

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 508**

51 Int. Cl.:

G01N 27/416 (2006.01)

C25D 21/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2013** E 13174725 (5)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** EP 2821780

54 Título: **Toma de huella in situ para deposición electroquímica y/o grabado electroquímico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
03.10.2018

73 Titular/es:
ANCOSYS GMBH (100.0%)
Siemensstrasse 8
72124 Pliezhausen, DE

72 Inventor/es:
STAHL, JÜRIG;
SCHRÖDER, NORBERT y
RICHTER, FRED

74 Agente/Representante:
CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 684 508 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Toma de huella in situ para deposición electroquímica y/o grabado electroquímico

5 La presente invención se refiere a sistemas para la supervisión y control de la calidad de procesos de recubrimiento metálico incluyendo la composición del baño, estado de preparación de los equipos y de la huella del procesamiento del producto (sustrato) usando técnicas de deposición electrolítica o sin electrodos, o grabado electroquímico.

10 La técnica anterior para el control de proceso para procesos de deposición o grabado electroquímico implica la evaluación individualmente de cada parámetro del proceso con respecto a sus límites de control. Por ejemplo, las herramientas de análisis del baño se usan para supervisar las concentraciones de cada uno de los constituyentes de un electrolito y la herramienta de deposición se usa para supervisar el tiempo de deposición, la temperatura del baño y dichos parámetros del proceso. Este uso industrial complejo es un planteamiento mono-variable que conduce a altas tasas de falsas alarmas.

15 Se producen muchos productos que implican revestimientos que se depositan en alguna parte del producto usando técnicas de deposición electroquímica. Estas técnicas, como se describe a continuación, se usan para depositar capas de materiales tales como metales y aleaciones sobre una parte de sustrato. La parte de sustrato puede comprender una parte metálica, una parte plástica, una tarjeta de circuito impreso, una oblea para la fabricación de dispositivos microelectrónicos, o algún otro de dichos sustratos.

20 Los dispositivos microelectrónicos se fabrican mediante la deposición y eliminación de múltiples capas de materiales sobre un sustrato tal como una oblea de silicio para producir un gran número de dispositivos individuales. Por ejemplo, se depositan, estampan, graban, planarizan, y así sucesivamente capas de materiales fotorresistentes, conductores, y materiales dieléctricos para formar características en y/o sobre un sustrato. Las características se disponen para formar circuitos integrados (IC), sistemas microelectromecánicos (MEMS), y otras estructuras microelectrónicas.

25 Los procesos químicos húmedos se usan comúnmente para formar elementos sobre sustratos microelectrónicos. Los procesos químicos húmedos se realizan en general en herramientas de procesamiento químico húmedo que tienen múltiples cámaras de procesamiento para combinaciones de limpieza, grabado, deposición electroquímica, y enjuagado. Los procesos de deposición electroquímica incluyen deposición electrolítica, en la que se aplica corriente al sustrato, y la deposición sin electrodos, donde no se suministra corriente externa al sustrato. En estos procesos el sustrato se sumerge en una cámara que incluye un electrolito que suministra el material a ser depositado sobre el sustrato. Es posible también eliminar material del sustrato mediante la inversión de la corriente a través del electrolito y sustrato, o mediante el suministro de una solución de grabado apropiada. Estos procesos pueden tener lugar en equipos de fabricación de obleas tales como el sistema Raider® ofrecido por Applied Materials, el sistema Sabre® ofrecido por Lam Research, el sistema Stratus® ofrecido por Tel/Nexx, o herramientas de procesamiento similares.

35 Es usual incluir la capacidad para supervisar los constituyentes químicos o la actividad química de un electrolito que se está usando en uno de los procesos anteriormente mencionados. Esto se realiza para controlar las concentraciones de los constituyentes químicos del electrolito de tal manera que se mantenga un procesamiento consistente de múltiples sustratos cuando el electrolito se usa a todo lo largo de su vida útil. Comúnmente, deben desarrollarse específicamente técnicas analíticas para cada componente de un electrolito en la combinación y concentraciones de constituyentes particulares que están presentes en ese electrolito particular. Puede ser consumidor de tiempo y caro diseñar las técnicas o métodos de análisis usando técnicas electroanalíticas, HPLC, y de titulación para cada uno de los constituyentes del electrolito. Adicionalmente, algunos aditivos comerciales tienen dos o más componentes y puede no ser posible separarlos sin previo conocimiento de las especies químicas. La supervisión de cada uno de los constituyentes químicos de estos electrolitos puede ser compleja debido a las múltiples interacciones que pueden tener lugar entre los constituyentes, dado que sus concentraciones respectivas cambian y dadas las edades del electrolito. El envejecimiento del electrolito puede dar como resultado la descomposición de uno o más de sus constituyentes debido a oxidación, reducción, o actividad catalítica, o puede implicar interacciones con el equipo o sustrato que se ponen en contacto con el electrolito a lo largo de su vida útil, u otra contaminación.

50 Diversos métodos de supervisión de los constituyentes de un electrolito implican métodos electroanalíticos. Una limitación del uso de estos métodos electroanalíticos en un planteamiento clásico es que requieren alguna comprensión previa del intervalo de operación apropiado de la química y sistema antes de que puedan usarse para determinar si las concentraciones del constituyente químico están "dentro de especificación" o no. Comúnmente, estos intervalos de concentración se usan para producir un "conjunto de entrenamiento" de soluciones químicas mediante la variación de las concentraciones de múltiples constituyentes del electrolito y mediante el análisis de cada uno de los electrolitos en entrenamiento para determinar el impacto del cambio de las concentraciones sobre el resultado analítico. Dicho método puede dar como resultado muy rápidamente un número excesivo de muestras a ser usado como el conjunto de entrenamiento, debido al número de constituyentes en el electrolito y a las múltiples

interacciones entre estos constituyentes y las respuestas que se generan para representar las concentraciones de otros constituyentes. Clásicamente, se utiliza un método electroanalítico separado para representar la concentración de cada constituyente conocido dentro del electrolito. Estos análisis electroquímicos pueden tener lugar dentro de equipos de análisis químico tales como el Real Time Analyzer (RTA) ofrecido por Technic, Inc., el sistema Quali-Line® ofrecido por ECI Technology, el sistema Ancolyzer® ofrecido por Ancosys, o herramientas de análisis similares.

Un planteamiento que se usa comúnmente para simplificar los métodos electroanalíticos y usarlos para representar las concentraciones de constituyentes químicos es elegir un aspecto particular de la respuesta electroquímica y correlacionar ese aspecto con la concentración del constituyente. El aspecto de la respuesta que se utiliza puede ser la altura de un pico de respuesta particular, el área bajo una curva de respuesta particular, o la relación de las alturas de dos picos de respuesta, por ejemplo. Aunque este planteamiento hace más simple correlacionar el parámetro especificado con la concentración cambiante de uno o más de los constituyentes del electrolito, da como resultado ignorar una gran proporción de los datos que se generan mediante una técnica electroanalítica. Esto significa que se pierde la oportunidad para evaluar cambios en la respuesta en las regiones que no están siendo consideradas. Estas regiones pueden contener información relativa a productos descompuestos, contaminantes químicos, y similares.

La figura 1 muestra una representación esquemática de análisis de la técnica anterior y sistemas de dosificación conectados con una herramienta de deposición electroquímica para el depósito de metales sobre sustratos microelectrónicos. En esta figura, se muestra una estela que procede del tanque de la herramienta de deposición electroquímica y que circula pasando por el sistema de análisis y el sistema de dosificación. El sistema de análisis se configura de modo que sea capaz de tomar una muestra de la solución cuando fluye a través de la estela, y el sistema de dosificación se configura de modo que sea capaz de inyectar uno o más constituyentes químicos en la estela. Este esquema se indica para representar sistemas de análisis y dosificación tales como los fabricados por Ancosys; Pliezhhausen, Alemania y ECI; Totowa, Nueva Jersey. La figura 2 es una representación esquemática de una configuración de análisis diferente, tal como el RTA (Real Time Analyzer) de Technic; Providence, Rhode Island. En esta configuración se configura una "sonda" dentro del tanque de recubrimiento metálico para realizar análisis electroanalítico de la solución de recubrimiento metálico. Esta sonda se conecta a un controlador por ordenador que controla la operación de la sonda y el análisis de los datos electroquímicos que se generan por ella.

Una limitación adicional del planteamiento común de usar un conjunto de entrenamiento de soluciones con concentraciones variables de constituyente es que se fabrican comúnmente mediante la mezcla de constituyentes nuevos juntos para producir múltiples soluciones con concentraciones que varían en formas entendidas. Este planteamiento desprecia cualquier impacto del envejecimiento del electrolito sobre el resultado analítico. El envejecimiento del electrolito puede dar como resultado la oxidación y/o reducción de uno o más de los constituyentes del electrolito cuando se ponen en contacto con el ánodo y/o cátodo de un sistema electrolítico. Puede incluir también la acumulación de componentes que no se añadieron intencionadamente al electrolito debido a la degradación de componentes del sistema o de sustratos del producto (o contenedor) que se procesan por el sistema. Hay también otras formas en las que podrían introducirse involuntariamente los contaminantes en el electrolito. El envejecimiento del electrolito es un aspecto importante de la mayor parte de los procesos de deposición industrial y puede ser el responsable de muchos de los problemas que tienen lugar en los productos y materiales que se producen utilizando estos métodos de deposición húmeda. La importancia del mantenimiento de las concentraciones de constituyentes químicos a pesar de estos efectos de envejecimiento del baño puede apreciarse mediante la comprensión del uso de las técnicas de "purga y aporte" que esencialmente expulsan una proporción de electrolito envejecido y lo reemplazan con electrolito nuevo en un intento de mantener las concentraciones de los compuestos asociados con el envejecimiento del baño por debajo de límites aceptables. Estas técnicas son comunes en la industria de la microelectrónica, en donde se usan para mantener los electrolitos de procesos de deposición en condiciones estables con bajos niveles de productos descompuestos y/o contaminantes del baño. Naturalmente, el uso de la operación de purga y aporte de un electrolito incrementa el uso del producto químico, el impacto medioambiental, y los costes asociados.

Los métodos clásicos de análisis electroanalítico implican la extracción de una muestra del electrolito del sistema para análisis. Esto implica hacer circular una parte del electrolito a través de líneas de muestreo de fluido al punto de extracción para asegurar que la muestra extraída tiene una composición consistente con el electrolito que se está usando en el procesamiento del producto. Parte del electrolito se usa también comúnmente para enjuagar el equipo de análisis para impedir la contaminación del analizador o "memoria" de muestras previas. Si la frecuencia del análisis es alta, o si el volumen del electrolito requerido para limpieza del sistema y análisis es grande, la operación del sistema de análisis puede producir efectivamente un tipo de operación de purga y aporte debido al volumen de electrolito que se está consumiendo con finalidades de análisis, que debe ser rellenado con electrolito nuevo.

Los métodos electroanalíticos anteriormente mencionados pueden complicarse debido a cambios en los electrodos de referencia o electrodos de trabajo usados durante el análisis. Los electrodos de referencia deben elegirse de modo que sean compatibles con los electrolitos con los que están en contacto, y deben mantenerse a lo largo de su vida útil para mantener resultados consistentes. Los electrodos de trabajo están compuestos comúnmente de

electrodos de discos rotativos que implican mecanismos de rotación electromecánica, y están sometidos a cambios en la rugosidad superficial o integridad del electrodo a lo largo del tiempo.

5 Cuando se usa un electrodo de disco rotativo como el electrodo de trabajo en un método electroanalítico se limpia y acondiciona típicamente el electrodo para mantener resultados consistentes de una medición a la siguiente. Incluso así, es importante supervisar los resultados y calibrar frecuentemente y/o eliminar efectos de deriva del electrodo y saber cuándo es momento de implementar un procedimiento de mantenimiento más riguroso o de sustituir el electrodo. Los cambios en el área superficial del electrodo, por ejemplo, pueden provocar cambios en la respuesta medida que no son debidos a cambios en la química.

10 El documento US 5.223.118 divulga un método de análisis de aditivos orgánicos, tales como abrillantadores y niveladores, en un baño de electro-recubrimiento metálico.

El documento EP 0 760 473 A1 divulga un método de evaluación electroquímica del estado superficial del metal depositado como cableado por ejemplo sobre un sustrato semiconductor.

15 Es el objeto de la presente invención proporcionar un método para supervisión y control de la calidad de los procesos de deposición electroquímica y/o recubrimiento metálico que incluyen composición del baño, cámara de proceso y/o procesos de formación de película sobre el sustrato.

20 La invención se refiere a un método de análisis electroquímico que utiliza uno o más sustratos como electrodo(s) de trabajo y analiza el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo y uno o más electrodos de referencia para proporcionar una huella de señal de salida que se representa como diferencia de potencial en función del tiempo. El método de análisis electroquímico usa un método de análisis de toma de huella para tener un indicador de si la química y/o proceso está operando en el intervalo normalmente esperado.

Los uno o más sustratos en esta primera realización comprenden una o más obleas de sustrato o tarjetas de circuito impreso o intermediador o cualquier otra forma de sustrato electrónico.

25 Adicionalmente, puede conectarse una fuente de alimentación de entrada entre el uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos. La fuente adicional de alimentación de entrada se usa para aumentar el análisis del proceso suministrando una fuente adicional de corriente y/o variación de potencial que se usa para ayudar al análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por el proceso.

Es posible también usar la corriente o potencial entre uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos como una señal de entrada adicional.

30 La invención también se refiere a un método de análisis electroquímico que utiliza uno o más sustratos como el (los) electrodo(s) de trabajo y la alimentación de entrada de una fuente de alimentación del proceso para proporcionar energía de entrada en la forma de corriente y/o potencial entre el (los) electrodo(s) de trabajo y un contraelectrodo. El método utiliza el potencial entre el uno o más electrodo(s) de trabajo y al menos uno de: uno o más electrodos de referencia; o uno o más contraelectrodos; para proporcionar una señal de salida. En esta realización preferible el uno o más sustratos comprenden una o más obleas de sustrato.

35 El sistema de análisis electroquímico usa un método de análisis de toma de huella para tener un indicador de si la química y o proceso está operando en el intervalo normalmente esperado.

40 Preferentemente, se superpone una forma de onda adicional de alimentación de entrada con la forma de onda del proceso. La forma de onda adicional se usa para aumentar la forma de onda del proceso suministrando una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial que se usa para ayudar al análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por la forma de onda del proceso.

45 La(s) salida(s) del método de análisis electroquímico puede(n) suministrarse a un modelo que se usa para producir un predictor de calidad cuantitativa que proporciona información acerca de si la química y/o proceso está operando dentro del intervalo esperado o si está aproximándose o entrando en un intervalo anormal de operación.

50 La presente invención es un método para el uso de datos de seguimiento (flujo del electrolito, temperatura, rotación de sustrato o velocidad de agitación) así como datos electroanalíticos (corriente de recubrimiento metálico o grabación, tensión en el sustrato, tensión de célula) para la huella de un electrolito y/o un sistema para deposición electroquímica o grabación a ser usado como supervisores de calidad para a) preparación de la cámara del proceso incluyendo todas las conexiones al sustrato, a ánodos y similares; b) toma de huella del proceso de formación de película realizado sobre los sustratos tales como obleas de silicio o tarjetas de circuito impreso (PCB) usadas para

fabricar dispositivos microelectrónicos o electrónicos.

La presente invención incluye un método de huella de acuerdo con la definición de la International Sematech Manufacturing Initiative (ISMI) por la que "toma de huella" es "un conjunto de variables de datos asociados con un componente del que se está tomando la huella muestreada con alguna velocidad a lo largo del período de tiempo, transformada y analizada usando un conjunto de técnicas matemáticas para generar un resultado que representa el estado de la unidad durante ese marco de tiempo". Las características clave de una huella, por lo tanto, son: a) puntos de huella bien definidos para el componente en fallo (o deriva) cuando sus valores están fuera del intervalo de operación normal. b) a diferencia con la mayor parte de los sistemas de clasificación y detección de faltas (FDC), el proceso de perforación puede comenzar antes de que se haya detectado una falta. c) Las huellas frecuentemente usan datos que no están generalmente disponibles para el cliente de fábrica y modelos que requieren un conocimiento de dominio del equipo muy específico.

La invención utiliza el sustrato como el electrodo de trabajo para la técnica analítica. La invención permite que el electrodo de trabajo sea sustituido en cada medición mediante la utilización del sustrato en sí como el electrodo de trabajo para cada medición electroanalítica. Esta técnica proporciona la ventaja de saber siempre que el electrodo de trabajo es exactamente representativo del producto debido al hecho de que el producto se usa realmente como el electrodo de trabajo.

Un aspecto adicional de la invención proporciona un circuito paralelo para permitir que se superponga una señal adicional sobre la forma de onda que se aplica al sustrato durante el proceso de deposición. En esta forma de la invención puede medirse una señal tal como un barrido de corriente o de tensión de pequeña amplitud a la forma de onda usada para deposición. Esta señal superpuesta se usa para modificar la energía de entrada usada para proporcionar una señal de salida que se usa para supervisar el sistema de deposición electroquímico.

En aún otro aspecto adicional de la presente invención, la(s) salida(s) del método de análisis electroquímico se suministran a un modelo que se usa para producir un predictor de calidad cuantitativa que proporciona información acerca si la química (factor de salud del baño) y/o el proceso (factor de salud del equipo) están operando dentro del intervalo esperado o si se están aproximando o han entrado en un intervalo de operación anormal. El sistema usa un predictor de calidad en la realimentación con un sistema de deposición para proporcionar control sobre el proceso de deposición mediante el ajuste de la fuente de alimentación del proceso, por lo tanto, la señal de salida puede usarse para proporcionar realimentación que se usa para controlar la fuente de alimentación usada para el proceso de deposición o grabación, así como los puntos de enseñanza para la entrada del sustrato en el electrolito. (Por ejemplo, "entrada caliente", en donde el potencial se aplica al sustrato antes de que se ponga en contacto con el electrolito.) Las fuentes de alimentación y los dispositivos de manejo del sustrato son componentes clave para conseguir los resultados de proceso deseados. En esta realización, la salida de la fuente de alimentación puede variarse para compensar una característica medida del análisis para compensar cambios que tienen lugar a lo largo de la vida del electrolito una vez se consigue una correlación con la metodología del producto y/o el sustrato de ensayo. Alternativamente, la realimentación puede usarse para suspender la operación del proceso si se aproxima a un límite de salida asociado con un pobre rendimiento del proceso. En esta forma la invención puede usarse ventajosamente para extender la vida útil de un electrolito usado en un proceso o para impedir la producción de productos inferiores con un proceso que ha derivado fuera de sus condiciones de operación ideales.

En una realización final de la presente invención, el método puede usar un predictor de calidad en la realimentación con un sistema de deposición para proporcionar control del proceso de deposición mediante el ajuste de la fuente de alimentación del proceso. El modelo y predictor de calidad se diseñan para aprender con el tiempo para distinguir entre comportamiento normal y anormal. Los parámetros de calidad del producto se realimentan al modelo para ayudarlo a refinar la diferenciación entre resultados de proceso buenos y malos, y para permitirle estrechar las diferencias entre resultados de proceso buenos y malos según se realimentan más datos al modelo.

La información recogida se usa para producir un factor de calidad o factor de salud del equipo. Los factores podrían comprender cualquier combinación de datos de seguimiento en la forma de planteamientos estadísticos multivariable como máquinas de soporte vectorial de una clase (OC-SVM), análisis de componentes principales robusto (ROBPCA), y así sucesivamente. El factor de calidad puede crearse a partir de los resultados electroanalíticos, resultados de análisis químicos clásicos, comparaciones con formas de onda eléctricas esperadas, y otros similares. Para procesos de deposición electroquímica o grabado electroquímico los datos de seguimiento pueden agruparse para permitir las siguientes clases de análisis: a) preparación de la cámara del proceso incluyendo conexiones, calidad del ánodo, caudales o agitación y otros similares; b) comportamiento/preparación de la fuente de alimentación; c) calidad del sustrato (especialmente capas de semilla, fotorresistencia, área abierta); d) comportamiento del electrolito determinado a través de los resultados del análisis electroanalítico. Se supervisa a continuación el factor de calidad para asegurar que los productos que se están produciendo son de suficiente calidad. Si el factor de calidad/factor de salud se ve que tiende hacia un límite inaceptable, pueden tomarse medidas para modificar el proceso para la mejora del factor de calidad. La correlación entre los datos de la huella y los datos de resultados del producto son obligatorios para optimizar el análisis de resolución de problemas y/o causas raíz.

Un aspecto adicional de la presente invención es el uso de un dispositivo de procesamiento de señales de alta velocidad para manejar datos en el intervalo de milisegundos a nanosegundos. Esto es particularmente útil para la conexión o intercambio de un parámetro del proceso (por ejemplo, corriente de deposición). Las velocidades de datos requeridos dependen del parámetro del proceso que se está supervisando, pero la capacidad de un dispositivo de procesamiento de señales de alta velocidad debería abarcar un intervalo de adquisición de datos desde los nanosegundos a minutos.

5

Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un esquema de un sistema electroanalítico de la técnica anterior que se diseña para extraer una muestra del electrolito y analizarlo para control de proceso. (Ancolyzer/ECI).

10 La figura 2 es un esquema de un segundo sistema electroanalítico de la técnica anterior que se diseña para analizar un electrolito in situ. (RTA).

La figura 3 es una ilustración esquemática de una realización de la presente invención.

La figura 3a explica el principio del método inventivo en diagramas de la corriente I_p y las tensiones U_{Celda} y U_R con líneas envolventes superior e inferior que definen el intervalo de buena y mala calidad.

15 La figura 4 es una ilustración esquemática de una realización de equipos de la presente invención.

La figura 5 es un gráfico que muestra curvas de respuesta del análisis electroquímico que se obtuvieron usando un proceso similar al usado para recubrimiento metálico de sustratos que mostraba señales de un buen baño y un baño degradado. La señal desde la química degradada muestra más polarización en cada corriente aplicada, así como la fluctuación del potencial en 13 A/dm^2 de corriente aplicados.

20 La figura 6 es una representación esquemática de una implementación de un electrodo de referencia en un reactor de deposición electroquímica.

La figura 7 es una representación esquemática de una implementación de un electrodo de referencia en un reactor de deposición electroquímica con un tubo capilar 22 y una bomba 25 para asegurar el flujo de electrolito a través del tubo capilar.

25 La figura 8 es una representación esquemática de una implementación de electrodos de referencia en un reactor de deposición electroquímica con una membrana 21.

La figura 9 es una representación esquemática de una implementación de electrodos de referencia en un reactor de deposición electroquímica con una membrana y tubos capilares.

30 La figura 10 es una representación esquemática de una implementación de electrodos de referencia 13 en un reactor de deposición electroquímica con cuatro ánodos concéntricos 12 y tubos capilares 22 entre los electrodos de referencia 13 y localizaciones cerca del sustrato del cátodo 11.

35 La figura 11 es una representación esquemática de una implementación de electrodos de referencia 13 en un reactor de deposición electroquímica con cuatro ánodos concéntricos 12 y una membrana 21 de separación entre el cátodo 11 y ánodos 12 y con tubos capilares 22 entre los electrodos de referencia 13 y localizaciones cerca de las superficies del electrodo.

La figura 12 es una ilustración esquemática de una realización alternativa de la presente invención que incluye un circuito paralelo que suministra una forma de onda superpuesta para análisis electroquímico sobre formas de onda del proceso.

40 La figura 13 es un conjunto de gráficos a partir de una técnica de análisis electroanalítica que implica la superposición de una pequeña perturbación de corriente de análisis con una corriente del proceso. Se superpuso una variación de densidad de corriente del 2 % sobre 9 A/dm^2 de corriente de proceso para generar estos gráficos. La figura 13a es un gráfico de la impedancia en función de la frecuencia. La figura 13b es un gráfico del desplazamiento de fase de la impedancia en función de la frecuencia. La figura 13c es un gráfico de Nyquist, o un gráfico del componente imaginario de la impedancia en función del componente real de la impedancia.

45 La figura 14 es un conjunto de curvas de respuesta del análisis electroquímico, mostrando que una señal que representa la posibilidad de que un rendimiento del proceso degradado ocurra como resultado del envejecimiento en un baño de recubrimiento metálico de estaño en presencia de ánodos inferiores.

La figura 15 es un gráfico que muestra un conjunto de curvas de respuesta del análisis electroquímico mostrando que puede extraerse una señal de los datos que representan cambios debidos a la química que se expone a muestras de fotorresistencia.

5 La figura 16 muestra la vista esquemática del electrodo de referencia preferido, concretamente un electrodo de pH (electrodo de vidrio).

Descripción detallada

La presente invención es un método de uso de técnicas electroanalíticas para tomar la huella de un electrolito y/o un sistema para deposición o grabación electroquímica y la creación de un supervisor de calidad, o factor de salud, que representa: a) preparación de la cámara del proceso incluyendo todas las conexiones del sustrato, a ánodos y así sucesivamente y/o b) toma de huella de procesos de deposición de película realizados sobre sustratos microelectrónicos tales como obleas de silicio o tarjetas de circuito impreso o intermediadores o cualquier otra forma de sustratos electrónicos. La invención utiliza los sustratos como el electrodo de trabajo 11 para la técnica analítica. Una representación esquemática de una realización de la presente invención se muestra en la figura 3. La representación esquemática comprende adicionalmente un contraelectrodo 12, un electrodo de referencia 13, una fuente de alimentación 14, una cámara de recubrimiento metálico 10 e instrumentos 16, 17, 18 para la medición de la corriente y la tensión. La figura muestra cómo los datos electroquímicos generados a partir de la supervisión de las variables de proceso eléctricas pueden suministrarse a un modelo multidimensional junto con otros datos que representan parámetros del proceso y resultados del proceso. El modelo puede usar un algoritmo que opera sobre los datos que se le suministran para producir una predicción de calidad que representa la probabilidad de que el siguiente producto a ser ejecutado en el proceso tenga resultados de proceso buenos o malos. La invención permite que el electrodo de trabajo sea sustituido para cada medición mediante la utilización del sustrato en sí como el electrodo de trabajo para la medición electroanalítica. Una representación esquemática de un conjunto de equipos que sería útil para la invención se muestra en la figura 4.

25 La figura 3a explica adicionalmente el principio del método inventivo. La figura muestra la corriente de recubrimiento metálico I_p ; la tensión esperada de la celda U_{celda} (pequeña línea negra) y la tensión esperada para la referencia U_R (pequeña línea negra) para un sustrato recubierto de buena calidad. Las líneas esperadas de U_{celda} y U_R se envuelven cada una por una línea superior y una inferior. La relación entre la línea superior y la inferior define la región de la tensión de celda U_{celda} o la tensión de la referencia U_R de buena calidad.

30 En las regiones por encima de la línea superior y por debajo de la línea inferior la calidad esperada de los sustratos recubiertos no es buena.

Después de haber definido la calidad de los diferentes sustratos y la corriente I_p y/o la tensión U_{celda} o U_R para diversos sustratos, puede predecirse la calidad de un sustrato adicional mediante la medición de I_p o la tensión U_{celda} o U_R del sustrato adicional.

Cada nueva determinación de la calidad del sustrato y de la tensión o corriente conducirá a un modelo revisado.

35 La corriente I_p y las tensiones U_{celda} o U_R se miden con el instrumento de medición 16 y los voltímetros 17, 18 de la figura 3.

40 Cuando el sustrato se está usando como el electrodo de trabajo para una medición electroquímica surgen algunas limitaciones y complicaciones que deben tenerse en cuenta. Es común que un fabricante de dispositivos electrónicos use la misma instalación y equipos para fabricar múltiples tipos de productos. Cada tipo de producto es probable que tenga un área superficial única y potencialmente diferentes formas de onda de operación debido a sus requisitos de producto particulares. Por lo tanto, cada tipo de producto necesitará ser comparado por separado, quizás a través del uso de una tabla de búsqueda o similares, para tener resultados consistentes a partir del método de la presente invención. Los parámetros usados para separar el producto en categorías pueden incluir tipo de producto, cámara(s) de proceso utilizadas, parámetros de equipo de procesos previos, y similares. Los datos pueden considerarse con cada valor de cada parámetro por separado o en una forma agregada considerando todos los valores de todos los parámetros en un único conjunto de datos. Adicionalmente, es probable que haya variación dentro de un tipo de producto debido a variaciones de fabricación normales en el proceso litográfico, por ejemplo, que necesitan ser tenidas en cuenta en los métodos descritos en el presente documento.

50 Una ventaja del uso del sustrato del producto como el electrodo de trabajo en la recogida de datos de respuesta electroquímica es que no hay necesidad de fabricar o diseñar un método que represente el proceso que se está realizando sobre el producto, debido que es exactamente este proceso el que proporciona los datos usados para analizar el proceso. No hay peligro de que la corriente (o tensión) aplicadas sea demasiado baja o demasiado alta para la captura de algunos rendimientos característicos de la química que tiene lugar solamente dentro de un intervalo estrecho usado sobre sustratos del producto, debido a que es el verdadero proceso el que se utiliza para

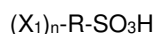
generar los datos que se usan para análisis. La figura 5, por ejemplo, muestra dos curvas generadas durante la deposición y análisis electroquímico. Estas curvas muestran diferencias entre un buen electrolito (1), y uno fallido (2) que produjo sustratos con deposición que tenía lugar en algunas localizaciones y no en otras. Una vez se comienza la deposición con electrolito fallido el potencial se eleva más alto que con el electrolito bueno. Adicionalmente, durante la etapa de la densidad de corriente más alta, se observa que el potencial fluctúa en el caso del electrolito fallido. Solamente cuando la corriente aplicada es mayor que 9 A/dm^2 es la fluctuación del potencial vista en la respuesta del método, indicativa del potencial de un problema sobre el sustrato.

El ejemplo mostrado en la figura 5 se toma a partir de un experimento en el que piezas de una oblea de silicio estampada se sometieron a un proceso de deposición electroquímica con múltiples etapas de densidad de corriente. Se observó que el baño fallido produjo resultados sobre la oblea con algunas características de resalte apropiadamente recubiertas de metal (o más que lo normal), mientras otras tuvieron resaltes muy breves. Basándose en la resolución de problemas realizada sobre el proceso, se observó que las diferencias en los depósitos a partir del electrolito fallido, en comparación con el electrolito normal "bueno", que ocurrieron solamente durante la etapa de densidad de corriente más alta del proceso de deposición. Mientras que el electrolito fallido presentaba un potencial más alto durante las primeras etapas de la deposición, es solamente durante la etapa de los 13 A/dm^2 en los que la respuesta potencial presentó el comportamiento oscilante que indica que puede haber un problema en algunas áreas que tengan poca o ninguna deposición mientras que otras áreas del sustrato experimentan una deposición normal. Es la correlación de estos datos de "huella" adquiridos durante el procesamiento del sustrato del producto para el fallo observado sobre el producto lo que hace tan poderosa a la invención divulgada en el presente documento. Los datos proporcionan una indicación directa del rendimiento del proceso sobre el producto que pueden usarse para mejorar el control del proceso.

Para utilizar el sustrato del producto como un electrodo de trabajo en este método es deseable incorporar un electrodo de referencia dentro del sistema de deposición de tal manera que esté en comunicación electroquímica con el (los) electrodo(s) de trabajo. En la explicación precedente el sustrato del producto se describió como el electrodo de trabajo. Está también dentro del alcance de la presente invención usar la tensión de celda y/o corriente de celda (entre el electrodo de sustrato del producto y el (los) ánodo(s), o contraelectrodo(s)) como aún otro conjunto de datos de seguimiento que indica el rendimiento del sistema su conjunto. En este sentido, sería factible tener un sistema de procesamiento electroquímico relativamente simple tal como el mostrado en las figuras 4 y 6 que utilice las señales entre los sustratos del producto y el electrodo de referencia, y entre sustratos del producto y el contraelectrodo como señales analíticas. Es posible también incluir señales entre el contraelectrodo y un electrodo de referencia.

Como se apreciará por un experto en la materia, un sistema tal como se describe en la figura 6 puede extenderse a sistemas de deposición más complejos, tales como los que utilizan múltiples cátodos y/o ánodos, o con membranas que proporcionan separación de los electrolitos en sistemas de fluido específicos. Puede ser deseable añadir electrodos de referencia al sistema para permitir la medición del potencial de múltiples cátodos y/o ánodos. Puede ser deseable también utilizar dispositivos tales como tubos capilares para permitir la medición de diferencias de potencial cerca del electrodo de trabajo asociado sin tener que mantener al electrodo de referencia en estrecha proximidad con el electrodo de trabajo. Esto proporciona un método de supervisión del potencial cerca del electrodo con mínima perturbación de los campos eléctricos en el reactor de deposición en sí. Puede ser ventajoso también tener un sistema de bombeo de fluido asociado con un tubo capilar para un electrodo de referencia para mantener el electrolito en el tubo capilar mezclado y en concentraciones similares al electrolito de recubrimiento metálico, y para purgar las burbujas de aire del tubo capilar (véase la figura 7). Se reconocerá que el sistema ideal para análisis dependerá en algún grado del sistema de deposición particular que se esté utilizando. Se muestran diversas configuraciones representativas para diversos sistemas de deposición en las figuras 4 y 6 - 12.

Cuando el sistema se usa en una configuración que incluye una o más membranas de ion selectivo puede haber un electrolito en uno de los sistemas de fluido que comprenda una solución ácida. Se utilizan comúnmente las soluciones ácidas basadas en ácidos tales como el ácido sulfúrico o el ácido metanosulfónico. Cuando es este el caso, puede ser ventajoso supervisar esta solución para identificar la contaminación o cambios del electrolito. En este sentido, una realización de la presente invención sería usar la técnica de análisis de toma de huella para identificar contaminantes en este electrolito. Esta técnica de análisis de toma de huella puede utilizar un electrodo en el sistema de deposición como un electrodo de trabajo para el análisis, y puede incluir opcionalmente un circuito electrónico paralelo para superponer una forma de onda de análisis adicional, tal como se describe en otro lugar de la presente solicitud. Dichos contaminantes pueden introducirse, por ejemplo, a través de la migración de materiales a través de una o más membranas que son parte del sistema. Esto podría deberse a la operación normal, la generación de un contaminante debido a reacciones en el sistema, o a través de un problema de fabricación con uno o más de los componentes del electrolito que dé como resultado una materia prima contaminada. La presente invención proporciona una capacidad para identificar la presencia de un contaminante tal como un compuesto orgánico en un electrolito que comprenda un ácido tal como ácido sulfúrico o ácido metanosulfónico. Ejemplos de otros electrolitos ácidos que pueden ensayarse con este método incluyen el ácido fórmico, ácido etanoico, ácido propanoico, ácido butanoico, y ácidos sulfónicos como compuestos alifáticos o acíclicos no de benceno de fórmula general (I) en la que R es un radical alquilo C_{1-5} o estructura de anillo de carbono,



(I)

5 X_1 es un átomo de halógeno o radical hidroxilo, arilo, alquilarilo, carboxilo, o sulfonilo que puede estar en cualquier posición del radical alquilo, y n es un entero de 0 a 3. Son ejemplos de estos ácidos sulfónicos orgánicos los ácidos metanosulfónico, etanosulfónico, propanosulfónico, 2-propanosulfónico, butanosulfónico, 2-butanosulfónico, pentanosulfónico, cloropropanosulfónico, 2-hidroxietano-1-sulfónico, 2-hidroxiopropano-1-sulfónico, 2-hidroxibutano-1-sulfónico, 2-hidroxipentanosulfónico, alilsulfónico, 2-sulfoacético, 2- o 3-sulfopropiónico, sulfosuccínico, sulfomaleico, sulfofumárico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, xilenosulfónico, nitrobenenosulfónico, sulfobenzoico, sulfosalicílico, y benzaldehídosulfónico. Adicionalmente, como se describe en algún lado de la presente divulgación, el presente método es capaz de generar un conjunto de entrenamiento de información durante la operación normal, y es capaz de refinar esta capacidad para identificar contaminantes a lo largo del tiempo mediante el "aprendizaje" según se generan datos adicionales y se realimentan al sistema. Puede generarse un conjunto de entrenamiento de electrolitos contaminados y no contaminados según se usa el método para analizar muestras de electrolito. El conjunto de entrenamiento puede incluir al menos un electrolito envejecido. El electrolito envejecido se produce mediante el uso del electrolito en un proceso electroquímico. Como se describe en algún lado en la presente solicitud, debería ser evidente también que podría generarse un factor de calidad cuantitativo, o factor de salud del baño, a partir de los datos producidos mediante este método que podría representar la calidad de la química del electrolito.

Un aspecto adicional de la presente invención es que el modelo y el factor de calidad se diseñan para aprender a lo largo del tiempo para distinguir entre electrolitos contaminados y no contaminados. Los parámetros de calidad del electrolito se realimentan al modelo para ayudar a refinar la diferenciación entre electrolitos contaminados y no contaminados, y para permitir estrechar las diferencias entre electrolitos contaminados y no contaminados según se realimentan más datos al modelo. Puede crearse el modelo que representa la calidad de la salida del proceso, y el sistema puede aprender el comportamiento del proceso a lo largo del tiempo cuando el proceso continúa en ejecución. Esto permite que se supervise un proceso mediante este método sin conocimiento previo de los modos de fallo del proceso. Es ventajoso proporcionar realimentación al modelo cuando sucede cualquier problema con los productos que se están produciendo por el proceso. En esta forma, la respuesta que se capturó cuando se produjo el producto defectuoso puede asociarse con el defecto que se observó, y puede usarse por el sistema para establecer un límite apropiado que puede usarse en el futuro para señalar al fabricante cuándo se aproxima a dicho límite. En esta forma, el sistema puede usarse para impedir la reaparición de un fallo una vez que se ha realimentado la información del fallo al interior del modelo.

Puede crearse un modelo a partir de un número *no especificado* de vectores de proceso mediante la recogida simplemente de la información para cada vector asociado con un sustrato de producto particular que se está procesando. No es necesario conocer *a priori* qué valores se desean para un vector particular. La información se captura, y los atributos de calidad de bondad o maldad pueden asociarse con el sustrato particular cuando la información está disponible. En esta forma, el sistema "aprende" de modo efectivo qué valores asociar con buenos y malos resultados de producto a lo largo del tiempo.

Para evaluar el rendimiento apropiado del proceso se supervisan y analizan datos de seguimiento. La recogida de datos de seguimiento se lleva a cabo a través del muestreo o medición en instancias de tiempo regulares o irregulares y el cálculo de las cantidades resultantes. En la primera etapa se definen conjuntos de factibilidad para cada punto de los datos de seguimiento por medio de ejecuciones de ensayos y experiencia de ingeniería. Esto proporciona intervalos simples para algunos puntos de datos y conjuntos más complejos para otros, por ejemplo, intervalos compactos descritos mediante envolventes para datos de seguimiento basados en el tiempo. Se clasifica un proceso entre un comportamiento normal si cada punto de la colección de datos de seguimiento cae en este conjunto de factibilidad correspondiente. De modo equivalente, un proceso que se comporte de modo extraño o anormal, respectivamente, se identifica por uno o más puntos de los datos de seguimiento que se localizan fuera de su región de factibilidad.

En una siguiente etapa, la aparición de puntos extraños se analiza mediante la identificación de intervalos críticos (local) y cantidades deducidas de los datos de seguimiento que reflejan la desviación a partir de los procesos que se comportan normalmente más estrechamente, implicando la definición de indicadores de rendimiento claves (KPI). Basándose en estos KPI, se establece una metodología que proporciona ayuda para decidir *a priori* si un proceso prospectivo es factible o no. Hay una gran variedad de modelos bien establecidos de clasificación determinista así como estocástica, que varían entre clasificadores lineales como el discriminante lineal de Fisher y análisis de componentes principales (PCA) para dar soporte a máquinas vectoriales (SVM), redes neurales y cuantificación de vectores, que pueden usarse como base para la definición del modelo de decisión.

A lo largo del tiempo, el modelo de decisión puede refinarse y mejorarse tanto mediante la adopción de umbrales de decisión o conjuntos de factibilidad debido al crecimiento de la colección de datos de seguimiento, o conjuntos de entrenamiento, como añadiendo nuevos KPI debido a un crecimiento de la diversidad de puntos extraños, conduciendo a una dimensión incrementada del modelo. Una ventaja de este método de funcionamiento es que puede producirse un conjunto de entrenamiento durante la operación normal. Esto permite que el conjunto de

entrenamiento, o conjunto de factibilidad, se aumente y mejore a lo largo del tiempo según se ejecuta el proceso, y reduce los costes de arranque del proceso no requiriendo que se genere un conjunto de datos de entrenamiento extenso antes de la marcha del producto a través del proceso.

5 Al tener que supervisar procesos en un cierto número de cámaras, se establece un modelo de decisión para cada cámara independientemente. Para controlar y ser capaz de comparar los diferentes procesos en diversas cámaras, el núcleo de los modelos de decisión individual debería ser idéntico. Considerando que los procesos para diferentes productos trabajados sobre diferentes, o incluso las mismas, cámaras son similares en un sentido y, por ello, se evalúan por los mismos datos de seguimiento, pueden utilizarse los mismos KPI en cada cámara, independientemente de la aparición específica de puntos extraños. Supuesto eso, puede usarse el mismo modelo de
10 decisión a todo lo largo en donde solo los conjuntos de factibilidad, por ejemplo, umbrales de decisión y envolventes, difieren de una cámara a otra. Mediante el diseño de funciones de transferencia específicas de la cámara, puede ajustarse la variación en la forma de los conjuntos de factibilidad, lo que proporciona una herramienta para adaptar la cámara y controlar los procesos para diferentes productos.

15 La explicación precedente se refiere principalmente al uso de los sistemas y técnicas divulgados para el análisis de procesos de deposición electrolítica, en donde se usa una corriente (o potencial) impuesta para suministrar la energía necesaria para depositar el material sobre un sustrato. En la clase de procesos conocidos como deposición sin electrodos y deposición por inmersión, la fuerza de accionamiento para la deposición procede de potenciales electroquímicos dentro de la química o dentro de la química y/o sustrato. En estos procesos no hay típicamente ningún circuito eléctrico externo, y el sustrato está eléctricamente flotante, en circuito abierto con el electrolito. En
20 dicho sistema, la invención precedente puede aún aplicarse mediante la instalación de un electrodo de referencia en comunicación para fluidos con el sustrato cuando está siendo procesado, y mediante la supervisión del potencial entre el sustrato y el electrodo de referencia. La adición de un contraelectrodo al sistema proporciona también la capacidad para superponer una corriente de baja amplitud o forma de onda de potencial sobre las condiciones de corriente cero típicamente asociadas con deposición sin electrodos o por inmersión, como se explicará a
25 continuación. Pueden aplicarse ventajosamente otros aspectos de la presente invención a los procesos de deposición sin electrodos o deposición por inmersión mediante la adición de un electrodo de referencia apropiado al sistema.

Una de las características principales que diferencia la presente invención de cualquier técnica anterior es que el sustrato del producto, tal como una oblea, se utiliza como el electrodo de trabajo para un método electroanalítico.
30 Esto significa que los datos generados desde el proceso en sí se usan para la "huella" o supervisar las respuestas del proceso y asegurarse de que están dentro de un intervalo de operación normal o conjunto de factibilidad. Adicionalmente, los resultados electroanalíticos pueden combinarse con otra información recogida desde o alrededor del sistema como entradas a un modelo que predice la calidad de la salida del proceso. Este método de captura de datos electroquímicos desde el producto cuando está siendo procesado y el uso efectivamente del producto en sí
35 como un electrodo de trabajo de uso único para análisis electroquímico es único y no se ha usado en la industria de la deposición electroquímica hasta donde conocemos.

En otra realización, el diferenciador principal de este método de análisis es que no se requiere la caracterización de un gran número de soluciones como un conjunto de entrenamiento para proporcionar realimentación sobre un proceso o electrolito. La información con relación a la química o proceso puede recogerse a lo largo del tiempo y compararse con conjuntos de datos previamente adquiridos. En esta forma, es posible determinar el intervalo normal de los datos de salida, y también correlacionar los datos anormales con química o características no deseables del proceso cuando estos datos se producen e identifican a lo largo del tiempo.
40

Las ventajas que se obtienen usando la presente invención incluyen la capacidad de comenzar la ejecución de un proceso más pronto, sin esperar a la finalización de la caracterización extensa (y cara) de las técnicas de análisis de electrolito para tener disponibles análisis de componentes del baño para su uso para la regulación o el rellenado del baño. Esto implica también la capacidad para obtener una rápida realimentación de calidad mientras el proceso está en ejecución, para cada sustrato. La capacidad de aprender del proceso también permite el sistema de control ser mejor cuando el proceso se ha ejecutado durante un largo período de tiempo y se incrementa el conjunto de factibilidad. La capacidad para supervisar el electrolito según se está usando, sin extraer una muestra para análisis,
45 proporciona también la posibilidad de reducir el consumo de productos químicos y posiblemente incrementar la vida del baño.
50

Un aspecto adicional de la invención proporciona un circuito paralelo para permitir que se superponga una señal adicional sobre la forma de onda que se aplica al sustrato durante el proceso de deposición. Un ejemplo de esto se muestra esquemáticamente en la figura 13. En esta realización de la invención, puede añadirse una señal tal como un barrido de corriente o de tensión de pequeña amplitud resultante de una fuente adicional 15 a la forma de onda usada para deposición. Esta señal superpuesta puede usarse a continuación para proporcionar una señal de salida que se usa para supervisar el sistema y proceso de deposición electroquímica.
55

La señal que se superpone con la forma de onda del proceso se diseña de modo que no impacte de modo adverso

en los resultados del proceso cuando se añade a la forma de onda del proceso normal. Dichas consideraciones pueden conducir a cambios en la corriente o potencial de hasta el 10 % de la corriente o potencial normales del proceso. Más preferentemente, el cambio en la corriente o potencial puede ser menor del 1 % o 2 % del valor normal del proceso. Necesitará determinarse el impacto en el proceso del producto caso por caso y dependerá del proceso particular que se está realizando, la sensibilidad del producto a variaciones en la forma de onda utilizada durante el proceso, y a la forma de onda particular que se superpone sobre la forma de onda del proceso. La forma de onda superpuesta ha de determinarse de un modo que proporcione información adicional en los resultados de análisis electroquímico sin impactar de modo adverso en el producto que se somete al proceso de deposición electroquímica en la mayor parte de los casos.

La forma de onda superpuesta se elegirá normalmente de modo que proporcione un pequeño cambio, con relación a la forma de onda del proceso normal. Las formas de onda de ejemplo que podrían superponerse con la forma de onda del proceso incluyen, pero sin limitarse a, barridos de tensión o corriente de baja amplitud con forma triangular dependiente del tiempo, barridos de tensión o corriente de baja amplitud con forma sinusoidal dependiente del tiempo, saltos de tensión o corriente de baja amplitud, modulación de la corriente de baja amplitud con frecuencia variable, o variaciones similares que proporcionen salidas de corriente y/o potencial que puedan usarse para proporcionar información electroquímica acerca del proceso o de la química que se está usando.

El resultado de proporcionar una forma de onda adicional que se superpone con la forma de onda del proceso puede ser proporcionar la capacidad para realizar análisis electroquímicos adicionales sobre el proceso y/o sobre uno o más de los electrolitos usados en el proceso de deposición o grabación electroquímica. Esto podría proporcionar resultados de análisis tales como espectroscopia de impedancia electroquímica, voltametría cíclica, voltametría en escalera, o similares. Puede elegirse una forma de onda o formas de onda adecuadas de modo que proporcionen un conjunto de resultados de análisis electroquímico que sea probable que sean sensibles a cambios en el electrolito o electrolitos que se están supervisando, o a cambios en el proceso o equipos que se usan para realizar el proceso. Se espera también que los resultados del análisis sean sensibles a variaciones en los productos entrantes cuando el proceso de deposición electroquímico se está realizando sobre dicho producto.

Se realizó un experimento en el que una parte de un sustrato de oblea semiconductora se sometió a un proceso de deposición electroquímica representativo de una parte de un proceso de deposición electroquímica usado para depositar aleación de soldadura de estaño plata, similar al mostrado en la figura 5. Se usó un escalón de densidad de corriente de 9 amperios por decímetro cuadrado (A/dm^2), pero con una pequeña variación de amplitud de corriente superpuesta con el nivel de corriente de CC. La pequeña variación en la amplitud de la corriente fue de frecuencia variable para permitir un análisis espectroscópico de impedancia de la señal. Esta pequeña señal de amplitud se consideró de un 2 % de cambio en el nivel de la corriente de CC. El experimento se realizó con dos muestras de química: una de las cuales proporcionó buenos resultados de proceso sobre los sustratos de la oblea de semiconductor, y la otra que proporcionó resultados de proceso perjudiciales sobre el mismo tipo de sustrato. La deposición desde la segunda solución dio como resultado un comportamiento de deposición bimodal que sobre algunos resaltes se depositó con un grosor de deposición anormalmente bajo, mientras que se depositó sobre otros resaltes de una forma más normal, dando como resultado resaltes gruesos debido a la corriente ligeramente incrementada disponible.

Cuando se realizó este experimento usando química que proporciona buenos depósitos, el depósito fue como se esperaba, incluso después de añadir las pequeñas variaciones de amplitud de corriente a la corriente de CC normal. Por lo tanto, podría usarse el mismo planteamiento con sustratos de productos reales.

Como se ve en la figura 13, hubo una diferencia significativa en los resultados electroquímicos a partir de estas dos muestras, lo que podría usarse para identificar dónde hay un problema con la química. Este tipo de análisis de huella añade capacidad adicional para la realización de una pequeña modificación a la forma de onda eléctrica normal del proceso. La figura 13a muestra los valores de impedancia real en función de la frecuencia para las dos químicas descritas en el párrafo anterior. La figura 13b muestra la diferencia en el ángulo de fase trazado contra la frecuencia. La figura 13c muestra la diferencia en resultados para los mismos dos baños en la forma del componente imaginario de la impedancia en función del componente real de la impedancia, comúnmente denominado como un gráfico de Nyquist. Tomados en conjunto, los trazados de la figura 14 demuestran la capacidad para diferenciar la buena química de la química que se ha modificado debido a la operación y produce pobres resultados sobre sustratos del producto.

Como se ha sugerido anteriormente, los métodos de análisis electroquímico descritos en el presente documento pueden ser sensibles a variaciones en parámetros tales como: resistencia de contacto eléctrico en el cátodo o ánodo, grosor o resistividad de la capa de semilla, salida de la fuente de alimentación, contaminación o residuos del producto, contaminantes químicos del electrolito, área superficial sometida al proceso, o concentraciones de constituyentes del electrolito. Los métodos descritos en el presente documento pueden ser por lo tanto muy poderosos en la supervisión de cambios en el proceso de deposición electroquímico o en los electrolitos usados para el proceso.

Tabla 2

Problema	Efecto	Respuesta	Resolución preferida de los datos de seguimiento
Resistencia de contacto del cátodo	Incremento de la impedancia	Detener el proceso	s
Resistencia de contacto del ánodo	Incremento de la impedancia	Detener el proceso o modificar el proceso	s
Resistencia de contacto (general)	Incremento de la impedancia	Detener el proceso	s
Variación del grosor de la capa de semilla	Cambio de la impedancia	Modificar el proceso	ms
Variación del resistividad de la capa de semilla	Cambio de la impedancia	Detener el proceso	ms
Corrientes de fuga en el sistema	Las corrientes se suman	Detener el proceso	ms
Variación en la salida de la fuente de alimentación	Diversos	Detener el proceso	ms
Contaminación o residuos de producto	Diversos	Detener el proceso	ms
Electrolito contaminado	Diversos	Modificar el proceso	ms
Variación en el área superficial activa	Diversos	Modificar el proceso	ms
Variaciones de concentración en el constituyentes del electrolito	Diversos	Rellenar	ms

Tabla 1. Problemas que pueden detectarse usando el método de análisis divulgado, efectos que pueden usarse para diagnosticar los problemas y respuestas que pueden iniciarse después de detectar los problemas.

- 5 En aún un aspecto adicional de la presente invención, la señal de salida puede usarse para proporcionar realimentación que se usa para controlar la fuente de alimentación usada para el proceso de deposición. En esta
- 10 realización, la salida de la fuente de alimentación puede variarse para compensar características medidas del análisis para compensar cambios (tales como eficiencia de corriente) que ocurren a todo lo largo de la vida del electrolito, y/o cuando se usan o consumen los ánodos. Este modo de operación permite que se ajuste el proceso de modo que su vida útil puede extenderse más allá de lo que sería sin dicho esquema de operación. Puede usarse la salida del análisis o un modelo que se basa en los datos de análisis para ajustar los parámetros de operación del proceso para mantener el producto dentro de sus especificaciones. Por ejemplo, si el electrolito cambia cuando se envejece, la salida de la fuente de alimentación puede ajustarse de tal forma que mantenga al proceso produciendo las propiedades de depósito deseadas sobre el producto.
- 15 Un ejemplo de esta realización es un caso en el que un electrolito usado para un proceso de recubrimiento metálico cambia a lo largo del tiempo de tal manera que desplaza el potencial requerido para depositar un metal deseado. Este comportamiento puede verse en la figura 14, por ejemplo, en donde el uso de un ánodo pobremente diseñado conduce a que se requiera polarización, o a un potencial incrementado para iniciar la deposición. Esto puede verse también en la figura 5. Una vez es conocido cómo detectar esta condición y cómo ajustar los parámetros de la fuente
- 20 de alimentación para mantener las propiedades de depósito deseadas puede usarse esta información para continuar la operación del proceso de tal manera que produzca un producto aceptable. Alternativamente, si la técnica analítica indica que la condición del electrolito está derivando hacia un intervalo inaceptable, pero aún no se ha alcanzado el límite de especificación, puede usarse la salida del análisis o de un modelo basado en el análisis para detener la ejecución de producto adicional hasta que el proceso se lleve de vuelta bajo control. Este método de operación podría ser ventajoso, por ejemplo, en el caso de lixiviado a partir de un sustrato microelectrónico, tal como componentes fotorresistivos, que se acumulan en el electrolito a lo largo del tiempo. Dicha condición puede provocar que la corriente con un potencial aplicado dado cambie según se exponen más sustratos al proceso, por ejemplo, como se muestra en la figura 15.
- 25 En aún otra realización de la presente invención, la información recogida se usa para producir un factor de calidad que representa la calidad del proceso de deposición, y también por lo tanto del depósito sobre el sustrato microelectrónico. El factor de calidad puede crearse a partir de resultados electroanalíticos, resultados de análisis químicos clásicos, comparaciones con formas de onda eléctricas esperadas, y otros similares. El factor de calidad se
- 30

supervisa entonces para asegurar que los productos que se están produciendo son de suficiente calidad. Si el factor de calidad se ve que tiende hacia un límite inaceptable, deben tomarse medidas para modificar el proceso para mejorar el factor de calidad o deben tomarse medidas para detener la producción hasta que el proceso pueda modificarse para producir un producto que tenga un factor de calidad más preferible.

5 Se prefiere adicionalmente que se usen electrodos de pH como electrodos de referencia, como se divulga en el documento DE 10 2012 106 831 A1. Como electrodos de pH se usan preferentemente electrodos de vidrio o electrodos email, en donde un electrodo de vidrio de acuerdo con la presente invención es un electrodo de vidrio simple que incluye un sistema de fugas 30, un electrodo 31, un amortiguador o electrolito interior 32 y una membrana de vidrio 33, como se muestra en la figura 16. Los electrodos de pH preferidos no son electrodos de
10 vidrio combinados, usados normalmente como celdas de medición de barra única.

Los electrodos de pH se prefieren dado que no contaminan el baño, dado que son estables a largo plazo y no cambian el potencial después de que se apliquen pequeñas corrientes al electrodo.

La invención se refiere a un sistema de análisis electroquímico que utiliza uno o más sustratos como electrodo(s) de trabajo y la potencia de entrada de una fuente de alimentación del proceso para proporcionar la energía de entrada
15 en la forma de corriente y/o potencial entre el (los) electrodo(s) de trabajo y uno o más contraelectrodos. El sistema tiene la capacidad de analizar el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo y al menos uno de entre: uno o más electrodos de referencia; o uno o más contraelectrodos; para proporcionar una señal de salida. Los uno o más sustratos preferibles comprenden una o más obleas de sustrato o tarjetas de circuito impreso. El sistema de análisis electroquímico usa un método de análisis de toma de huella para tener un indicador de si la química y/o el proceso
20 están operando en el intervalo normalmente esperado.

Una fuente adicional de alimentación de entrada puede conectarse en paralelo con la fuente de alimentación del proceso. La fuente adicional de alimentación de entrada se usa para incrementar la fuente de alimentación del proceso mediante el suministro de una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial que se usa para
25 ayudar en el análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por la forma de onda del proceso. La (las) salida(s) del sistema de análisis electroquímico pueden suministrarse a un modelo que se usa para producir un predictor de calidad cuantitativo que proporciona información acerca de si la química (factor de salud del baño) y/o proceso (factor de salud del equipo) están operando dentro del intervalo esperado o si se están aproximando o han entrado en un intervalo de operación anormal. El sistema puede usar un predictor de calidad en la realimentación con un sistema de deposición para proporcionar control del proceso de deposición mediante el ajuste de la fuente de alimentación del proceso. El modelo y el predictor de calidad pueden diseñarse para aprender a lo largo del tiempo para distinguir entre comportamiento normal y anormal. Los parámetros de calidad del producto se realimentan al modelo para ayudarle a refinar la diferenciación entre resultados del proceso buenos y malos, y para permitirle estrechar las diferencias entre resultados del proceso buenos y malos según se realimentan más datos al modelo.

35 La invención también se refiere a un sistema de análisis electroquímico que utiliza uno o más sustratos como electrodo(s) de trabajo y tiene la capacidad de analizar el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo y uno o más electrodos de referencia para proporcionar una huella como señal de salida que se representa como un parámetro en función de un segundo parámetro, seleccionándose dichos parámetros de entre el grupo de:
40 diferencia de potencial, tiempo, temperatura, corriente, componente real de la impedancia, componente imaginario de la impedancia, frecuencia. Preferentemente el uno o más sustratos comprenden una o más obleas de sustrato.

El sistema de análisis electroquímico puede usar un método de análisis de toma de huella para tener un indicador de si la química y/o proceso está operando en el intervalo normalmente esperado.

Puede conectarse una fuente de alimentación de entrada entre el uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos. La fuente adicional de alimentación de entrada se usa para incrementar el análisis del proceso
45 mediante el suministro de una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial que se usa para ayudar en el análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por el proceso.

Preferentemente, la (las) salida(s) del sistema de análisis electroquímico se suministran a un modelo que se usa para producir un predictor de calidad cuantitativo que proporciona información acerca de si la química (factor de salud del baño) y/o proceso (factor de salud del equipo) están operando dentro del intervalo esperado o si se están aproximando o han entrado en un intervalo de operación anormal.
50

El sistema puede usar un predictor de calidad de la realimentación con un sistema de deposición para proporcionar control del proceso de deposición mediante el ajuste de la fuente de alimentación del proceso. El modelo y el predictor de calidad pueden diseñarse para aprender a lo largo del tiempo para distinguir entre comportamiento normal y anormal. Los parámetros de calidad del producto se realimentan al modelo para ayudarle a refinar la
55

diferenciación entre resultados del proceso buenos y malos, y para permitirle estrechar las diferencias entre resultados del proceso buenos y malos según se realimentan más datos al modelo.

5 El modelo y el predictor de calidad pueden diseñarse para aprender a lo largo del tiempo para distinguir entre comportamiento normal y anormal. Los parámetros de calidad del producto se realimentan al modelo para ayudarle a refinar la diferenciación entre resultados del proceso buenos y malos, y para permitirle estrechar las diferencias entre resultados del proceso buenos y malos según se realimentan más datos al modelo.

10 Puede superponerse una forma de onda adicional de alimentación de entrada con la forma de onda del proceso. La forma de onda adicional se usa para incrementar la forma de onda del proceso mediante el suministro de una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial que se usa para ayudar en el análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por la forma de onda del proceso.

15 La invención se refiere también a un método para un proceso de arranque de bajo coste que comprende el uso de toma de huella electroquímica de un proceso y/o electrolito usado en el proceso para proporcionar una salida que representa el rendimiento del proceso. El aspecto de bajo coste del método se deriva de la eliminación de la necesidad de caracterizar el rendimiento del proceso en función del cambio en la composición de electrolito de al menos un electrolito usado en el proceso. El método utiliza la huella electroquímica del proceso y/o electrolito para representar un proceso operando normalmente.

20 En la presente realización la huella electroquímica se produce mediante el uso de al menos uno de los electrodos de un aparato de deposición electroquímica según el electrodo de trabajo produce la huella electroquímica. El método puede comprender además el uso de la huella electroquímica al menos como parte de una entrada a un modelo que proporciona un predictor de calidad cuantitativo como su salida. El predictor de calidad se compara con los resultados del proceso, que se realimentan al modelo después de que se complete el proceso, para ser capaz de predecir la calidad relativa esperada del producto producido según continúa en ejecución el proceso.

25 Adicionalmente, el modelo y predictor de calidad pueden diseñarse para aprender a lo largo del tiempo para comparar el predictor de calidad con un conjunto de factibilidad y/o calidad de producto. Los parámetros de calidad del producto se realimentan al modelo para ayudarle a refinar la correlación entre calidad del producto y el predictor de calidad generado por el modelo, y para permitirle mejorar la correlación según se realimentan más datos al modelo.

30 Adicionalmente, puede usarse un modelo de decisión para evaluar los parámetros de entrada y determinar cuáles son útiles para la creación de una medición de calidad.

La invención proporciona también un conjunto de datos de entrenamiento para un método de análisis electroquímico que incluye soluciones envejecidas. El conjunto de datos de entrenamiento para el método de análisis electroquímico puede generarse a lo largo del transcurso del tiempo mientras está en ejecución el proceso.

35 La invención se refiere también a un método de análisis para un proceso electroquímico que identifica mecanismos de fallo basándose en la salida del método de análisis. Comprendiendo el método de análisis: utilizar uno o más sustratos como electrodo(s) de trabajo y uno o más electrodos de referencia para proporcionar una señal de salida.

El método análisis puede ser capaz también de aprender mecanismos de fallo del proceso a través de la realimentación de datos según se ejecuta el proceso.

40 Adicionalmente, el sistema puede ser capaz de identificar mecanismos de fallo asociados con los sustratos o equipos del sistema.

La invención se refiere también a un método de análisis que usa un dispositivo de procesamiento de señales de alta velocidad para procesar datos con tasas de adquisición dentro del intervalo de minutos a nanosegundos, siendo usados los datos para tomar decisiones con relación a la conmutación de, o modificación de, un parámetro del proceso que es un parámetro de entrada para un proceso electroquímico.

45

REIVINDICACIONES

1. Un método de análisis electroquímico para supervisión y control de la calidad de los procesos de deposición electroquímica y/o recubrimiento metálico, usando el método de análisis electroquímico un método de análisis de toma de huella de una señal de salida durante los procesos de deposición electroquímica y/o recubrimiento metálico para tener un indicador de si la química y/o proceso están operando en el intervalo normalmente esperado, utilizando el método uno o más sustratos del propio proceso de deposición y/o recubrimiento metálico como electrodo(s) de trabajo del método de análisis electroquímico y en el que el uno o más sustratos comprenden una o más obleas de sustrato o tarjetas de circuito impreso o intermediadores o cualquier otra forma de sustratos electrónicos
- 5
- 10 a) con lo que se analiza el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo y uno o más electrodos de referencia para proporcionar una huella de la señal de salida que se representa como diferencia de potencial en función del tiempo o
- b) la alimentación de entrada de una fuente de alimentación del proceso para proporcionar la energía de entrada en la forma de corriente y/o potencial entre el (los) electrodo(s) de trabajo y un contraelectrodo, utilizando el método el potencial entre el uno o más electrodo(s) de trabajo y al menos uno de: uno o más electrodos de referencia; o uno o más contraelectrodos; para proporcionar una huella como señal de salida.
- 15
2. El método de la reivindicación 1 en el que
- a) se conecta una fuente de alimentación de entrada entre el uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos de modo que suministre una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial para ayudar en el análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por el proceso, o
- 20 b) la corriente o potencial entre uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos se usa como una señal de entrada adicional.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2 en el que se superpone una forma de onda adicional de alimentación de entrada con la forma de onda del proceso, usándose la forma de onda adicional para incrementar la forma de onda del proceso mediante el suministro de una fuente adicional de variación de corriente y/o potencial que se usa para ayudar en el análisis mediante la generación de una forma de onda que proporciona información más allá de la que se proporcionaría solamente por la forma de onda del proceso.
- 25
4. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que las señales de salida se suministran a un modelo que se usa para producir un predictor de calidad cuantitativa que proporciona información acerca de si la química (factor de salud del baño) y/o proceso (factor de salud del equipo) están operando dentro del intervalo esperado o si se están aproximando o han entrado en un intervalo de operación anormal.
- 30
5. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que el sistema usa un predictor de calidad en la realimentación con un sistema de deposición para proporcionar control del proceso de deposición mediante el ajuste de la fuente de alimentación del proceso.
- 35
6. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que el modelo y el predictor de calidad se diseñan para aprender a lo largo del tiempo para distinguir entre comportamiento normal y anormal mediante la realimentación de los parámetros de calidad del producto en el modelo para ayudarle a refinar la diferenciación entre resultados de proceso buenos y malos, y para permitirle estrechar las diferencias entre resultados del proceso buenos y malos según se realimentan más datos al modelo.
- 40
7. Un método para análisis de contaminante de un electrolito basado en ácido que usa una huella electroquímica del electrolito para indicar la presencia de al menos un contaminante electroquímicamente activo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el electrolito basado en ácido comprende una solución de al menos uno de los siguientes ácidos en agua: ácidos fórmico, etanoico, propanoico, butanoico, metanosulfónico, etanosulfónico, propanosulfónico, 2-propanosulfónico, butanosulfónico, 2-butanosulfónico, pentanosulfónico, cloropropanosulfónico, 2-hidroxietano-1-sulfónico, 2-hidroxiopropano-1-sulfónico, 2-hidroxibutano-1-sulfónico, 2-hidroxipentanosulfónico, ailsulfónico, 2-sulfoacético, 2- o 3-sulfopropiónico, sulfosuccínico, sulfomaleico, sulfofumárico, bencenosulfónico, toluenosulfónico, xilenosulfónico, nitrobencenosulfónico, sulfobenzoico, sulfosalicílico, y benzaldehidosulfónico.
- 45
- 50
9. El método de acuerdo con la reivindicación 1 en el que la señal de salida se usa para proporcionar realimentación que se usa para controlar la fuente de alimentación usada para el proceso de deposición.

- 5 10. Un sistema electroquímico para deposición electroquímica y/o grabado electroquímico y para análisis que comprende uno o más electrodos de trabajo (11), uno o más contraelectrodos (12) y uno o más electrodos de referencia (13), una fuente de alimentación (14) y uno o más sustratos, utilizándose el uno o más sustratos para el propio proceso de deposición y/o recubrimiento metálico como electrodo(s) de trabajo (11) y en el que el uno o más sustratos comprenden una o más obleas de sustrato o tarjetas de circuito impreso y mediante el que la alimentación de entrada de la fuente de alimentación del proceso (14) proporciona energía de entrada en la forma de corriente y/o potencial entre el (los) electrodo(s) de trabajo (11) y uno o más contraelectrodos (12), teniendo el sistema la capacidad de analizar el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo (11) y al menos uno del uno o más electrodos de referencia (13); o uno o más contraelectrodos (12); para proporcionar una señal de salida.
- 10 11. Un sistema electroquímico para deposición electroquímica y/o grabado electroquímico y para análisis que comprende uno o más electrodos de trabajo (11), uno o más electrodos de referencia (13), uno o más contraelectrodos (12) y uno o más sustratos, utilizándose el uno o más sustratos para el propio proceso de deposición y/o recubrimiento metálico como electrodo(s) de trabajo (11) y en el que el uno o más sustratos comprenden una o más obleas de sustrato o tarjetas de circuito impreso, teniendo el sistema la capacidad para analizar el potencial entre el uno o más electrodos de trabajo (11) y uno o más electrodos de referencia (13) para proporcionar una señal de salida, estando representadas la señal de salida como un parámetro en función de un segundo parámetro, seleccionándose dichos parámetros de entre el grupo de: diferencia de potencial, tiempo, temperatura, corriente, componente real de la impedancia, componente imaginario de la impedancia, frecuencia.
- 15
- 20 12. El sistema de la reivindicación 11 en el que la fuente adicional (16) de potencia de entrada se conecta o bien en paralelo con la fuente de alimentación del proceso (14) o bien entre el uno o más sustratos y uno o más contraelectrodos (12), usándose la fuente adicional (15) de alimentación de entrada para suministrar una variación de corriente y/o potencial adicional.
13. Sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el electrodo de referencia es un electrodo de pH.

25

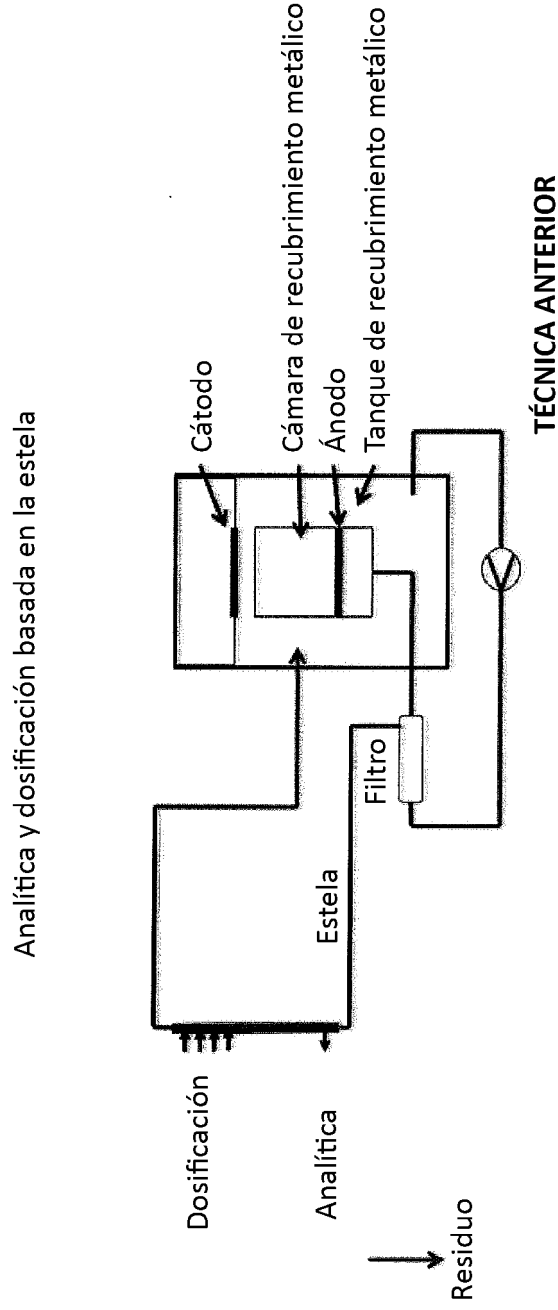


Figura 1. Un esquema de un sistema electroanalítico que se diseña para extraer una muestra de electrolito y analizarla para control del proceso.

Sistemas RTA en tanque

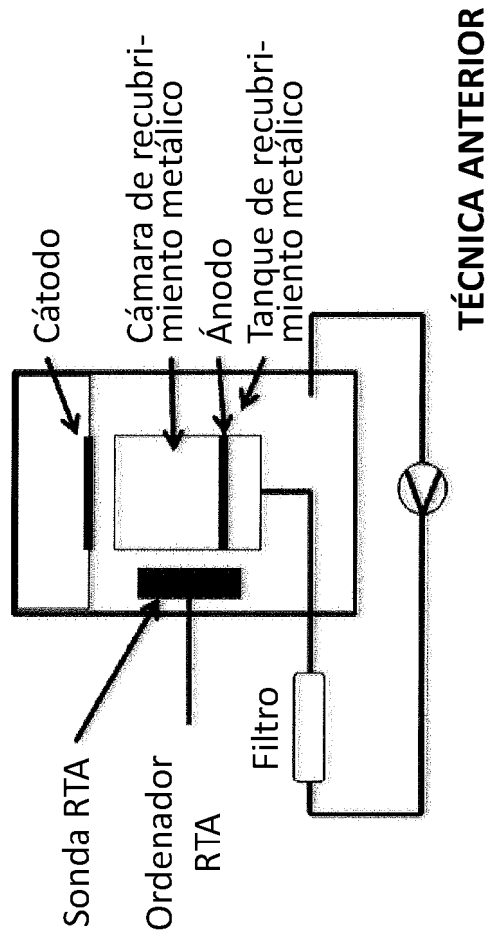


Figura 2. Un esquema de un segundo sistema electroanalítico de la técnica anterior que se diseñó para analizar un electroлита in situ.

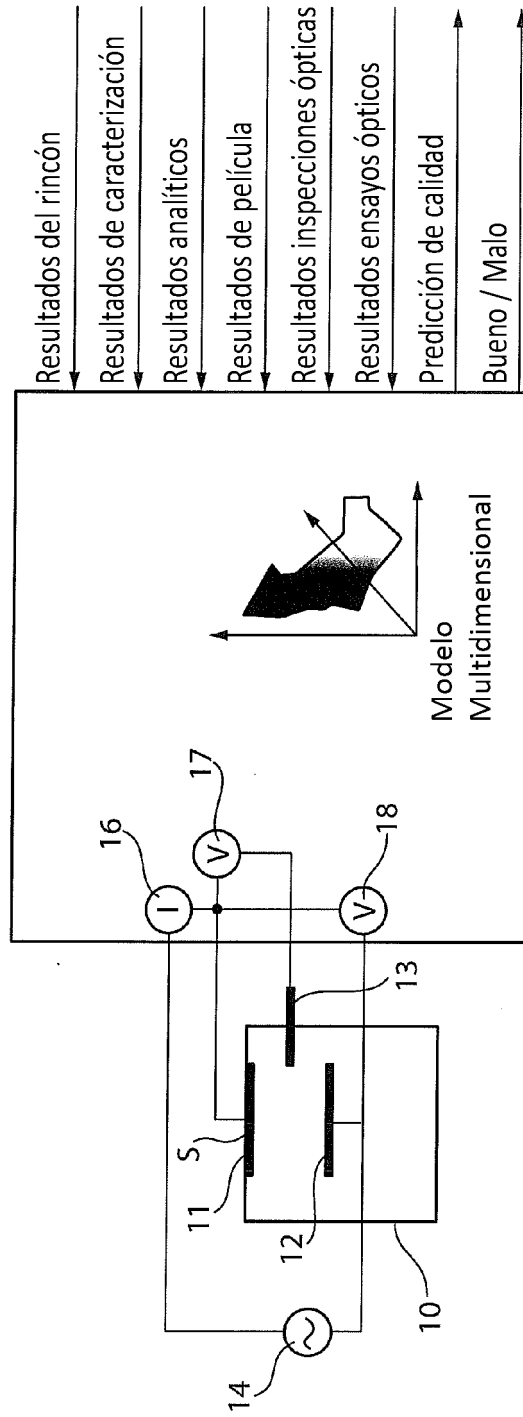


Figura 3

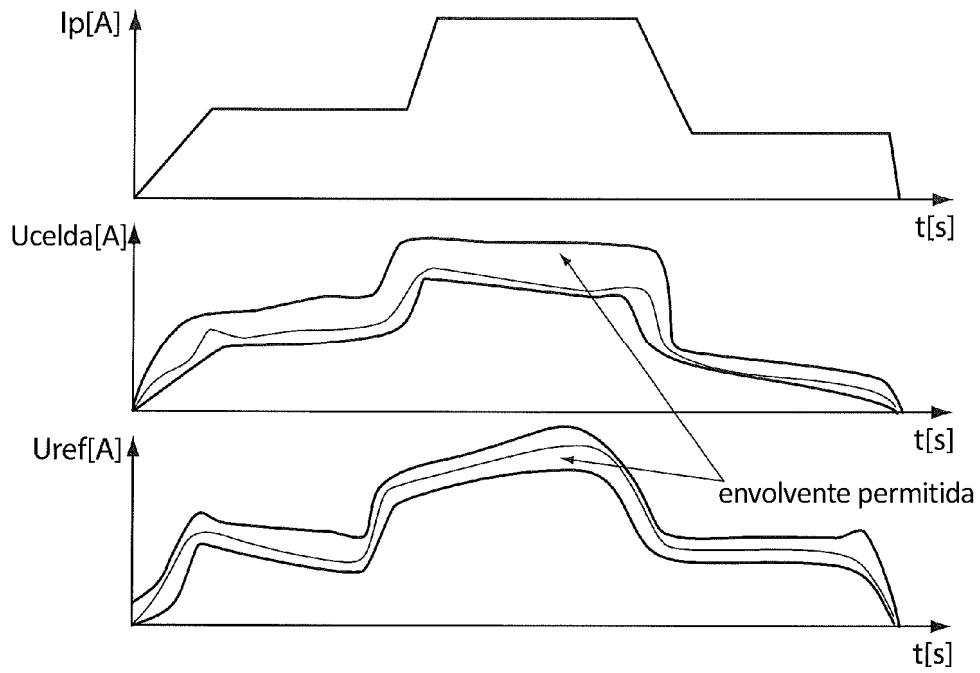


Figura 3a

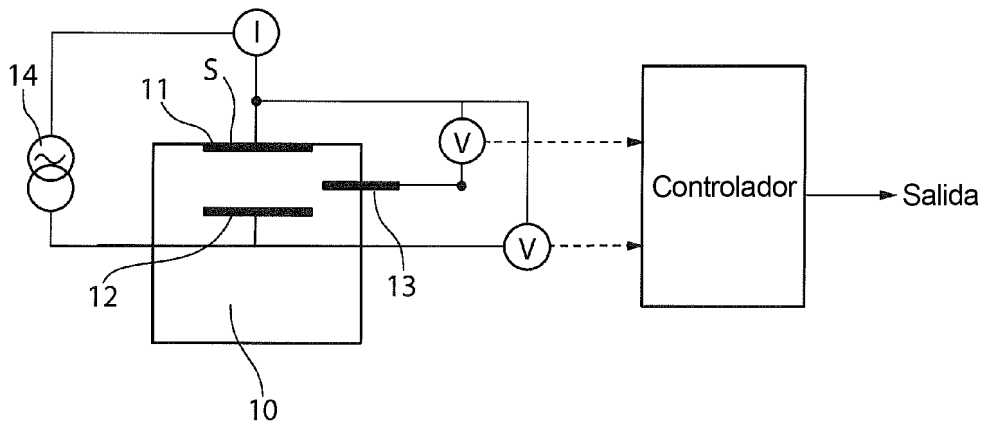


Figura 4

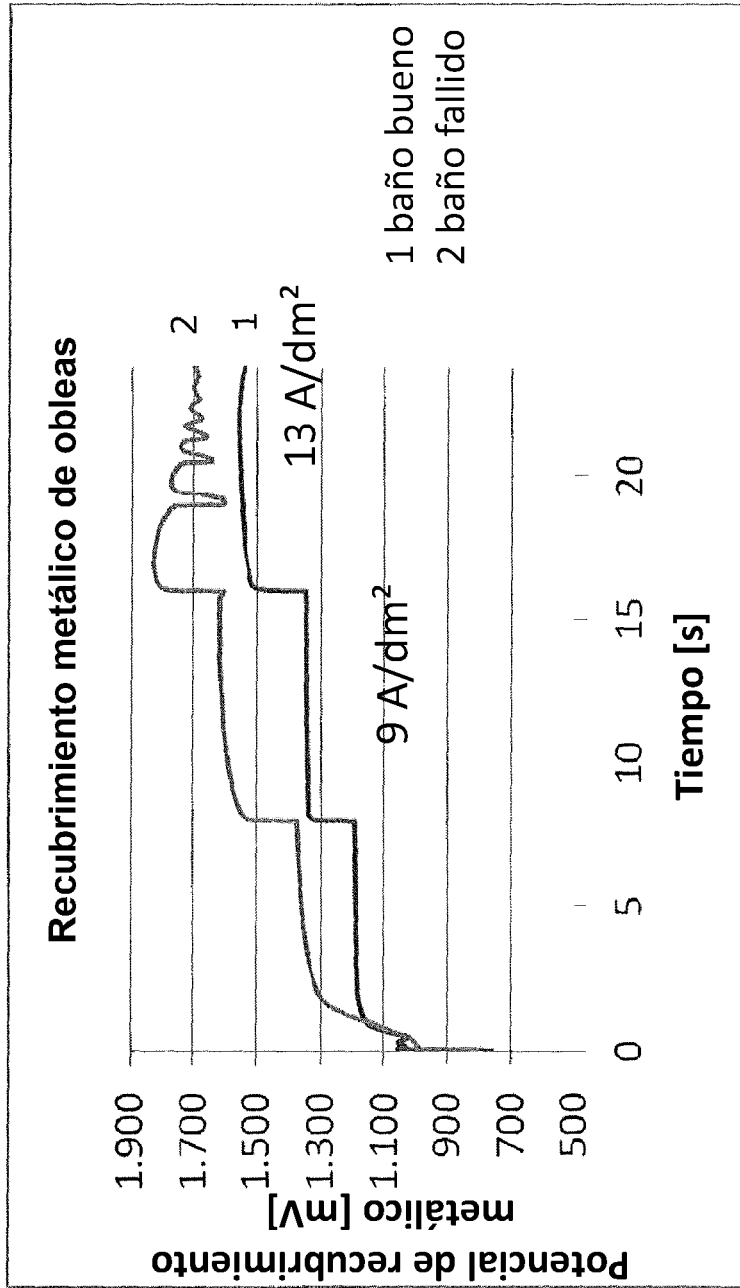


Figura 5

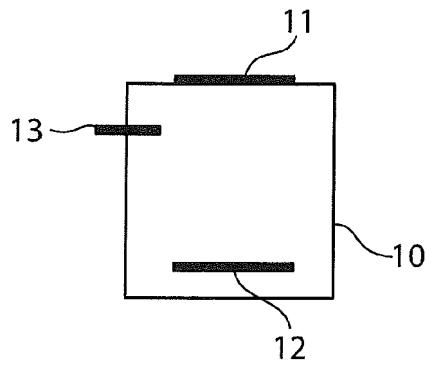


Figura 6

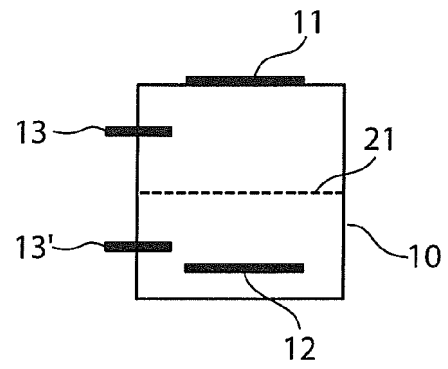


Figura 8

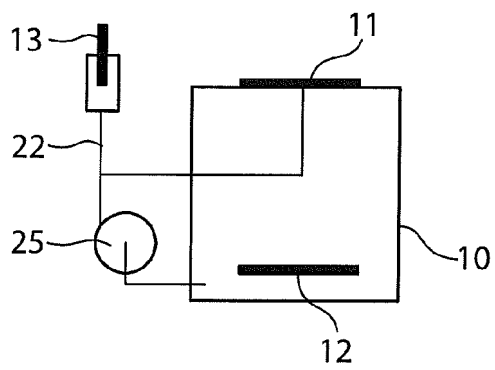


Figura 7

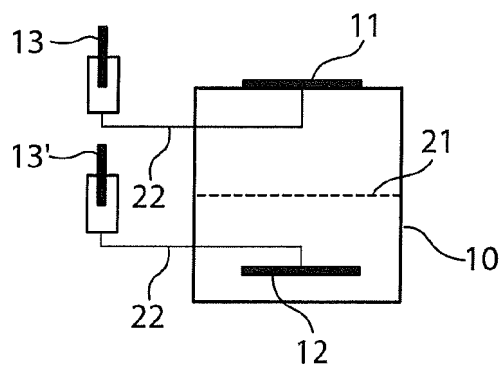


Figura 9

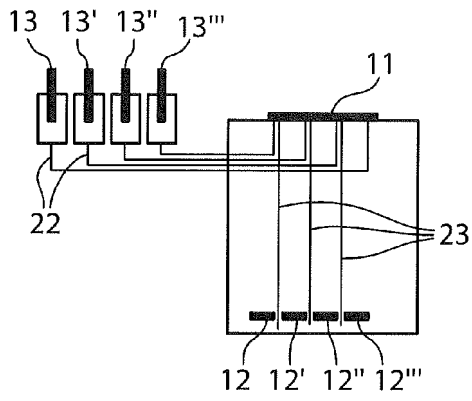


Figura 10

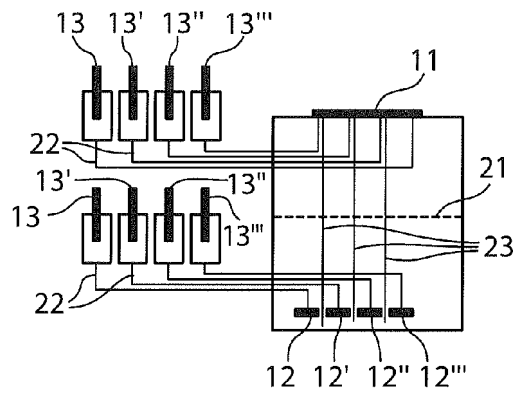


Figura 11

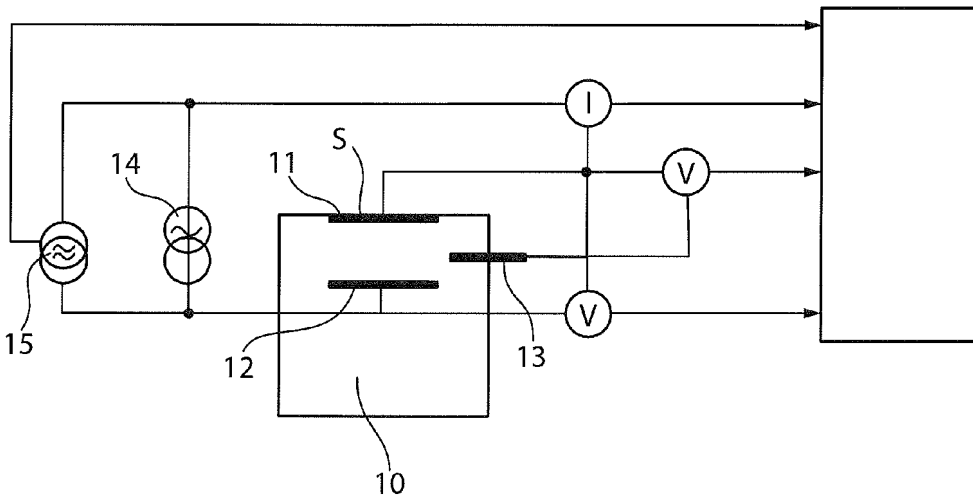


Figura 12

Espectroscopia de impedancia 1 Hz - 40 kHz Impedancia

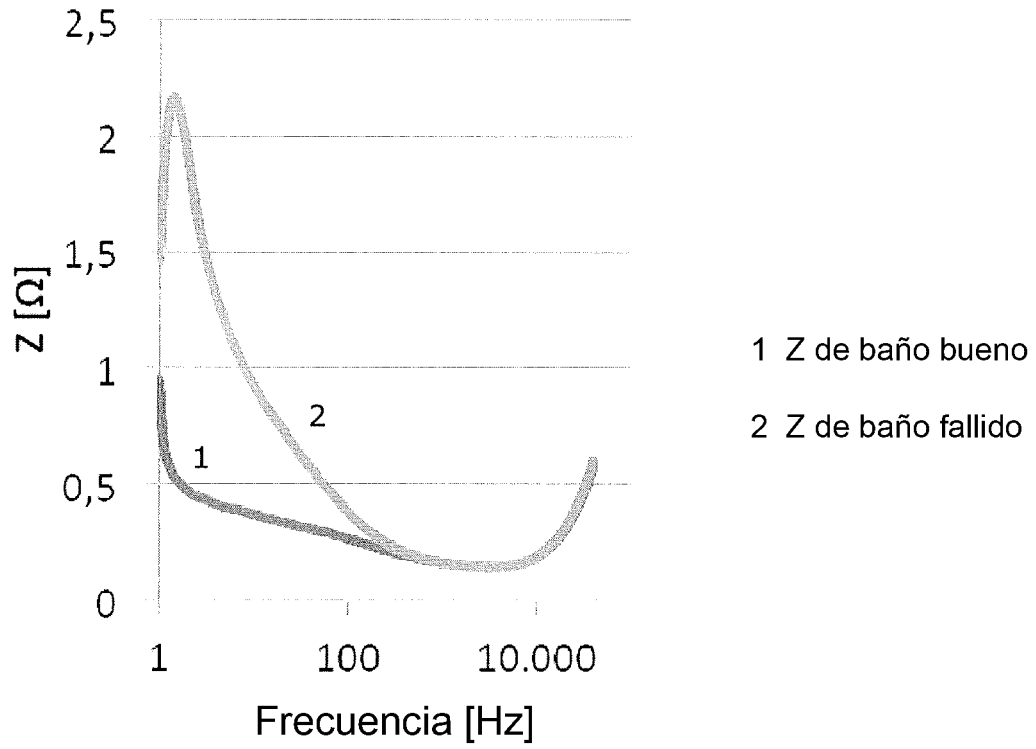


Figura 13a

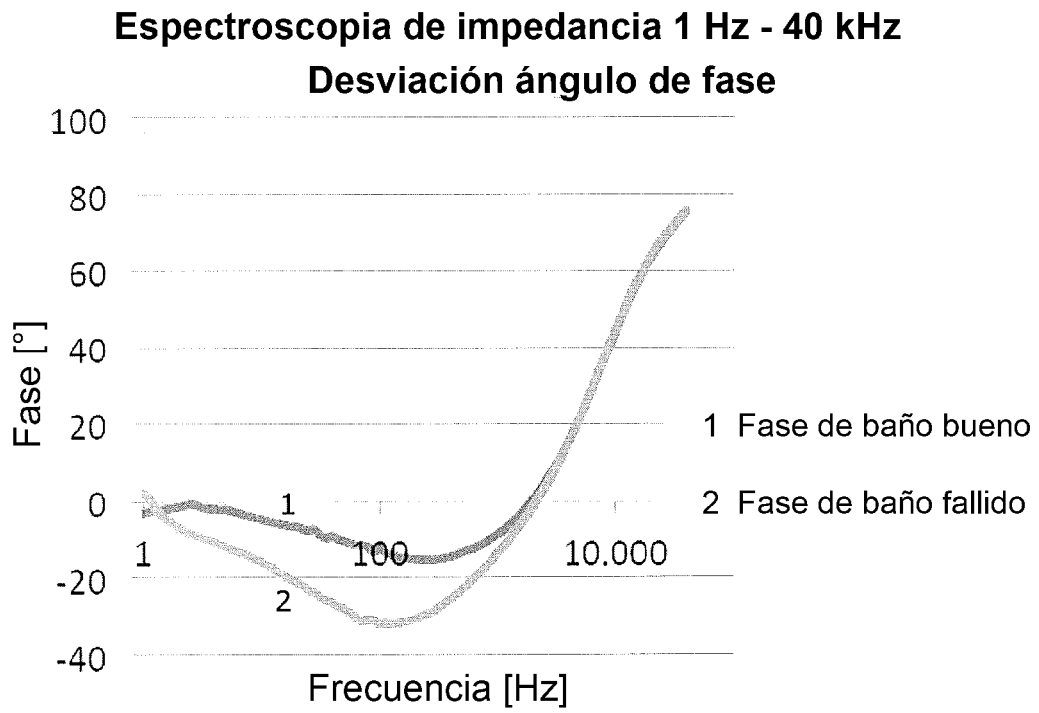


Figura 13b

Espectroscopia de impedancia 1 Hz - 40 kHz

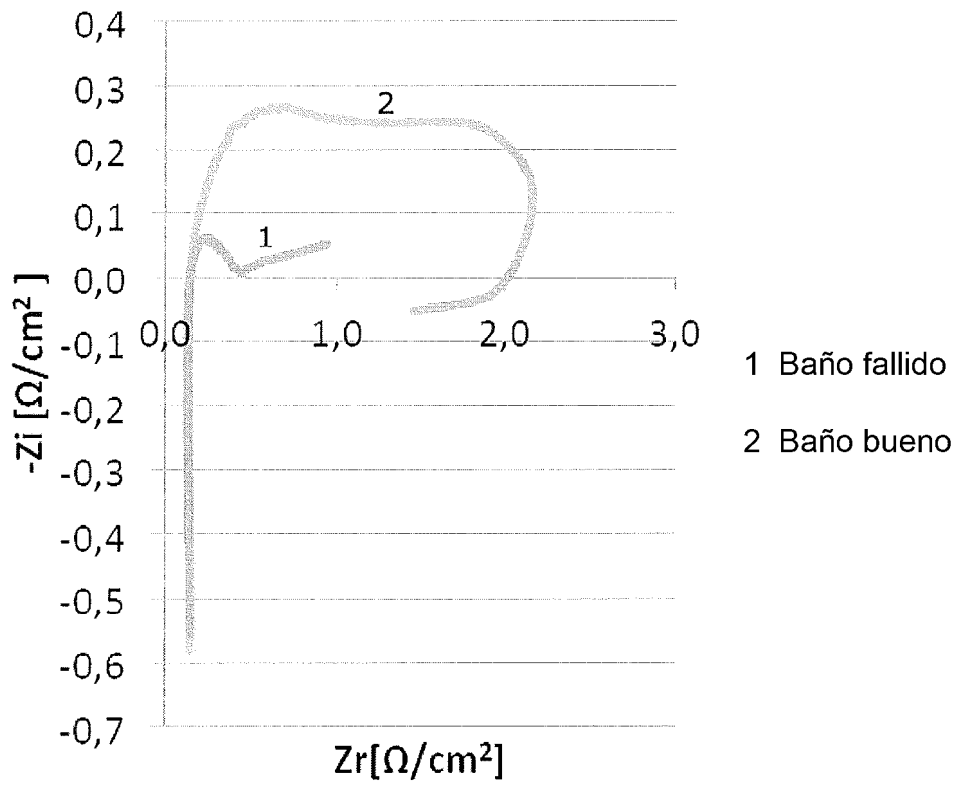


Figura 13c

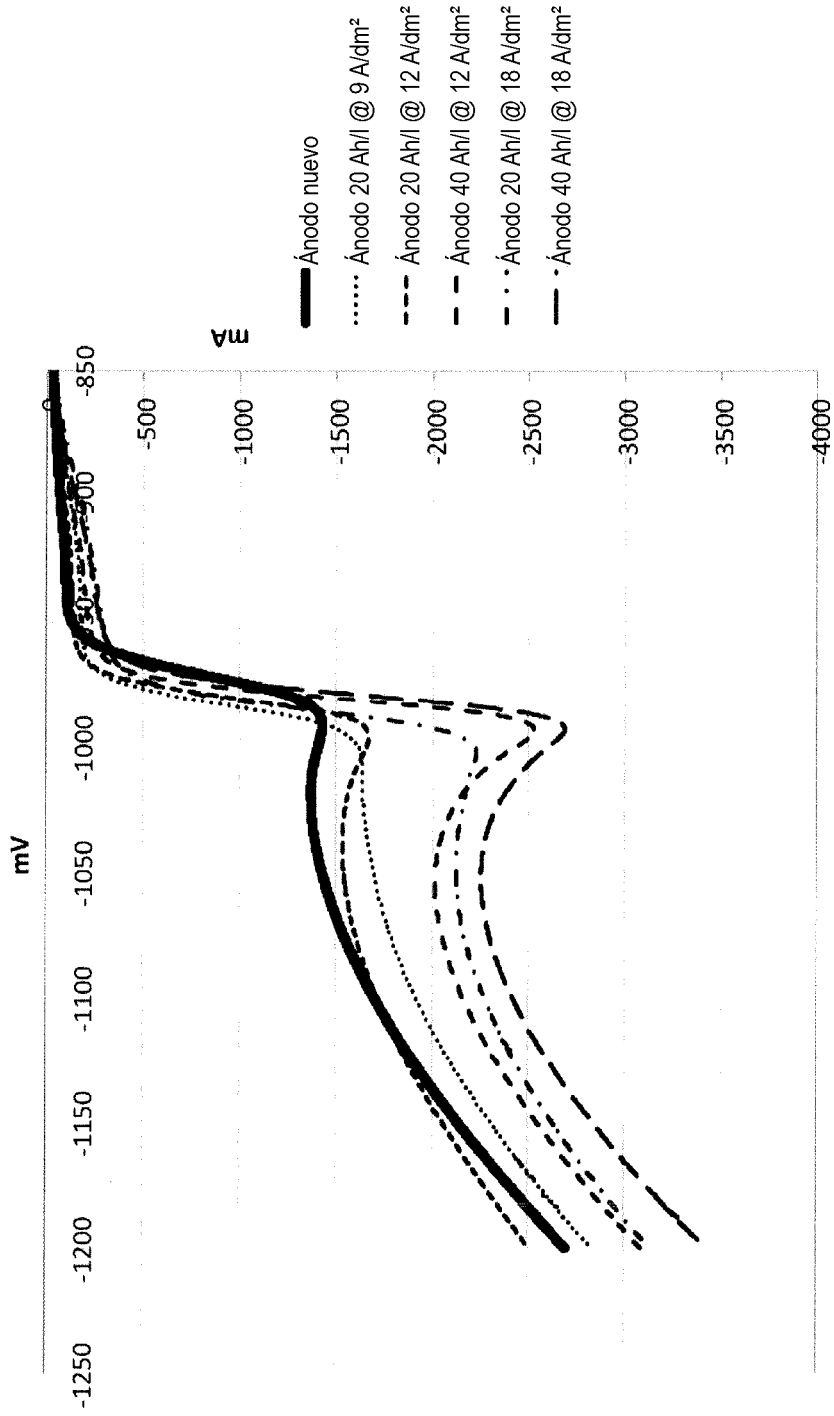


Figura 14

Dos fotorresistencias diferentes (ensayo de probeta)

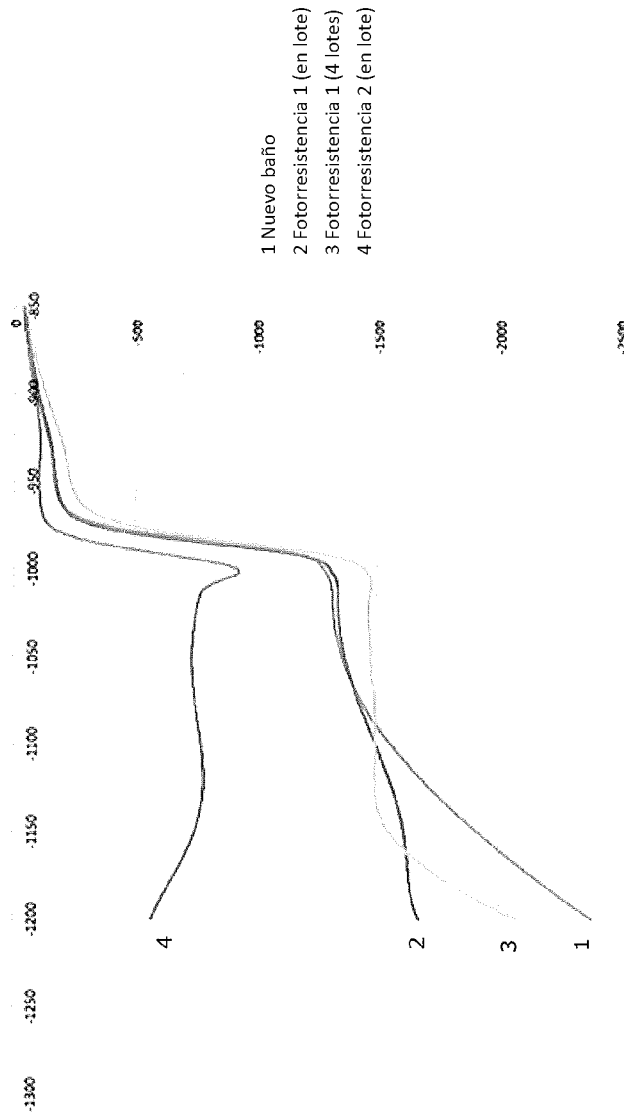


Figura 15

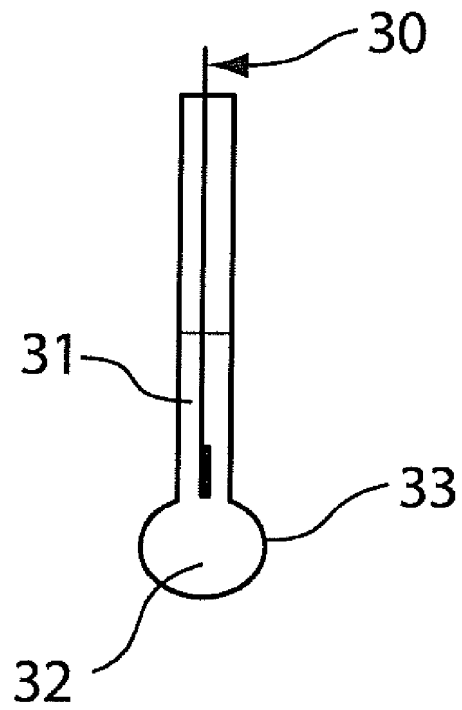


Figura 16