を含む構造のために銅を電気メッキするため、および、はんだ構造のためにはんだ材料を電気メッキするために用いられてよい。システムコントローラ（図示せず）が、電着装置1000の特性の一部または全部を制御するために、電着装置1000に接続されてよい。システムコントローラは、本明細書で上述した処理に従って命令を実行するようプログラムまたはそれ以外の方法で構成されてよい。

30

【0154】

システムコントローラ

【0155】

いくつかの実施形態において、システムコントローラ（1または複数の物理または論理コントローラを含みうる）が、処理ツールの動作の一部または全部を制御する。システムコントローラは、通例、1または複数のメモリデバイスと、1または複数のプロセッサとを備える。プロセッサは、中央処理装置（CPU）またはコンピュータと、アナログおよび／またはデジタル入力／出力接続と、ステップモータコントローラボードと、その他の同様の構成要素とを備えてよい。適切な制御動作を実施するための命令が、プロセッサで実行される。これらの命令は、コントローラに関連付けられたメモリデバイスに格納されてもよいし、ネットワークを介して提供されてもよい。特定の実施形態において、システムコントローラは、システム制御ソフトウェアを実行する。

40

【0156】

システム制御ソフトウェアは、タイミング、電解液成分の混合、流入口の圧力、電気化

50

学セルの圧力、電気化学セルの温度、電極の温度、作用電極および任意その他の電極に印加される電流および電位、電極の位置、電極の回転、電極の浸漬速度、実験結果の分析、ならびに、処理ツールで実行される特定の処理のその他のパラメータ、を制御するための命令を備えてよい。システム制御ソフトウェアは、任意の適切な方法で構成されてよい。例えば、様々な処理ツールの処理を実行するために必要な処理ツール構成要素の動作を制御するために、様々な処理ツール構成要素サブルーチンまたは制御オブジェクトが書かれてよい。システム制御ソフトウェアは、任意の適切なコンピュータ読み取り可能プログラム言語でコードされてよい。

【0157】

いくつかの実施形態において、システム制御ソフトウェアは、上述の様々なパラメータを制御するための入力／出力制御（I/O C）シーケンス命令を備える。例えば、浴分析処理の各段階が、システムコントローラによる実行のための1または複数の命令を備えてよい。浸漬処理段階のための処理条件を設定するための命令が、対応する浸漬レシピ段階に含まれてよい。いくつかの実施形態において、浴分析レシピ段階は、連続的に配列されてよく、その結果、浴分析処理段階のためのすべての命令は、その処理段階と同時に実行される。

【0158】

いくつかの実施形態において、他のコンピュータソフトウェアおよび／またはプログラムが用いられてもよい。この目的のためのプログラムまたはプログラムの部分の例は、電極位置決めプログラム、電解液成分制御プログラム、圧力制御プログラム、ヒータ制御プログラム、および、電位／電流電源制御プログラムを含む。

【0159】

一部の例において、コントローラは、以下の機能の内の1または複数を実行する：電極浸漬、タンク間の流体輸送、実験結果分析など。電極浸漬は、例えば、電極リフトアセンブリ、電極傾斜アセンブリ、および／または、電極回転アセンブリに、所望のように動くよう指示することによって制御されてよい。コントローラは、例えば、特定のバルブを開閉および特定のポンプをオンオフするよう指示することによって、タンク間の流体輸送を制御してよい。コントローラは、第1および第2の実験を実行することによって生成されたデータに上記の関連する技術（または、同様の技術）の適用することによって、実験結果分析を実行してよい。さらに、コントローラは、第1の実験の出力に基づいて、第2の実験中に印加される電位を制御してよい。コントローラは、実験の結果を報告するよう構成されてもよい。かかる報告は、オペレータへの警告の送信、もしくは、電気メッキ装置での生産の停止または遅延を含みうる。一部の例において、コントローラは、本明細書に記載の実験の出力に基づいて、そして、任意選択的にその他の測定結果（浴内の個々の成分の濃度を試験した結果など）にも基づいて、（例えば、供給システムと連動して）メッキ浴化学物質の自動調整を提供するようプログラム／構成されてよい。様々な例において、コントローラは、電解質溶液のメッキ特性を向上する目的でかかる報告／調整を提供してよい。コントローラは、センサ出力（例えば、電流、電流密度、電位、圧力などが、特定の閾値に達した時の出力）、動作のタイミング（例えば、処理中の特定の時刻にバルブを開くこと）に基づいて、または、ユーザから受信した命令に基づいて、これらの側面を制御してよい。

【0160】

上述の様々なハードウェアおよび方法の実施形態は、例えば、半導体デバイス、ディスプレイ、LED、光起電力パネルなどの加工または製造のために、リソグラフィパターンニングツールまたは処理と共に用いられてもよい。通例、必ずしもそうとは限らないが、かかるツール／処理は、共通の製造施設で一緒に利用または実行されている。

【0161】

薄膜のリソグラフィパターンニングは、通例、以下の工程の一部または全部を含み、各工程は、複数の可能なツールで実現される：（1）スピンドンまたはスプレーオンツールを用いて、ワークピース（窒化シリコン薄膜を上形成された基板など）上にフォトレジス

トを塗布する工程；（２）ホットプレートまたは炉またはその他の適切な硬化ツールを用いて、フォトレジストを硬化させる工程；（３）ウエハステッパなどのツールで可視光またはUVまたはX線にフォトレジストを暴露させる工程；（４）ウェットベンチまたはスプレー現像装置などのツールを用いて、選択的にレジストを除去することによってパターニングするためにレジストを現像する工程；（５）ドライエッチングツールまたはプラズマ支援エッチングツールを用いて、下層の膜またはワークピースにレジストパターンを転写する工程；ならびに、（６）RFプラズマまたはマイクロ波プラズマレジストストリッパなどのツールを用いて、レジストを除去する工程。いくつかの実施形態において、アッシング可能なハードマスク層（アモルファス炭素層など）および別の適切なハードマスク（反射防止層など）が、フォトレジストの塗布前に蒸着されてよい。

10

【0162】

本明細書に記載の構成および／またはアプローチは、本質的に例示であり、多くの変形が可能であるので、これらの具体的な実施形態または例は、限定であると見なされないことを理解されたい。本明細書に記載の具体的なルーチンまたは方法は、任意の数の処理戦略の内の１または複数を表しうる。したがって、例示された様々な動作は、例示された順番で、他の順番で、または、並行して実行されてよく、一部の例では省略されてもよい。同様に、上述の処理の順番は変更されてもよい。

【0163】

本開示の主題は、様々な処理、システム、および、構成のすべての新規かつ非自明な組み合わせおよび部分的組み合わせ、ならびに、本明細書に開示された他の特徴、機能、動作、および／または、特性と、それらのすべての等価物とを含む。

20

【0164】

実験

実験結果により、開示された技術を用いて、TSVフィーチャを充填する浴の能力を正確に予測できることが示された。実験では、以下の４つの異なる浴を試験した：様々な既知の失敗モードに従って不完全な充填を生み出した既知の３つの浴、および、完全かつ満足の充填を生み出すことがわかっている１つの浴。失敗モードは、既知の分解産物についての測定を行う従来の方法によっては検出できないタイプの失敗を表すように選択された。

【0165】

30

失敗浴１は、充填処理の終わり近くにフィーチャの喪失により失敗した。この失敗を引き起こしたメカニズムの１つは、浴中に促進剤を不活性化する化学物質が存在したことであり、それが、フィーチャを金属で完全に充填する前にフィーチャ内の電流の低下を引き起こした。失敗浴２が不成功であった正確なメカニズムはわかっていない。失敗浴３は、微量レベル（約1 ppm未満）の過酸化水素の存在によって失敗した。図8A～図8Dは、失敗浴１～３および成功浴４でそれぞれメッキされたTSVフィーチャを示す。

【0166】

第１および第２の実験は、１Lの試験溶液の温度調整、脱気、および、循環を可能にする卓上装置を用いて実行された。いずれの場合にも、対電極は、カチオン膜（DuPont社のNAFION（登録商標）膜）によって試験溶液から分離され、添加剤を含まない硫酸銅および酸の溶液に浸漬された。各実験は、約１時間にわたって行われた。

40

【0167】

第１の実験は、各試験溶液について複数回実行された。実験では、約1 mol/LのCuSO₄、約0.6 mol/LのH₂SO₄、および、約50 ppmのHClの溶液（添加剤を含まない）中で、約23℃で約１分６秒間、銅で事前メッキした直径5 mmのプラチナRDEを用いた。RDEは、約20 RPMの速度で回転した。その他のメッキ条件（一定の1.25 mA/cm₂の波形など）は、ワシントン州モーゼスレイクのML Industries社が供給する成功HSLメッキ浴で用いた時に完全なフィーチャ充填を達成することがわかっている条件を典型的な基板メッキ処理でシミュレートするように選択された。

50

【0168】

図5は、4つの試験浴の各々についての第1の実験の結果（電位（V）－時間（秒））を示す。線201は失敗浴1に対応し、線202は失敗浴2に対応し、線203は失敗浴3に対応し、線204は成功浴4に対応する。3つの失敗浴の各々は、従来の方法で検出できないタイプの失敗を生じるよう設計された。

【0169】

第2の実験は、各試験溶液について複数回実行され、2つの異なるサイズのRDEが試験された。第1のRDEは、約5mmの直径を有し、第2のRDEは、約0.433mmの直径を有する。各電極は、第1の実験で電極を事前メッキするために用いたのと同様の溶液中で銅で事前メッキされたが、メッキのために典型的に用いられる約100倍の濃度の促進剤が添加された。この事前メッキ手順により、促進剤で飽和されたRDEを実現した。各RDEは、物質移行の差を評価して反復測定を提供するために、0RPMおよび2500RPMで試験された。

【0170】

第2の実験は、定電位モードで実行された。印加電位は、各特定の溶液について、第1の実験の最後の約10分間に印加された電位の平均に基づいて選択された。その他のメッキ条件は、上述のように、電極の表面積および回転速度を除けば、第1の実験で用いたのと同じである。

【0171】

図6および図7は、第2の実験の結果（電流密度（mA/cm²）－時間（秒））を示す。図6は、0RPMの5mm電極についての結果に関し、図7は、2500RPMの0.433mm電極についての結果に関する。簡潔にするために、これら2つの例（物質移行の両極端の例）だけを示す。各図面において、線301は失敗浴1に対応し、線302は失敗浴2に対応し、線303は失敗浴3に対応し、線304は成功浴4に対応する。第2の実験の電流密度の結果は、失敗浴の電流密度が良好な浴の電流密度よりも低い（負の程度が小さい）ことを示す。高対流条件が用いられた場合（すなわち、2500RPMの場合）、異なる溶液についての電流密度すべてが、およそ同じ値に向かう傾向にあると思われる。このように高RPMで後期に明らかにデータが収束することは、充填が完了してフィーチャを過充填し始めた後にフィーチャの充填を阻害または停止する促進剤不活性化化合物の存在に通例は起因する促進剤停止メカニズムを示唆するものである。これらの促進剤不活性化化合物は、機能的には平滑剤と呼ばれ、通例は拡散律速される。

【0172】

試験したメッキシステムに適切な閾値結果を経験的に決定するため、さらに、浴が十分なフィーチャ充填を生み出すことに成功するか否かを正確に予測する技術の能力を評価するために、結果として得られたデータを上述の技術に関して利用した。

【0173】

以下の表1～3は、4つの試験溶液の各々について、技術1～3からそれぞれ得られた結果に関する。各表は、利用した特定のRDE電極と、RDEを回転させたRPMとを示す。表は、さらに、各場合に選択された閾値と、測定を行ったポイント（例えば、どの時刻に、または、どの電流密度で）とを示す。各浴の列に関連する数値は、用いた技術の出力に対応する。例えば、表1（技術1）について、失敗浴1の列は、時間の列に示された時間における失敗浴1についての第2の実験の出力（電流密度）の絶対値として計算される。同様に、表2（技術2）について、失敗浴1の列は、失敗浴1についての第2の実験の出力の絶対値が、CD_{t_h}の列に関連する指定された電流密度閾値をまたぐ時刻として計算される。表3について、失敗浴1の列は、期間t₁～t₂にわたって評価された第2の実験の出力の定積分の絶対値として計算される。表1～3では、技術を「合格した」溶液（すなわち、浴が成功すると技術が予測した溶液）を含むボックスを灰色で強調している。わかりやすいように強調しているが、各浴について挙げられた値をその特定のものの閾値条件と比較することによって、同じ情報を得ることができる。

【0174】

【表 1】

表 1－技術 1

電極直径 (mm)	RPM	時間(秒)	CD _{th} (mA/cm ²)	失敗浴 1	失敗浴 2	失敗浴 3	成功浴 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

10

【0 1 7 5】

【表 2】

表 2－技術 2

20

電極直径 (mm)	RPM	CD _{th} (mA/cm ²)	t _{th} (秒)	失敗浴 1 (秒)	失敗浴 2 (秒)	失敗浴 3 (秒)	成功浴 4 (秒)
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

30

【0 1 7 6】

【表 3】

表 3 - 技術 3

電 極 直 径 (mm)	RPM	時間 ($t_1 - t_2$) (秒)	C_{th} (電荷 ／ cm^2)	失 敗 浴 1 (電荷 ／ cm^2)	失 敗 浴 2 (電荷 ／ cm^2)	失 敗 浴 3 (電荷 ／ cm^2)	成 功 浴 4 (電荷 ／ 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
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

【0 1 7 7】

表 1 ～ 3 の結果により、開示された技術を用いて、特定の浴が満足な充填結果を生み出す能力を正確に予測できることが示されている。各場合について、成功する浴と失敗する浴とを確実に区別するように、閾値を選択できる。

【0 1 7 8】

図 8 A ～ D は、図 2 A ～ 図 4 および表 1 ～ 3 で評価された浴でメッキされた $10 \times 100 \mu m$ の TSV フィーチャの断面画像を示す。具体的には、図 8 A は失敗浴 1 でメッキされたフィーチャを示し、図 8 B は失敗浴 2 でメッキされたフィーチャを示し、図 8 C は失敗浴 3 でメッキされたフィーチャを示し、図 8 D は成功浴 4 でメッキされたフィーチャを示す。完全に充填された唯一のフィーチャは、成功浴 4 でメッキされたものである。

【図 1】

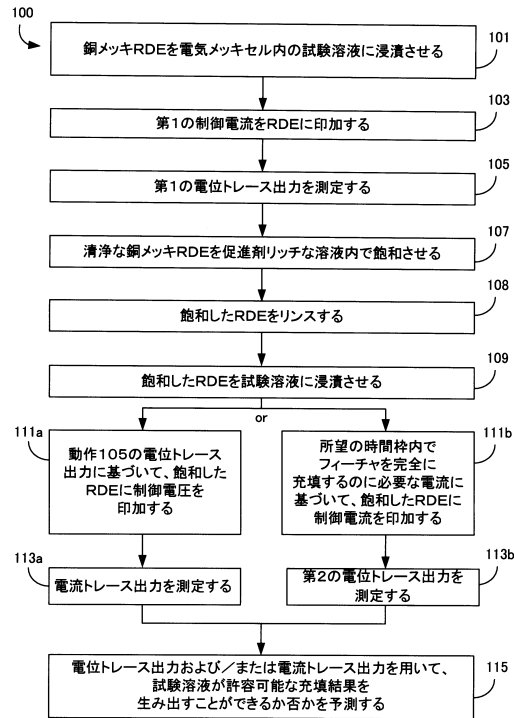


FIG.1

【図 2 A】

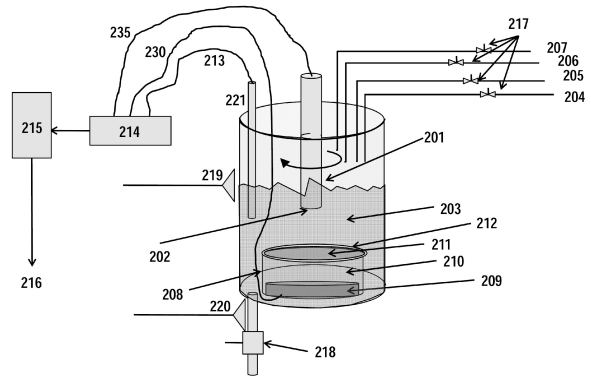


FIG. 2A

【図 2 B】

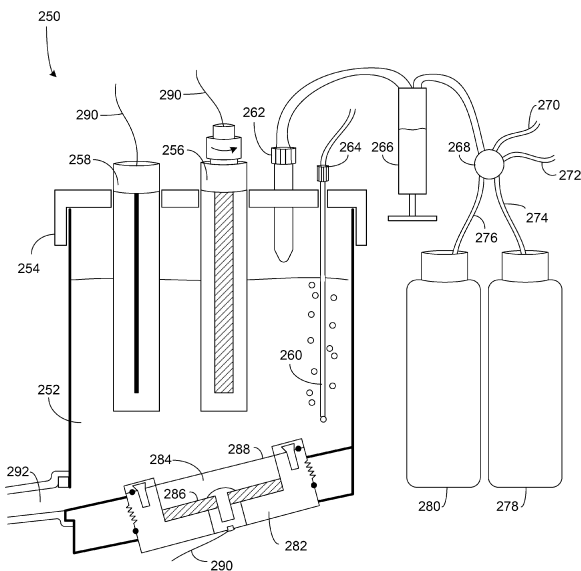


FIG. 2B

【図 3】

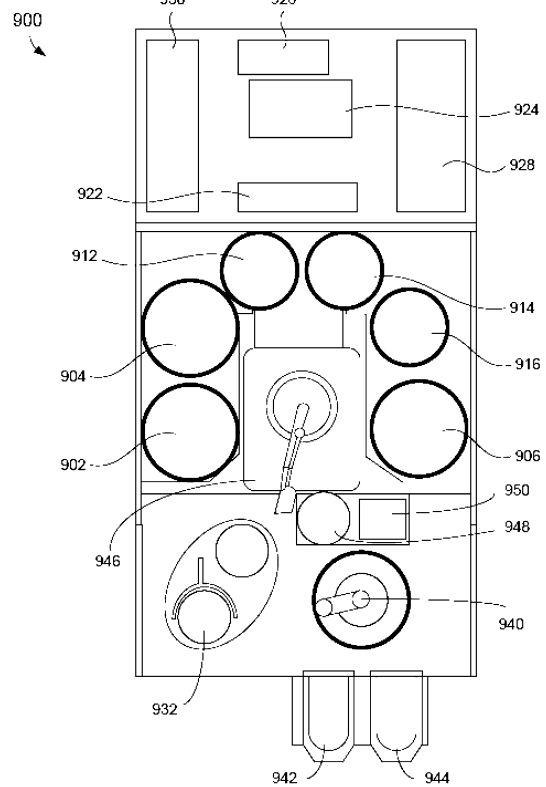


FIG. 3

【図 4】

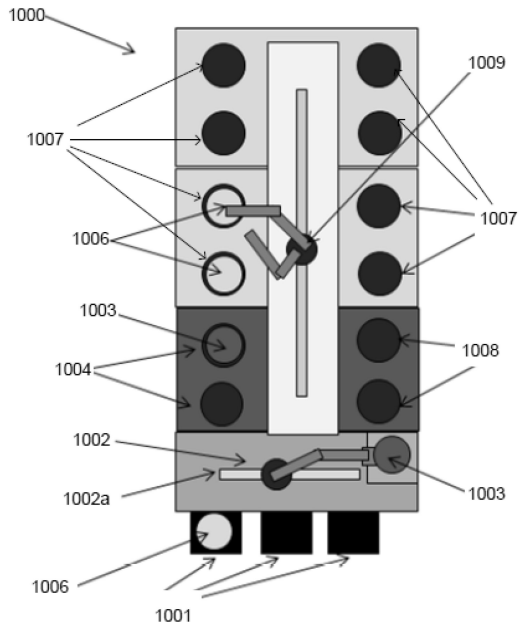


FIG. 4

【図 5】

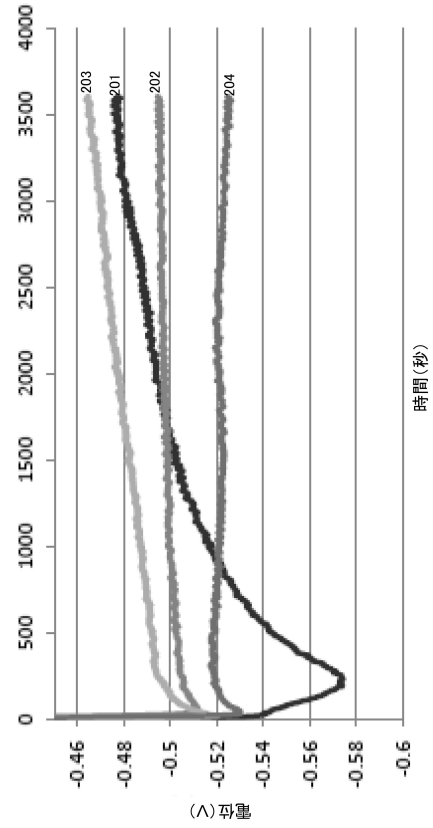


FIG. 5

【図 6】

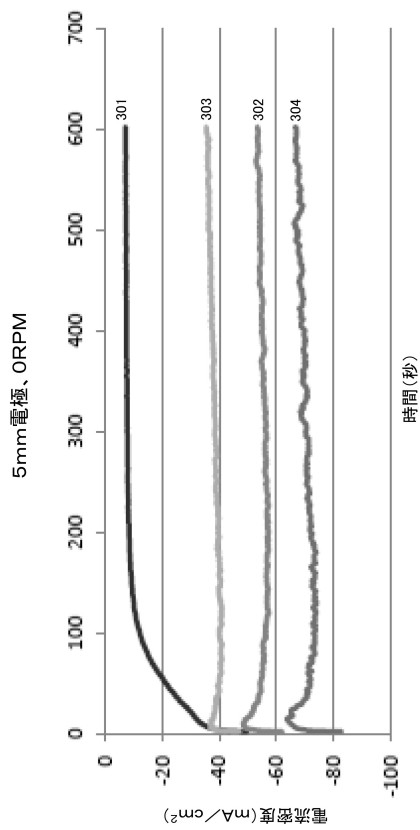


FIG. 6

【図 7】

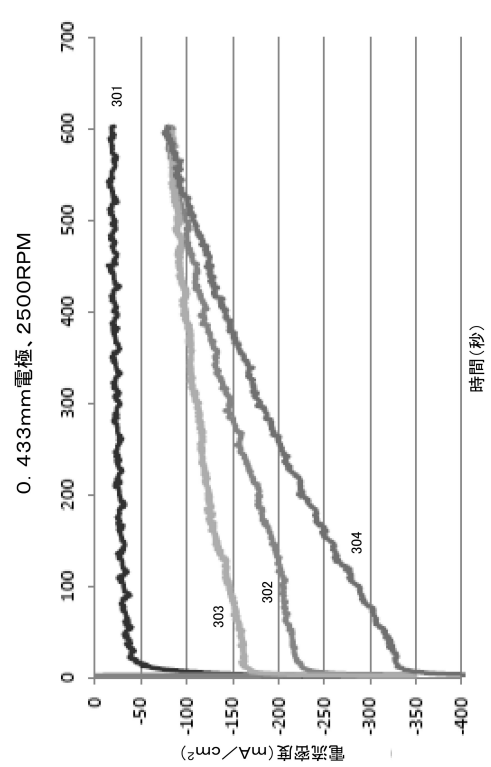
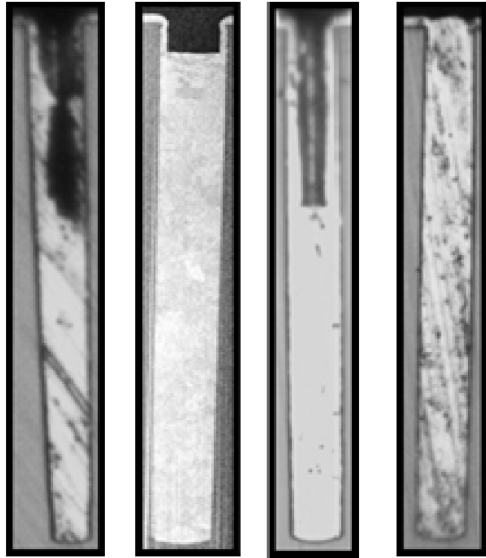


FIG. 7

【図 8】

FIG.
8AFIG.
8BFIG.
8CFIG.
8D

フロントページの続き

- (72)発明者 リー・ブローガン
アメリカ合衆国 オレゴン州97062 チュラチン, サウスウエスト・チュラチン・ロード, 1
1865, アpartment 12
- (72)発明者 スティーブン・ティー・マイヤー
アメリカ合衆国 オレゴン州97034 レイク・オスウィーゴ, サンダウン・コート, 1786
7
- (72)発明者 マシュー・トラム
アメリカ合衆国 オレゴン州97219 ポートランド, サウスウエスト・キャピトル・ハイウェ
イ, 10706, ナンバー68
- (72)発明者 ジョセフ・リチャードソン
アメリカ合衆国 オレゴン州97140 シャーウッド, サウスウエスト・クラウディア・コート
, 20685
- (72)発明者 デビッド・ダブリュ・ポーター
アメリカ合衆国 オレゴン州97140 シャーウッド, サウスウエスト・グリーン・ヘロン・ド
ライブ, 17231
- (72)発明者 ハイイーン・フー
アメリカ合衆国 ワシントン州98607 カマス, サウスイースト・フィフス・ウェイ, 19
707

審査官 黒田 浩一

- (56)参考文献 特開昭59-137853 (JP, A)
特開2009-299193 (JP, A)
特開2003-129298 (JP, A)
特開2001-303289 (JP, A)
国際公開第2013/090295 (WO, A1)
米国特許出願公開第2007/0215490 (US, A1)

- (58)調査した分野(Int.Cl., DB名)
G01N 27/26-27/49
C25D 9/00-9/12
C25D 13/00-21/22