



M 2020

U. PORTO
FEUP FACULDADE DE ENGENHARIA
UNIVERSIDADE DO PORTO

ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA EM BANHOS DE ELETRODEPOSIÇÃO DE COBRE

JOÃO PEREIRA DOS SANTOS

DISSERTAÇÃO DE Mestrado APRESENTADA
À FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO EM
ENGENHARIA QUÍMICA

Mestrado Integrado em Engenharia Química

*Análise Qualitativa e Quantitativa em Banhos de
Eletrodeposição de Cobre*

Dissertação de Mestrado

de

João Pereira dos Santos

Desenvolvida no âmbito da unidade curricular de Dissertação

Realizado na

Amkor Technology Portugal, S.A. – Engenharia de Processo



Orientador na FEUP: Prof. Adélio Mendes

Coordenador na Amkor Technology Portugal, S.A. : Dr.^a Elsa Pereira



06/07/2020

DOCUMENTO CONFIDENCIAL. UTILIZAR APENAS PARA PROPÓSITOS DE AVALIAÇÃO.

Agradecimentos

Uma palavra de apreço ao meu orientador académico, Prof. Adélio Mendes e coordenadora na Amkor Technology Portugal, Dr.^a Elsa Pereira, Eng. Nuno Delduque, e a todos aqueles que direta ou indiretamente me auxiliaram no decorrer da presente dissertação.

O Prof. Adélio Mendes, orientador desta dissertação, é membro integrado do LEPABE – Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente Biotecnologia e Energia, financiado por: Financiamento Base - UIDB/00511/2020 da Unidade de Investigação - Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente, Biotecnologia e Energia – LEPABE - financiada por fundos nacionais através da FCT/MCTES (PIDDAC).

”Dans la vie, rien n’est à craindre, tout est à comprendre.”

Marie Curie

Resumo

A indústria dos semicondutores apresenta uma complexa e numerosa cadeia produtiva, exigindo um rigoroso controlo à escala micrométrica. O processo mais convencional de *Fan-Out Wafer-Level Packaging*, intitulado como *embedded Wafer-Level Ball Grid Array*, segmenta-se em quatro áreas processuais predominantes. A etapa de redistribuição incorpora processos de eletrodeposição sobre *wafers*, assegurando a corrente elétrica entre os *dies* e o exterior.

O presente projeto de dissertação, proposto pela Amkor Technology Portugal, proporciona uma exaustiva análise qualitativa e quantitativa em banhos de eletrodeposição de cobre. Pretende-se assim fundamentar implicações relativamente à variação dos principais componentes do banho eletrolítico de cobre, tanto á escala laboratorial como industrial. A mesma avaliação é requerida relativamente ao conteúdo orgânico total, indicador referente ao nível de contaminações orgânicas processuais.

Mediante onze ensaios laboratoriais sob distintas condições, potenciaram-se hipóteses através do conhecimento processual, análise qualitativa observável e quantitativa por meio de estatística descritiva. Transversalmente, a utilização de programas computacionais destinados a inteligência empresarial e analítica como o Microsoft Power BI, assim como programas de processos de extração, tratamento e carregamento de dados e de estatística correlacional, tais como o RStudio e Minitab, foram primordiais no desenvolvimento de premissas com base nos dados históricos adquiridos em períodos de produção.

Os resultados expostos intentam providenciar soluções concisas, facilitando a posterior tomada de decisão preventiva em engenharia de processo, associada ao controlo da concentração de Cu, H₂SO₄, HCl, aditivo orgânico e conteúdo orgânico total presente, em banhos de eletrodeposição de cobre. A concebível implementação de longo prazo potencia práticas avançadas de melhoria contínua dos modelos de simulação desenvolvidos.

Palavras Chave: Eletrodeposição; Qualitativa; Quantitativa; Estatística Descritiva; Correlação Linear; Base de Dados; Modelo de Regressão.

Abstract

The semiconductor packaging industry consists of a complex and numerous productive chain, demanding a rigorous control at a micrometric level. The most conventional process *Fan-Out Wafer-Level Packaging*, also known as *embedded Wafer-Level Ball Grid Array*, is segmented in four key areas. The redistribution stage incorporates electroplating processes on *wafers*, assuring the electric current communication between the *dies* and the circuit board.

The current dissertation project, in coordination with *Amkor Technology Portugal*, comprises an exhaustive qualitative and quantitative analysis regarding copper electroplating baths. The aim of this project is to analyse the behaviour of the copper electrolyte baths main components, at both industrial and laboratorial levels. A similar study is conducted regarding the total organic contaminations.

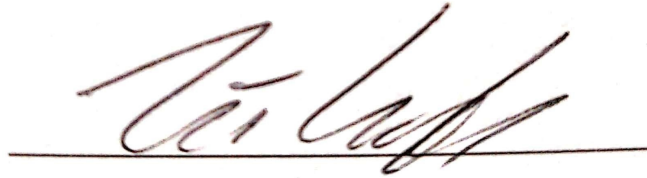
Through eleven laboratorial trials, all completed under different conditions, some hypothesis were developed backed by the acquired industrial processing know-how and powered by statistical methods. Additionally, the business intelligence and analytics software platform *Microsoft Power BI*, as well as statistical analysis softwares *RStudio* and *Minitab*, played a crucial role in retrieving valuable insights from past production datasets.

The resulting outcomes led to conceivable straightforward solutions, easing the decision making process associated with the control of Cu, H₂SO₄, HCl and organic additive respective chemical concentrations and total organic contaminations in copper electroplating baths. Their long term implementation could substantially optimize the prevailing simulation models.

Keywords: Electroplating; Qualitative; Quantitative; Descriptive Statistics; Linear Correlation; Databases; Regression Model.

Declaração

Declaro, sob compromisso de honra, que este trabalho é original e que todas as contribuições não originais foram devidamente referenciadas com identificação da fonte.



A handwritten signature in black ink, written over a horizontal line. The signature is stylized and appears to be 'C. L. S.' or similar.

06/07/2020

Conteúdo

Lista de Figuras	iii
Lista de Tabelas	ix
Notação e Glossário	x
1 Introdução	1
1.1 Enquadramento e Apresentação do Projeto	1
1.2 Amkor Technology Portugal, S.A.	3
1.3 Contributos do Autor para o Trabalho	4
1.4 Organização da Tese	4
2 Contexto e Estado da Arte	5
2.1 <i>Wafer-Level Packaging</i> (WLP)	5
2.1.1 Introdução do <i>Fan-In Wafer-Level Packaging</i> (FI-WLP)	5
2.1.2 Inovação do <i>Fan-Out Wafer-Level Packaging</i> (FO-WLP)	5
2.2 Tecnologia <i>embedded Wafer Level Ball Grid Array</i> (eWLB)	6
2.2.1 <i>Redistribution Layer</i> (RDL)	8
2.2.2 Fotolitografia (LITHO)	9
2.2.3 Pulverização Catódica (DRY)	10
2.2.4 <i>Plating, Wet Etching & Clean Top</i> (WET)	10
2.3 Eletrodeposição	12
2.3.1 Eletrólito de Cobre	13
2.3.2 Controlo de Processo	15
3 Materiais e Métodos	18
3.1 Ensaios Laboratoriais	18
3.2 Resultados Analíticos	21
3.3 Reabastecimento e Rendimento Produtivo	22
3.4 Conteúdo Orgânico	23
4 Resultados e Discussão	24
4.1 Análise aos Componentes do Banho Eletrolítico de Cobre	24
4.1.1 Ensaios Laboratoriais	24
4.1.2 Concentração	29
4.1.3 Reabastecimento	32
4.1.4 Identificação de Períodos Produtivos	35
4.1.5 Modelo de Regressão Linear de Concentração Relativa	35
4.2 Análise ao TOC do Banho Eletrolítico de Cobre	41
4.2.1 Ensaios Laboratoriais	41
4.2.2 Concentração do TOC <i>vs.</i> Reabastecimento Relativo de Aditivo Orgânico	42
5 Conclusões	45
6 Apreciação Final	47
6.1 Objetivos Realizados	47
6.2 Outros Trabalhos Realizados	47
6.3 Apreciação Final	47

7	Referências	48
A	Apêndice	52
A.1	Ensaio Laboratoriais	52
A.1.1	Ensaio Laboratoriais - Com <i>Pellets</i> (P)	52
A.1.2	Ensaio Laboratoriais TOC - Com <i>Pellets</i> (P)	56
A.1.3	Ensaio Laboratoriais - Sem <i>Pellets</i> (SP)	58
A.1.4	Ensaio Laboratoriais TOC - Sem <i>Pellets</i> (SP)	62
A.1.5	Ensaio Laboratoriais - Visão Geral	64
A.2	Concentração ACMS	67
A.2.1	Análise Estatística - PLA_001	68
A.3	Reabastecimento ACMS	69
A.3.1	Análise Estatística - PLA_002	71
A.3.2	Análise Estatística - PLA_003	71
A.4	Modelo de Regressão Linear de Concentração Relativa	72
A.4.1	Reabastecimento PLA_002	72
A.4.2	Reabastecimento PLA_003	73
A.4.3	Diluição PLA_002	75
A.5	Concentração TOC	76
A.5.1	Análise Estatística - PLA_001_TK1	76
A.5.2	Análise Estatística - PLA_002_TK1	79
A.5.3	Análise Estatística - PLA_002_TK2	80
A.5.4	Análise Estatística - PLA_002_TK3	81
A.5.5	Análise Estatística - PLA_003_TK2	82
A.5.6	Análise Estatística - PLA_003_TK4	83
B	Apêndice	84
B.1	Microsoft Power BI Desktop	84
B.1.1	Concentração ACMS	84
B.1.2	Reabastecimento ACMS	85
B.1.3	Produção <i>Plating</i>	86
B.1.4	Concentração TOC	87
A	Anexo	88
A.1	Otimização do Aditivo Orgânico e Distribuição de Corrente Elétrica	88
B	Anexo	90
B.1	Introdução à Estatística Correlacional - Pearson e Spearman	90
C	Anexo	91
C.1	Introdução ao Microsoft Power BI Desktop - Aplicabilidade e Reconhecimento	91

Lista de Figuras

1	Escala semi logarítmica do número de transístores por microprocessador em relação à data de lançamento. (Adaptado de [3])	1
2	Exemplo de <i>wafers</i> de 300 mm.	2
3	Exemplo de <i>dies</i> numa <i>wafers</i>	2
4	Representação esquemática de vista lateral do MC sobre o <i>die</i> e respetiva área <i>fan-out</i> . (Adaptado de [9])	3
5	Patente de <i>fan-in</i> WLP proposta pela Flip Chip Technologies. (Extraído de [14])	5
6	Patente de <i>fan-out</i> WLP proposta pela Infineon. (Extraído de [16])	6
7	Esquemática das principais etapas processuais de eWLB. (Extraído de [28]) .	8
8	Esquemática do processo de <i>spin coating</i> . (a) Administração do <i>resist</i> líquido sobre a <i>wafers</i> . (b) Dispersão do <i>resist</i> durante rotação. (Adaptado de [32]) . . .	9
9	Esquema estrutural de camadas após <i>plating</i>	11
10	Esquema estrutural de camadas após <i>wet etching</i>	11
11	Princípio básico do processo de eletrodeposição.	12
12	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h para uma solução de referência de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo à escala laboratorial.	24
13	Teste de Anderson-Darling aplicado aos valores de concentrações relativas dos componentes de referência à escala laboratorial.	25
14	Correção ao instante inicial de análise de concentração de HCl sob as várias condições operatórias com <i>pellets</i> e modelo de regressão linear interceptando o respetivo LSL.	28
15	Correção ao instante inicial de análise de concentração de aditivo sob as várias condições operatórias com <i>pellets</i> e modelo de regressão linear interceptando o respetivo LSL.	28
16	Excerto da disposição do ficheiro RStudio após extração e tratamento de dados das medições de concentração provenientes do ACMS 1 e 2.	30
17	Variação de concentração relativa média semanal de cada componente desde a primeira semana de 2018 até à décima quarta semana de 2020 no equipamento PLA_001_TK1.	31
18	Excerto da disposição do ficheiro RStudio após extração e tratamento de dados de reabastecimento provenientes do ACMS 1 e 2.	32
19	Reabastecimento absoluto médio semanal de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos.	33
20	Reabastecimento relativo médio semanal de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos.	33
21	Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo na PLA_001, somatório de <i>wafers</i> produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	34
22	Somatório médio semanal de <i>wafers</i> produzidas em <i>plating</i> (escala omitida) ao longo do ano e identificação de períodos produtivos de gradiente vermelho (menor produção) a verde (maior produção).	35
23	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo, em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001.	36

24	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.	37
25	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H ₂ SO ₄ em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.	37
26	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.	37
27	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do ADI em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.	38
28	Modelo de regressão linear comparativo associado à variação de concentração relativa média do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e ADI em função do tempo, registado pelo ACMS 1 e 2 nas PLA_001, PLA_002 e PLA_003.	39
29	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado laboratorialmente para a PLA_001, face a períodos de baixa produção e produção interrompida.	40
30	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h para uma solução de referência de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo e respetiva variação de concentração de TOC à escala laboratorial.	41
31	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_001_TK1.	43
32	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1.	43
33	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001_TK1.	44
34	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e Cu no USL.	52
35	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e H ₂ SO ₄ no USL.	53
36	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e HCl no USL.	53
37	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e aditivo no USL.	54
38	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e diluição através de DIW.	54
39	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e Cu no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	56
40	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e H ₂ SO ₄ no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	56

41	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e HCl no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	56
42	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e aditivo no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	57
43	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com <i>pellets</i> e diluição através de DIW e respetiva variação de concentração de TOC.	57
44	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e Cu no USL.	58
45	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e H ₂ SO ₄ no USL.	58
46	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e HCl no USL.	59
47	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e aditivo no USL.	59
48	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e diluição através de DIW.	60
49	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e Cu no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	62
50	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e H ₂ SO ₄ no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	62
51	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e HCl no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	62
52	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e aditivo no USL e respetiva variação de concentração de TOC.	63
53	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem <i>pellets</i> e diluição através de DIW e respetiva variação de concentração de TOC.	63
54	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao Cu, referente a todos os ensaios.	64
55	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao H ₂ SO ₄ , referente a todos os ensaios.	64
56	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao HCl, referente a todos os ensaios.	65
57	Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao aditivo, referente a todos os ensaios.	65
58	Variação de concentração relativa média semanal de cada componente desde a primeira semana de 2018 até à décima quarta semana de 2020 no equipamento PLA_001-TK1. (Figura 17 Ampliada)	67
59	Teste de Anderson-Darling aplicado aos valores médios semanais de concentrações relativas dos componentes de referência na PLA_001.	68

60	Matriz de dispersão pareada aplicada aos valores médios semanais de concentrações relativas dos componentes de referência na PLA_001 e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	68
61	Reabastecimento absoluto médio semanal de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos. (Figura 19 Ampliada)	69
62	Reabastecimento relativo médio semanal de Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos. (Figura 20 Ampliada)	70
63	Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo dos componentes de referência na PLA_002, somatório de <i>wafers</i> produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	71
64	Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo dos componentes de referência na PLA_003, somatório de <i>wafers</i> produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	71
65	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo, em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002.	72
66	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.	72
67	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H ₂ SO ₄ em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.	72
68	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.	73
69	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do aditivo em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.	73
70	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl e aditivo, em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003.	73
71	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.	74
72	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H ₂ SO ₄ em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.	74
73	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.	74
74	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do aditivo em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.	75

75	Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado laboratorialmente para a PLA_002, face a períodos de baixa produção e produção interrompida.	75
76	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_001_TK1.	76
77	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1.	77
78	Matriz de dispersão pareada entre a concentração do TOC e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo, associado à reta de calibração de 2018 e após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1, e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	77
79	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001_TK1.	78
80	Matriz de dispersão pareada entre a concentração do TOC e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo, associado à reta de calibração de 2019 e após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001_TK1, e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.	78
81	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002_TK1.	79
82	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 01/06/2019 na PLA_002_TK1.	79
83	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 21/11/2019 na PLA_002_TK1.	79
84	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002_TK2.	80
85	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 20/02/2019 na PLA_002_TK2.	80
86	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 08/02/2020 na PLA_002_TK2.	80
87	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002_TK3.	81
88	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 04/07/2018 na PLA_002_TK3.	81

89	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 11/12/2019 na PLA_002_TK3.	81
90	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_003_TK2.	82
91	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 17/11/2018 na PLA_003_TK2.	82
92	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (acamrelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 07/11/2019 na PLA_003_TK2.	82
93	Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_003_TK4.	83
94	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 13/03/2019 na PLA_003_TK4.	83
95	Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 28/09/2019 na PLA_003_TK2.	83
96	Interface Power BI Desktop Análise Concentração - Compilação de dados relativos a análises de concentração do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl, aditivo pelo ACMS 1 e ACMS 2.	84
97	Interface Power BI Desktop Reabastecimento - Compilação de dados relativos ao reabastecimento do Cu, H ₂ SO ₄ , HCl, aditivo pelo ACMS 1 e ACMS 2.	85
98	Interface Power BI Desktop Produção - Compilação de dados relativos à quantidade de <i>wafers</i> produzidas pelos equipamentos de <i>plating</i>	86
99	Interface Power BI Análise TOC - Compilação de dados relativos a análises do TOC em laboratório.	87
100	Imagens FE-SEM do filme de cobre após <i>plating</i> em eletrólito virgem em função da variação aditivada em SPS (inibidor) e PEG (supressor). (Extraído de [51])	88
101	Representação esquemática do efeito de um aditivo acelerador face a uma combinação balanceada de acelerador e inibidor. (Adaptado de [52])	88
102	Quadrante mágico de Gartner aplicado a plataformas de <i>Analytics</i> e <i>Business Intelligence</i>	91

Lista de Tabelas

1	Classificação de classes ISO em função da concentração limite de partículas no ar. (Adaptado de [6])	2
2	Parâmetros e composição de eletrólitos de cobre ácido na indústria dos semicondutores. (Adaptado de [46])	13
3	Parâmetros e composição do eletrólito de cobre ácido da ATEP.	15
4	Parâmetros referentes ao ensaios com <i>pellets</i> e respetivos valores de média, desvio padrão, qualidade de ajuste de Anderson-Darling e valor-p.	55
5	Parâmetros referentes ao ensaios sem <i>pellets</i> e respetivos valores de média, desvio padrão, qualidade de ajuste de Anderson-Darling e valor-p.	61
6	Parâmetros pareados referentes ao ensaios estatisticamente significativos e respetivos coeficientes de correlação de Pearson, intervalo de confiança a 90 % e valor-p.	66

Notação e Glossário

Letras Latinas

E	<i>Electrode potential</i>	V
F	<i>Faraday constant</i>	96 485 C mol ⁻¹
i	<i>Electric current</i>	A
κ	<i>Conductivity</i>	S m ⁻¹
T	<i>Temperature</i>	K

Letras Gregas

β_c	<i>Tafel slope</i>	V
η_a	<i>Overpotencial</i>	V

Lista de Acrónimos

3D IC	<i>Three-Dimensional Integrated Circuit</i>
ACMS	<i>Automatic Chemical Management System</i>
ATEP	<i>Amkor Technology Portugal S.A.</i>
CDA	<i>Convection-Dependent Absorption</i>
CEAC	<i>Curvature-Enhanced Accelerator Coverage</i>
CP	<i>Process Chamber</i>
CVS	<i>Cyclic Voltammetric Stripping</i>
DIW	<i>Deionized Water</i>
DL1	<i>First Dielectric Layer</i>
DRAM	<i>Dynamic Random Access Memory</i>
EBR	<i>Edge Bead Removal</i>
ETL	<i>Extract, Transform, Load</i>
FE-SEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscope</i>
FI-WLP	<i>Fan-In Wafer Level Packaging</i>
FO-WLP	<i>Fan-Out Wafer Level Packaging</i>
HPLC	<i>High Performance Liquid Chromatography</i>
IC	<i>Integrated Circuits</i>
IQR	<i>Interquartile Range</i>
KGD	<i>Known Good Dies</i>
LBS	<i>Laser, Ball Attachment and Singulation</i>
LSL	<i>Lower Specification Limit</i>
MC	<i>Mold Compound</i>
OSAT	<i>Outsourced Semiconductor Assembly and Test</i>
PCB	<i>Printed Circuit Board</i>
PCGA	<i>Pulsed Cyclic Galvanostatic Analysis</i>
PLA	<i>Plating Equipment</i>
PVD	<i>Physical Vapor Deposition</i>
RDL	<i>Redistribution Layer</i>
SoC	<i>System-on-a-Chip</i>
TOC	<i>Total Organic Carbon</i>
UBM	<i>Under Bump Metallization</i>
USL	<i>Upper Specification Limit</i>

WLB *Wafer Level Ball Grid Array*
WLCSP *Wafer Level Chip Scale Package*
WLP *Wafer Level Packaging*
eWLB *embedded Wafer Level Ball Grid Array*

apresenta cerca de 35 000 000 de partículas por metro cúbico com dimensões desde 0,5 μm , equivalente a uma sala limpa ISO 9. [5] Comparativamente, a Amkor Technology Portugal apresenta salas limpas ISO 6, integrando toda a área produtiva, estabelecendo um limite máximo de 1 000 000 de partículas por metro cúbico desde 0,1 μm , de acordo com a Tabela 1. [6]

Tabela 1: Classificação de classes ISO em função da concentração limite de partículas no ar. (Adaptado de [6])

Classificação ISO (N)	Limites máximos de concentração (partículas / m^3 de ar) para partículas iguais ou superiores aos tamanhos abaixo considerados.					
	0,1 μm	0,2 μm	0,3 μm	0,5 μm	1 μm	5 μm
ISO Classe 1	10	2				
ISO Classe 2	100	24	10	4		
ISO Classe 3	1 000	237	102	35	83	
ISO Classe 4	10 000	2 370	1 020	352	832	29
ISO Classe 5	100 000	23 700	10 200	3 520	8 320	293
ISO Classe 6	1 000 000	237 000	102 000	35 200	8 320	293
ISO Classe 7				352 000	83 200	2 930
ISO Classe 8				3 520 000	832 000	29 300
ISO Classe 9				35 200 000	8 320 000	293 000

O processo de manufatura de IC encontra-se dividido em duas fases. Denominado como *front-end*, da areia de sílica (SiO_2) formam-se *wafers*, visível na Figura 2, de silício (Si), material semiconductor monocristalino de espessura progressivamente mais fina, aonde são desenvolvidas estruturas eletrónicas. [7] A fase de *back-end* consiste na individualização da *wafer* em *dies*, observáveis na Figura 3, e encapsulamento, denominado por *packaging*. A estrutura envolvente do IC, *package*, contém um ou mais *dies*, dando origem a um *chip*. O encapsulamento protege contra dados físicos e corrosão, permite a condução do sinal elétrico entre o *chip* e o exterior, como circuitos impressos (PCB, do inglês *Printed Circuit Board*), confere suporte físico e dissipa calor. [8]

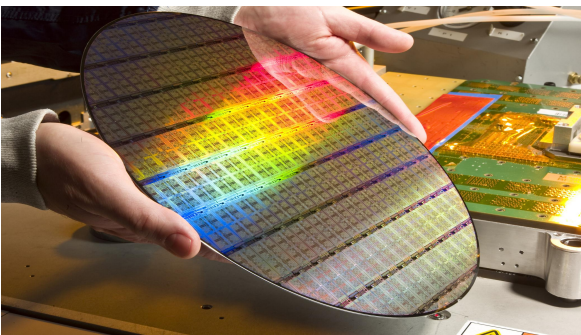


Figura 2: Exemplo de *wafer* de 300 mm.

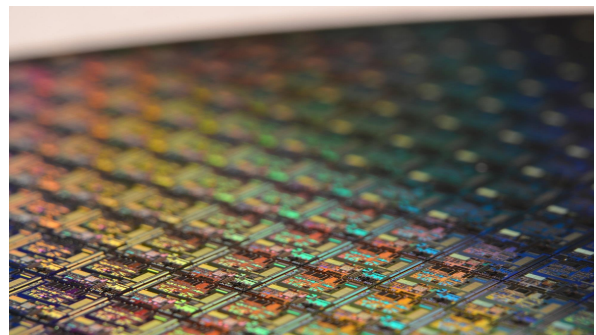


Figura 3: Exemplo de *dies* numa *wafer*.

Desenvolvida do *packaging* de *Wafer Level Ball Grid Array* (WLB) nasce o *embedded Wafer Level Ball Grid Array* (eWLB). Através da aplicação de resina epóxi (MC, do inglês *Mold Compound*) sobre as *dies* singularizadas, é desenvolvida uma *wafer* dita reconstruída onde a área superficial dos *chips* torna-se superior à dos *dies* (*fan-out*), estendendo a quantidade de interconexões. Exemplificação esquemática presente na Figura 4. [9] O MC suporta igualmente vias elétricas secundárias que asseguram a comunicação entre o *die* e o PCB, concebidas na etapa de redistribuição (RDL, do inglês *Redistribution Layer*), através de diretrizes processuais de fotolitografia, deposição por pulverização catódica e eletrodeposição. Por fim, são inseridas bolas de solda completando a ligação elétrica entre os *dies* e o exterior, e transladação dos *dies* para o método de acondicionamento preferencial do cliente. [10] [11]

O processo de eWLB será explicado em detalhe no capítulo seguinte.

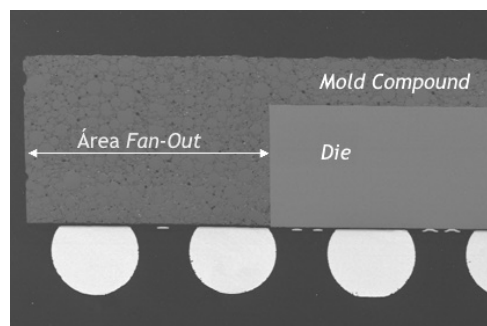


Figura 4: Representação esquemática de vista lateral do MC sobre o *die* e respectiva área *fan-out*. (Adaptado de [9])

1.2 Amkor Technology Portugal, S.A.

A Amkor Technology Portugal (ATEP), localizada em Mindelo, Vila de Conde, é uma filial do grupo Amkor Technology. Focada no setor dos semicondutores de circuito integrado e caracterizada como uma prestadora de serviços terceirizados em montagem e teste (OSAT, do inglês *Outsourced Semiconductor Assembly And Test*), promete exceder as expectativas do cliente, maioritariamente inseridos no setor das telecomunicações e automóvel.

Em abril de 1996 a SIEMENS Semicondutores Portugal fundou uma organização focada na produção de Memórias de Acesso Aleatório Dinâmica (DRAM, do inglês *Dynamic Random Access Memory*). A Infineon Technologies AG dá continuidade ao foco de negócio e adapta a linha produtiva, introduzindo novas tecnologias de *Wafer Level Packaging* (WLP) e RDL.

Em 2006, a empresa alemã procede a novo *spin-off* provocado pela constante pressão tecnológica industrial asiática. Assim, o grupo Quimonda AG insere-se como o segundo maior produtor a nível mundial de DRAM servindo globalmente o mercado de consolas.

Por efeito de sobrelocação do mercado de memórias, o grupo Quimonda declara insolvência em 2009, dando oportunidade de desenvolver uma tecnologia inovadora conhecida por eWLB se destacar e dar origem à Nanium S.A, que em 2017 foi adquirida pela Amkor Technology.

1.3 Contributos do Autor para o Trabalho

O objetivo do presente projeto de dissertação, visa uma análise qualitativa e quantitativa à escala laboratorial e produtiva de modo a fundamentar implicações a respeito do comportamento relativo à variação dos principais componentes do banho eletrolítico de cobre. Em adição, a mesma avaliação é pretendida em relação à análise ao conteúdo orgânico total (TOC, do inglês *Total Organic Carbon*), possibilitando a realização de ensaios analíticos complementares.

Face a um período global de pandemia, a contribuição presencial no seio da empresa correspondeu a um período inicial de três semanas. O projeto fora então adaptado de modo a possibilitar o estudo remoto, mantendo contudo o interesse empresarial na respetiva área de atuação. Dessa forma, os ensaios laboratoriais foram realizados localmente por intermédio do Eng. Nuno Delduque e toda a referente análise qualitativa e quantitativa, tanto laboratorial como produtiva, constituindo o núcleo da presente tese, fora-me incumbida por completo.

1.4 Organização da Tese

A tese encontra-se distribuída segundo uma totalidade de sete capítulos orientados e complementados por Apêndices e Anexos posteriores.

O presente capítulo introdutório permite enquadrar e apresentar o projeto, a empresa e definir os contributos do trabalho.

O segundo capítulo contextualiza o atual estado de arte relativamente à indústria dos semicondutores, tecnologia, processos e detalhes enfatizados ao nível das principais etapas processuais.

O terceiro capítulo lista metodicamente o trabalho desenvolvido, detalhando procedimentos com respeito aos ensaios laboratoriais e análises qualitativas e quantitativas a realizar por meio de adequação de ferramentas computacionais e estatística.

O quarto capítulo engloba a totalidade dos resultados e discussões relativamente aos objetivos alcançados sobre a variação de concentração dos principais componentes em banhos eletrolíticos de cobre e análise ao TOC através de métodos qualitativos e quantitativos.

O quinto capítulo expõe conclusões globais, sintetizando o anterior capítulo e, garante uma ligação lógica ao seguinte capítulo.

O sexto capítulo incide de modo geral sobre uma apreciação final do presente projeto, verificando os objetivos realizados, outros trabalhos paralelos e fornece uma opinião pessoal sobre o trabalho desenvolvido.

O sétimo e último capítulo constitui a lista de referências bibliográficas relevantes principalmente para a escrita do segundo capítulo.

2 Contexto e Estado da Arte

2.1 Wafer-Level Packaging (WLP)

”More than Moore”, traduzido como ”Mais do que Moore”, alude à Lei de Moore anteriormente introduzida e procura incorporar diferentes elementos tecnológicos à escala da *wafer*, enfrentando a atual tendência modelo da indústria. [3] A procura por WLP não é apenas motivada pela necessidade de empacotamentos de tamanho e peso cada vez mais reduzidos, mas também permite simplificar a rede logística de distribuição e diminuir o custo geral de produção através de processamento em lote (*batch*). Aplicando processos semelhantes aos usados em *front-end*, os dispositivos são empacotados em grupo sendo que a *wafer* é toda ela empacotada simultaneamente. O custo de empacotamento não difere consoante o número de *dies* por *wafer* visto que todos os processos são etapas aditivas e substrativas de camadas. [12] [13]

2.1.1 Introdução do Fan-In Wafer-Level Packaging (FI-WLP)

Em 1998, Peter Elenius e Harry Hollack da Flip Chip Technologies LLC, patenteiam o uso da RDL para *fan-in* do circuito. Este desenvolvimento, realizou-se a partir das ligações de contacto periféricas do *chip* sobre a *wafer* e bolas de solda para ligação a um PCB sem subenchimento (*unferfill*), tal como consta na Figura 5. [14]

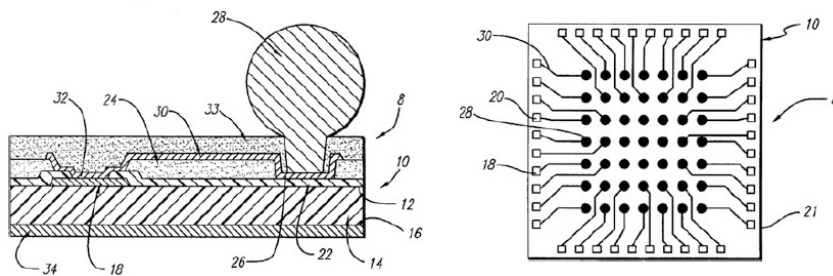


Figura 5: Patente de *fan-in* WLP proposta pela Flip Chip Technologies. (Extraído de [14])

O empacotamento realizado em *fan-in* é verdadeiramente um *wafer-level chip scale package* (WLCSP) devido ao empacotamento resultante terminar com o mesmo tamanho que o *die*. Um dos WLCSP mais notáveis é o UltraCSP, desenvolvido e patenteado pela mesma Flip Chip Technologies. Em 2001, a Amkor Technology lidera as OSAT e licencia a tecnologia UltraCSP, fundamentando a indústria e o começo da era de WLP. [15]

2.1.2 Inovação do Fan-Out Wafer-Level Packaging (FO-WLP)

Subsequentemente, em 2001, Harry Hedler, Thorsten Meyer e Barbara Vasquez da Infineon Technologies AG, propõem o uso da RDL semelhantemente à técnica de *fan-in*, estendendo uma porção de MC para além das extremidades do *die*. Conferir a Figura 6 em seguida. [16]

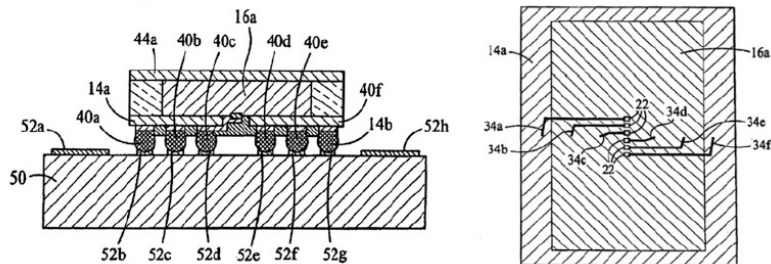


Figura 6: Patente de *fan-out* WLP proposta pela Infineon. (Extraído de [16])

Inicialmente, a Infineon comercializou a tecnologia *fan-out* destinada a dispositivos *system-on-chip* (SoC) de múltiplas funções integradas para telemóveis LG de 2009. A partir de 2010, a Nokia partilha do mesmo SoC e, desde então, variadas empresas de tecnologia de ponta adotaram a proficuidade do *fan-out* WLP. A tecnologia foi assim licenciada a distintas OSAT, incluindo a Amkor Technology.

As vantagens do *fan-out* WLP comparativamente ao *fan-in* WLP incluem, um aumento do rendimento ao nível da *wafer*, *chip* único ou *chip* múltiplo, integração de dispositivos passivos embutidos (*embedded*), maior número de camadas de RDL, aumento da quantidade de *pins*, melhoria de desempenho térmico, maior fiabilidade ao nível do PCB e facilidade de integração de métodos de *system-in-package* (SiP) e empacotamento tridimensional de IC (3D IC, do inglês, *three-dimensional integrated circuit*). Em suma, a tecnologia *fan-out* WLP não só permite a mesma aplicabilidade face ao *fan-in* WLP, como também apresenta importantes vantagens e potencial impactante de expansão para a indústria dos semicondutores. [17] [18]

2.2 Tecnologia *embedded Wafer Level Ball Grid Array* (eWLB)

Em verdade, a primeira patente anteriormente referida relativa ao FOWLP, tal como presente em documentação técnica da Infineon e parceiros, denomina a tecnologia como *embedded wafer-level ball* (eWLB) *grid array*. Descrita como *chip* primeiro e *die* com a face para baixo (*chip-first and die face-down*), é o método mais convencional de FOWLP, da qual a Amkor se revela como uma das principais produtoras a nível mundial. [16]

O processo de eWLB segmenta-se sinteticamente em quatro áreas processuais: preparação da *wafer* (*WaferPrep*), reconstituição (*Recon*), redistribuição (RDL) e ligação das bolas de solda e singularização (LBS). [19] [20]

Wafers provenientes de *front-end* são recebidas e verifica-se a identificação do lote. Processualmente, após etapas intermédias de preparação, os *dies* da *wafer* são individualizados. [21]

Após individualização dos *dies*, uma película adesiva é aplicada sobre o suporte metálico (*mold carrier*) e, os *dies* conformes (KGD, do inglês *Known Good Dies*), aplicados, com a parte ativa para baixo, sobre o adesivo através de *pick & place*. Constantes verificações são efetuadas

periodicamente durante o processo, de modo a assegurar elevada qualidade e rendimento. A deformação (*warpage*) da *wafer* é uma das correções necessárias e ocorre inevitavelmente sob estresse térmico posterior, sendo mais predominante quanto mais reduzida a espessura da *wafer*. [22] [23] Deste modo, durante o processo de colocação dos *dies*, é possível prever a deslocação vetorial, face à posterior deformação, e ajustar nesse instante o distanciamento entre *dies*, dando origem à área complementar típica de FOWLP. De seguida, os *dies* são moldados no *mold carrier*, no qual o MC é vertido sobre os *dies* e distribuído por toda a área do suporte metálico mediante compressão e vácuo, garantido que todos os *dies* são cobertos pelo polímero. Durante esta prensagem o MC sofre uma pré-cura, posteriormente concluída num forno. Quando arrefecido, o adesivo e o suporte metálico são removidos, obtendo-se assim uma *wafer* reconstruída, na qual os *dies* de silício se encontram embebidos no MC. [24] [25]

Segue-se a etapa de redistribuição, permitindo a construção de vias de distribuição assegurando transmissão de corrente elétrica entre o *die* e exterior através das bolas de solda, ulteriormente colocadas. Composta por quatro áreas de produção cíclicas, designadas como, Fotolitografia, frequentemente denominada apenas por litografia (LITHO), *Dry Process* (DRY), *Wet Process* (WET) e Metrologia, representam um núcleo complexo processual em detalhe nas seguintes subsecções 2.2.1 a 2.3. [20]

Sumariamente, após tratamentos de plasma, removendo impurezas à superfície, é depositada a primeira camada de dielétrico sobre a parte ativa da *wafer*. Através de rotação e força centrífuga (*spin coating*), este é repartido por toda a superfície da *wafer*. Ainda em litografia, a camada dielétrica é exposta a luz ultravioleta (UV) alterando as suas propriedades em áreas definidas pela máscara intermédia rigorosamente alinhada com a *wafer*. *Resists* positivos tornam-se menos robustos nas áreas de exposição e através de uma solução designada como *developer*, as áreas não pretendidas são removidas. Logo, é depositada através de pulverização catódica, uma dupla camada de titânio e cobre, intitulada como camada semente (*seed layer*), que servirá para a construção das camadas de redistribuição de RDL na área de eletrodeposição. A camada de titânio aliada à de cobre no alumínio, possibilita a condução elétrica entre o *die* e o exterior. Concluída a deposição da *seed layer*, o lote é novamente processado em LITHO, expondo apenas as áreas passíveis de eletrodeposição para aplicação de nova camada de cobre. Após preenchimento das linhas anteriormente definidas com cobre através de eletrodeposição química, procede-se à remoção tanto da camada aplicada em LITHO, como também, do excesso de *seed layer* aplicado em DRY. A *seed layer* encontra-se assim apenas sob a área de cobre eletrodepositado. De regresso ao processo litográfico, é aplicada nova camada de dielétrico, à qual as zonas expostas revelam a camada de cobre necessária ao contacto com as bolas de solda. [26] [20]

Finalmente, a *wafer* é processada na área de LBS. É depositado fluxo nos *ball pads* da *wafer* através de uma máscara (*stencil*), servindo como elo de ligação entre a bola de solda e o *ball pad*. Após inspeção e possíveis reparos, é então efetuada a soldadura das bolas de solda nos respetivos *ball pads* da *wafer* (*reflow*). É efetuada uma limpeza ao fluxo em excesso e os *dies* são gravados a laser segundo as respetivas características identificativas do produto. Por último, as *wafers*

podem ser submetidas a nova individualização e adicionadas a bandejas (*trays*) dependendo do tipo de entrega pretendido pelo cliente. Por fim, o produto final é empacotado e expedido. [27]

A Figura 7 em seguida representada, inclui o esquema processual global anteriormente descrito. [28]

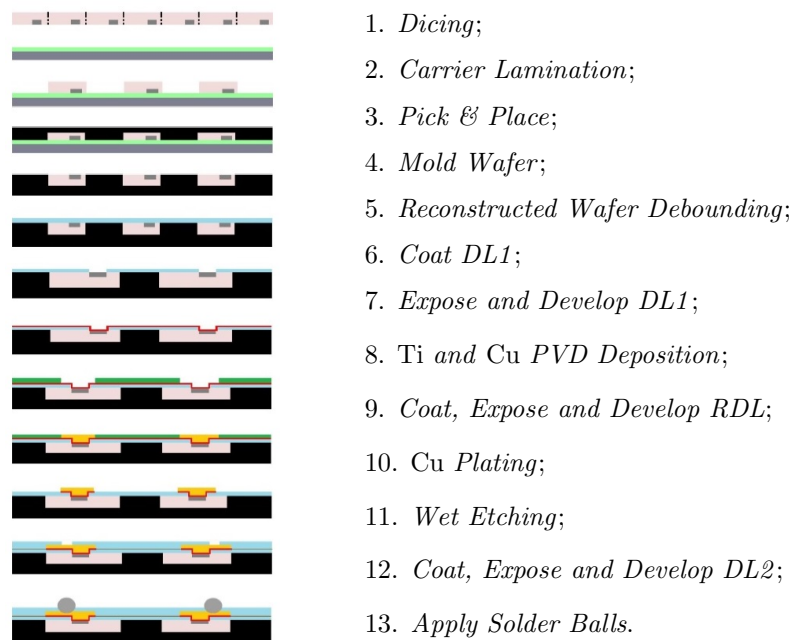


Figura 7: Esquemática das principais etapas processuais de eWLB. (Extraído de [28])

2.2.1 *Redistribution Layer (RDL)*

Na etapa de RDL, *wafers* de FIWLP iniciam o seu processo e convergem com as *wafers* de FOWLP. Como anteriormente sumariada, permite redistribuir as conexões de cobre até aos *die pads*. Sendo o cobre melhor condutor que o alumínio, é possível reduzir a espessura das interconexões e menos energia é requerida para a passagem de eletricidade, aumentando assim o desempenho geral do IC. [29]

Consoante as especificações do produto final, as etapas descritas podem ser repetidas adicionando mais camadas e complexidade ao *chip*, em particular, em prol da adição de camadas de níquel e ouro por eletrodeposição. Atualmente, interconexões de FOWLP superiores ou aproximadas a 1 μm de diâmetro e espaçamento entre estruturas de 1 μm são comercializáveis. [30] Um dos parâmetros determinantes incide sobre o método processual de fabricação da RDL. O mais comum e menos dispendioso é o método de fluxo processual à base de polímeros (*polymer-based process*), aplicado na ATEP e presentemente detalhado. Comparativamente a outros métodos de redistribuição, tais como o processo de damasceno ou duplo damasceno (*dual-damascene pro-*

cess), o processo semi-aditivo à base de polímeros apresenta uma redução de etapas processuais de aproximadamente 45 % face ao processo de *dual-damascene* e de aproximadamente 60 % face ao processo de *single damascene*. Todavia, estruturas cada vez mais finas e, por sua vez, maior densidade de interconexões apresentam tendência competitiva de mercado na área de RDL. [31]

2.2.2 Fotolitografia (LITHO)

Etapa processual crítica na indústria dos semicondutores, definindo a dimensão das interconexões, espaçamento mínimo entre vias e, conseqüentemente, complexidade do IC.

O processo de fotolitografia, igualmente denominado como litografia ótica ou litografia UV, utiliza tipicamente, luz UV sobre uma máscara geometricamente delineada até ao *photoresist* (PR), polímero quimicamente fotossensível, delimitando a *wafer* com o padrão desejado.

Primeiramente, como demonstrado pela Figura 8, o *resist* é aplicado através de *spin coating*, onde o solvente contido aumenta a sua viscosidade, espalhando-o sobre a *wafer*. A velocidade angular e tempo de rotação determinam a espessura final da camada fina e sólida sobre a *wafer*. Contudo, forma-se inevitavelmente na borda da *wafer* um anel concentrado (*beaded edge*), que pode mesmo existir na área lateral ou inferior da *wafer*. A sua remoção, através de solvente aplicado na periferia (EBR, do inglês *edge bead removal*), evita possíveis defeitos posteriores e prepara uma zona de contacto periférica da *wafer* necessária em eletrodeposição. [32]

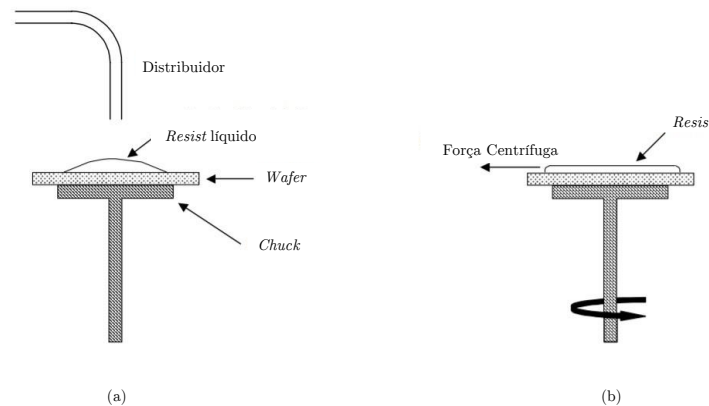


Figura 8: Esquemática do processo de *spin coating*. (a) Administração do *resist* líquido sobre a *wafer*. (b) Dispersão do *resist* durante rotação. (Adaptado de [32])

Segundamente, o processo de exposição (*expose*), consiste na transferência do padrão pretendido por incidência de luz UV sobre a camada de *resist*. Exposto a radiação eletromagnética, a *wafer* é alinhada com o retículo ou máscara a alta precisão e, semelhantemente a uma câmara fotográfica, a imagem do retículo é projetada sobre o substrato ou *wafer* com *resist*. [20]

Por último, uma solução denominada como *developer* é aspersada através de um pulverizador e a base colocada em rotação de modo a uniformizar a aplicação da solução. A área

anteriormente exposta será removida através de reações ácido-base, formando as estruturas previamente definidas. De realçar que a camada inserida faz, tradicionalmente, parte integrante do empacotamento, limitando e isolando áreas específicas de relevo em processos posteriores, sendo esta a primeira camada dielétrica aplicada (DL1, do inglês *first Dielectric Layer*). [33] [34]

2.2.3 Pulverização Catódica (DRY)

A deposição por pulverização catódica (*sputtering*) é uma técnica de deposição física por vapor, não térmica, cuja fonte é criada pelo impacto iónico no alvo.

Através de deposição física de vapor (PVD, do inglês *Physical Vapor Deposition*), átomos são removidos da superfície de um material alvo através de contacto com um fluxo acelerado de iões, libertando a matéria alvo sobre a *wafer*. Em particular, pretende-se aplicar uma fina camada de titânio e cobre, intitulada de camada semente (*seed layer*), que servirá como ligação elétrica à construção das linhas de cobre posteriormente eletrodepositadas. [20]

Inicialmente é introduzido gás na câmara de vácuo, tipicamente argon (Ar) devido à elevada massa atómica e, como gás nobre, inerte tanto em função do alvo como substrato. Esta, encontra-se preparada para administrar através de frequências radio um campo electrostático elevado e de baixa pressão. Assim, um potencial elétrico negativo é aplicado no cátodo, presente na área electromagnética sobre o alvo. Em contraste, a referência terra (*ground*) é a câmara, sendo o ânodo. Esta diferença de potencial causa a aceleração de eletrões livres e afastamento do alvo. Quando estes inevitavelmente colidem com o gás de processo, removem um eletrão do átomo, originando gás de processo iónico positivamente carregado que, por sua vez, acelera em direção ao alvo, adquirindo energia suficiente para expedir átomos do material desejado. A orientação do alvo face à *wafer* permite uma deposição controlada das moléculas ulteriormente removidas. Neste caso, o material alvo é inserido em suspensão, pelo que a sua deposição é garantida pela força da gravidade. O processo prossegue continuamente até atingir a espessura desejada. Quanto mais homogénea se encontrar a *seed layer*, mais fácil será a distribuição equilibrada na construção de estruturas por eletrodeposição, garantindo assim as especificações de controlo em termos de espessura. [35] [36]

Os iões positivos recombinaem com os eletrões livres formando de novo um átomo neutro, contudo, estes apresentam um excesso de voltagem proveniente do eletrão agora inserido. Este excesso de voltagem origina luz, característica do estado plasma gerado. [37]

2.2.4 *Plating, Wet Etching & Clean Top* (WET)

Após deposição da *seed layer* em DRY e nova camada de RDL em LITHO, a *wafer* dá entrada na área de WET.

Inicialmente, a *wafer* é submetida à etapa processual de *Plating RDL*. Para tal, existem atualmente três equipamentos destinados: intitulados como *Plating 1* (PLA_001), *Plating 2*

(PLA.002) e *Plating 3* (PLA.003), permitindo executar processos de pré e pós *plating*, compostos por câmaras de eletrodeposição.

O processo de *plating* inicia com uma pré-limpeza (*preclean*) inicial da *wafer* para remoção de óxidos e preparação da superfície para eletrodeposição. Tal permite alterar o comportamento da superfície de eletrodeposição de hidrofóbica para hidrofílica. Assim, a *wafer* segue para a respetiva câmara de eletrodeposição (CP, do inglês *Process Chamber*), consoante o requisito de metalização. Apenas duas combinações são utilizadas: ora é aplicado apenas cobre na *wafer*, ora após processo de deposição cobre a *wafer* segue para deposição de níquel seguidamente de deposição de ouro.

Primeiramente é assegurado isolamento através do anel de selagem radial (*seal ring*), anel de contacto (*contact ring*) integrando contacto com a *seed layer* e eletrólito. A *wafer* segue para a respetiva CP, onde em contacto com uma solução eletrolítica agitada, se encontram presentes ânodos, com a possibilidade de débitos independentes de corrente promovendo uma deposição de espessura homogénea. O material anódico encontra-se inseridos uniformemente sob a forma de pequenas estruturas sólidas de cobre (*copper pellets*) e, o banho eletrolítico deriva do tanque associado à câmara de eletrodeposição integrado via tubagem central interna e difusor. De realçar novamente que a deposição apenas será aplicada na zona exposta de *seed layer*, restrita pela implementação da camada seletiva de *resist* da anterior etapa de LITHO. É imperial o controlo da totalidade dos parâmetros de processo associados, tais como, a concentração da solução eletrolítica, fluxo de corrente anódica, rotação da *wafer*, caudal introduzido, temperatura e tempo. [38]

Ainda em WET, o lote segue imediatamente para o equipamento focado em *wet etching*, pretendendo remover o *resist* anteriormente aplicado, assim como a *seed layer*. A primeira etapa pretende remover (*strip*) a camada de PR. A *wafer* é transferida para a segunda etapa, aonde se pretende remover a camada de cobre da *seed layer*. Para tal, é aplicada uma solução ácida, denominada como *Cu Etch*. Para terminar e, de igual modo, uma solução de ácido fluorídrico (HF), *Ti Etch*, é aplicada na última camada de *seed layer*. Água deionizada (DI *Water* ou DIW, do inglês *Deionized Water*) é sempre vertida sobre a *wafer* após cada etapa processual e secagem em rotação assegurada após termino de *Ti Etch*. As seguintes Figuras 9 e 10 ilustram adequadamente a redução do nível de camadas após *wet etching*. [38] [39]

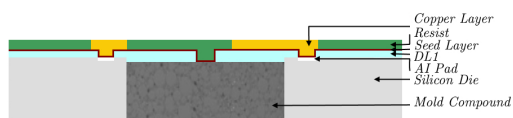


Figura 9: Esquema estrutural de camadas após *plating*.

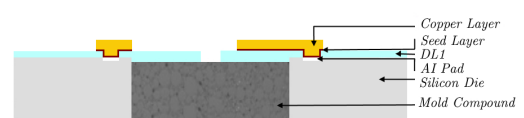


Figura 10: Esquema estrutural de camadas após *wet etching*.

Após breve integração em Metrologia e DRY, o lote regressa para uma simples última etapa de WET: limpeza de topo (*Clean Top*). Pretende-se remover possíveis contaminações, como oxidação do cobre, e ativar os *pads* de cobre com base no princípio de passivação. Neste contexto,

a passivação é o processo do qual a superfície se torna inerte, não alterando propriedades face a interação de outros materiais ou ar em contacto.

2.3 Eletrodeposição

A eletrodeposição (*plating*) é um processo eletroquímico que através de corrente elétrica, reduz catiões metálicos dissolvidos em soluções eletrolíticas de modo a formar uma fina camada metálica sobre o eletrodo. Etapa processual de destaque para a realização dos objetivos aqui pretendidos, essencial na produção de IC em vista a assegurar a comunicação entre o *die* e o exterior.

Genericamente, e como suporte esquemático a Figura 11, sendo M o metal a depositar, o processo de eletrodeposição permite a deposição de um metal sobre outro via electrólise, ou seja, o uso de corrente elétrica em reações de oxirredução ou redox. A aplicabilidade é vasta e pretende-se sobretudo reduzir o desgaste por abrasão, proteção à corrosão, melhoria estética ou, neste caso, melhoria de condutividade do substrato. O cátodo, refere-se ao eletrodo de polo negativo onde ocorrerá a redução do metal, ou seja, metal eletrodepositado. Opostamente, o ânodo, onde o metal oxida, constitui o ponto de origem do metal a eletrodepositar. Ambos os componentes encontram-se submersos na solução eletrolítica contendo sais metálicos e iões permitindo a circulação de corrente elétrica. Essa, é aplicada através de uma fonte de alimentação ao ânodo, oxidando os átomos metálicos e permitindo a dissolução destes. Por fim, no cátodo, os iões metálicos anteriormente dissolvidos são reduzidos na interface solução-cátodo, de modo a se depositarem na superfície do cátodo. [40] [41]

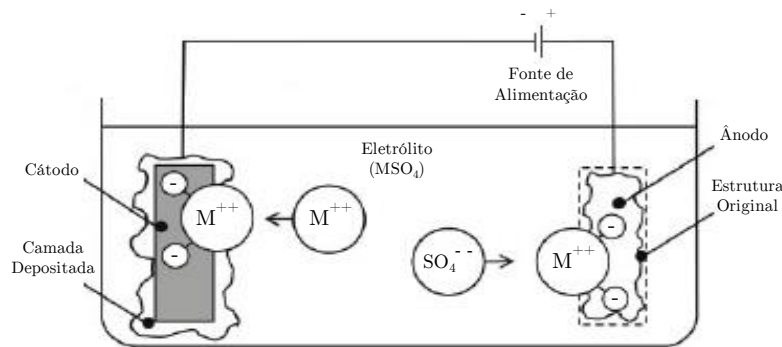


Figura 11: Princípio básico do processo de eletrodeposição.

A quantidade de material depositado é diretamente proporcional à quantidade de corrente elétrica em passagem pelo circuito. Sendo a carga elétrica descrita por $Q = I \times t$, tal que I - corrente elétrica e t - tempo, então a lei de Faraday pode ser expressa pela seguinte fórmula:

$$m = \frac{Q \times M}{F \times z} \quad (1)$$

Da equação (1), m - massa do material depositado, M - massa molar do material a depositar, F - constante de Faraday ($F = 96485,33289(59) C \cdot mol^{-1}$) e z - valência dos íons do material a depositar. Contudo, o método de deposição eletroquímica é geralmente empregue para o crescimento de metais beneficiando de vantagens morfológicas e de uniformidade de espessura (*throwing power*) à escala micrométrica. Assim, existem diversas variáveis ao nível de controlo de parâmetros eletroquímicos de modo a assegurar a validação do produto de final de etapa. [42]

2.3.1 Eletrólito de Cobre

O eletrólito é uma solução capaz de conduzir corrente elétrica quando dissolvida num solvente polar como a água. Aquando um potencial elétrico é induzido na solução, catiões são atraídos pelo eletrodo abundante em eletrões (cátodo) e aniões são atraídos pelo ânodo em défice de eletrões.

A eletrodeposição de cobre faz uso de um banho químico composto por um eletrólito de cobre aplicado às necessidades e condições da indústria, adaptado de formulações correntes de WLP. Este é composto localmente e provem de quatro componentes base: Sulfato de Cobre (II) ($CuSO_4$), Ácido Sulfúrico (H_2SO_4), Ácido Clorídrico (HCl) e aditivo orgânico (ADI). Estes fazem parte do grupo de eletrólito cobre ácido (*acid copper*), bastante utilizado em WLP. O eletrólito modificado de sulfato ácido (*acid sulfate electrolyte*) atribui uma concentração reduzida em cobre e elevada concentração de ácido permitindo elevada resolução em microestruturas, resultando num elevado *throwing power* e deposições suaves de grãos tênues do cobre observado. A seguinte Tabela 2 traduz os parâmetros e compara os respetivos valores atribuídos aos dois tipos de eletrólitos. [43] [44]

Tabela 2: Parâmetros e composição de eletrólitos de cobre ácido na industria dos semicondutores. (Adaptado de [46])

Parâmetros Eletrólito	Convencional	Adaptado
Sulfato de Cobre, $g \cdot L^{-1}$	30 - 60	15 - 25
Ácido Sulfúrico, $g \cdot L^{-1}$	200 - 250	200 - 250
Cloreto, $mg \cdot L^{-1}$	10 - 60	60 - 100
Aditivo Orgânico, $mL \cdot L^{-1}$	-	5
Temperatura do Banho, °C	20 - 25	20 - 25
Material Anódico	Cobre Eletrolítico	Fósforo-Cobre Despolarizado
Densidade de Corrente, $A \cdot dm^{-2}$	1 - 4	1 - 4
Razão de Crescimento, $\mu m \cdot h^{-1}$	10 - 40	12,5 - 50

Sulfato de Cobre, Ácido Sulfúrico e Cloreto

O sulfato de cobre pentahidratado ($CuSO_4 \cdot 5 H_2O$) e o ácido sulfúrico (H_2SO_4) são os constituintes primários do banho. Notoriamente, o sal dá origem à camada depositada, po-

dendo ser depositado através de baixa densidade de corrente elétrica catódica em soluções não ácidas, contudo, a elevada densidade elétrica, os depósitos tornam-se descontrolados e incluem sais indesejados. A inclusão do ácido sulfúrico melhora substancialmente a condutividade, providenciando aniões suficientes para permitir uma maior facilidade de introdução de cátions de cobre na solução pelo ânodo. A polarização anódica e catódica reduz significativamente e previne a precipitação de outros sais. Uma elevada razão de H_2SO_4 face ao CuSO_4 potencia o *throwing power* da solução. [43]

Por sua vez, o cloreto (Cl^-) neste tipo de soluções permite reduzir a polarização anódica e elimina deposições estriadas. De destacar que a tendência natural do cobre anódico de passivação cria uma fina camada exterior resistente à corrosão do eléctrodo. Este tende a tornar-se inerte e, a menos que se pretenda deliberadamente, é desejável que o ânodo regenere o metal. Assim, o cloreto permite a activação do filme anódico, forma complexos com os iões de cobre em solução e permite a oxidação adicional de cobre no decorrer da deposição. Abaixo de 30 ppm, os depósitos tornam-se baços, estriados, grossos e com revestimentos escalonados. Acima de 120 ppm, os depósitos tornam-se visivelmente mais granuloso e sem brilho, além de que os ânodos polarizam, causando paragens de *plating*. Perante estes atributos e, dado que em presença de certos aditivos os cloretos podem mesmo atuar em reações secundárias otimizando o efeito aditivo e contribuindo para uma aceleração de deposição, são frequentemente intitulados como co-aditivos. [45]

Aditivo Orgânico

Os aditivos desempenham um papel crucial em termos de controlo de distribuição e propriedades físicas de deposição. Dependendo do objetivo produtivo, estes variam na estrutura do componente químico e quantidade. Existem nomeadamente três grupos de aditivos a destacar: supressores - transportadores (*suppressors - carriers*), aceleradores - branqueadores (*accelerators - brighteners*), e niveladores - inibidores (*levelers - inhibitor*). [46] [47]

O supressor, como o nome o indica, inibe a deposição de cobre. Funciona em presença de cloretos, absorvendo no cátodo e aumentando a espessura efetiva da camada difusora. Assim, a corrente elétrica de *plating* aumenta, tornando a deposição mais uniforme e um empacotamento microestrutural mais denso.

O acelerador, novamente, acelera a deposição de cobre. É portanto um anti-supressor e, logo, reduz o efeito de supressão. De destacar que, como branqueador, age sobretudo como um refinador de grãos depositados através de finas estruturas granuloso de orientações aleatórias. Em combinação com o nivelador, este transmite o maior impacto a nível de propriedades físicas, quer resistência à tração ou alongação.

Por último, analogamente ao anterior, o nivelador é um leve supressor agindo especificamente em áreas como cantos ou extremidades de deposição. Neste tipo de perfil, o modelo de difusão nas vias tende a ser bastante espesso internamente comparativamente com a área mais

reduzida da base. A utilização do nivelador permite limitar a deposição nas áreas afetadas e atenuar o perfil.

Presente em Anexo A.1, encontram-se os detalhes relativos à otimização de composição do aditivo orgânico, geralmente empregue, e particularidades numéricas em relação à distribuição de corrente elétrica em eletrodeposição.

Dessa forma, a ATEP desenvolveu uma formulação composta pelo aditivo orgânico nivelador, e atribuiu pontos estabelecidos ou pontos de ajustes (SP, do inglês *setpoint*) e limites inferiores (LSL, do inglês *Lower Specification Limits*) e superiores (USL, do inglês *Upper Specification Limits*) de especificação, a partir dos quais a deposição é dita não conforme e originaria defeitos. Estes encontram-se definidos na seguinte Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros e composição do eletrólito de cobre ácido da ATEP.

Parâmetros Eletrólito	LSL	SP	USL
Sulfato de Cobre, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	23	25	27
Ácido Sulfúrico, $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	230	245	250
Cloreto, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	50	60	70
Aditivo Orgânico, $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$	6,5	8,5	10,5
Temperatura do Banho, $^{\circ}\text{C}$	20 - 25		
Material Anódico	Cobre Eletrolítico		
Densidade de Corrente, $\text{A} \cdot \text{dm}^{-2}$	1 - 4		
Razão de Crescimento, $\mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$	45 - 50		

2.3.2 Controlo de Processo

De modo a minimizar defeitos, métodos preventivos de controlo processual são implementados continuamente, constituindo etapas obrigatórias após *wet etching* e após *clean top*. A inspeção após *wet etching* pretende avaliar a homogeneidade, rugosidade, granularidade, manchas ou falta de cobre nas estruturas através da inspeção em microscópio com ampliação até dez vezes em cinco zonas definidas da *wafers*. Em caso de observação de anomalias, tais como grânulos de cobre, dados estruturais, resíduos de *seed layer* ou até falta de cobre, as imagens devem ser registadas e reportadas. De igual modo, após *clean top* e antes de terminar a etapa em WET, um controlo de processo à medição da espessura das pistas metálicas é avaliado através de perfilometro. [11] [48]

Adicionalmente a tais etapas, controlos adjacentes continuam presentes, tanto através de medições automáticas e reposição de componentes dos banhos de deposição autonomamente pelo sistema de gestão automática de químicos (ACMS, do inglês *Automatic Chemical Management System*), como também, graças à unidade de suporte laboratorial, fornecendo um apoio crítico e analítico às unidades automatizadas e toda a gestão química de WET. [38]

Automatic Chemical Management System (ACMS)

O ACMS é um equipamento agregado à unidade de eletrodeposição que visa assegurar os limites de especificação definidos através de análises automáticas regulares e respetivas correções. Existem duas unidades independentes, estando o ACMS 1 anexado aos equipamentos de PLA_001 e PLA_002 e o ACMS 2 da associado ao mais recente equipamento de PLA_003. Ambos apresentam um funcionamento praticamente cômpar a nível de técnica analítica dos diferentes componentes do banho. A análise de concentração de cobre no ACMS 1 é garantida por titulação com solução titrante de tiosulfato (SO_3^{2-}) onde serão efetuadas duas análises com resultados concordantes. Distintamente, o ACMS 2 efetua a análise ao conteúdo de cobre por intermédio de espectroscopia no ultravioleta visível. Titulação com hidróxido de sódio (NaOH), ou seja, neutralização ácido-base, aufer a concentração de ácido sulfúrico em ambos os equipamentos e reação de precipitação com nitrato de prata (AgNO_3) como titulante indica a concentração de cloretos. Por último, o aditivo orgânico, é analisado cronopotenciometricamente, mediante análise galvanostática cíclica pulsada (PCGA, do inglês *Pulsed Cyclic Galvanostatic Analysis*). O método baseia-se da medição do sobrepotencial em função da concentração de aditivo com base no uso de pulsações de nucleação obtendo um comportamento reprodutível. Garante elevada reprodutibilidade garantindo assim um controlo otimizado às condições orgânicas do banho. [49] O método de CVS (do inglês, *Cyclic Voltammetric Stripping*) utilizado em análise de laboratório para o componente orgânico, posteriormente detalhado, apresenta um funcionamento equivalente ao aqui descrito. [50] De reforçar que o AMCS 1 monitoriza um banho de deposição de cobre para a PLA_001 e três tanques para a PLA_002. [51]

Em caso de concentração analisada inferior ao SP, então o banho deverá ser reabastecido com componente concentrado. O oposto sucede-se acima deste, utilizando *DI Water* como componente de diluição. Dessa forma, o ACMS procede a um reabastecimento calculado de forma a ajustar a análise ao valor de SP predefinido. [48]

Análises Laboratoriais

A área laboratorial anexada à produção é mais um dos métodos de prevenção e controlo produtivo, desempenhando diversas funções em toda a área de WET. Desde a preparação de soluções, tais como as indicadoras, titulantes ou intermédias, soluções para o CVS, soluções para o TOC, abastecimento do ACMS 1 e ACMS 2, soluções para ativação dos ânodos ou para outras limpezas. De igual modo, segue um critério para a mudança de banho de cobre e consequente preparação, sendo necessária após seis meses de tempo de vida, limite máximo de *Amperes × Hora × Litro* ou limite máximo de contaminações orgânicas (TOC). A amostragem consiste na recolha de uma porção de solução suficientemente pequena em volume, cerca de 60 ml, sendo facilitado o manuseamento, embora representativa de toda a solução.

O controlo laboratorial ao banho de cobre acompanha e pretende conferir o controlo regular pelo ACMS. Dessa forma, encontram-se calendarizadas as análises à concentração de cobre, ácido

sulfúrico, cloretos, aditivo orgânico, teor de componentes orgânicos e tensão superficial.

A análise à concentração de cobre procede-se através da obtenção exata de 2,0 mL de amostra de banho de cobre, juntamente com 100 mL de *DI Water* e 5,0 mL de amônia a 3 %. A titulação realiza-se através de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA, do inglês *Ethylenediamine Tetraacetic Acid*) $0,05 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, de nome comercial Titriplex III e murexida como indicador de cor desde uma tonalidade inicial amarelada, característica de uma forte solução ácida, até se tornar violeta. Por sua vez, a análise à concentração de ácido sulfúrico procede-se semelhantemente, sendo necessário 5,0 mL da amostra do banho e 100 mL de *DI Water*, três gotas de indicador alaranjado de metilo e titulação com hidróxido de sódio a $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ até que a solução altere a cor inicialmente avermelhada até se tornar amarelada.

A concentração de cloretos é determinada através de espectroscopia UV/ Visível, sendo a solução preparada através de 5,0 mL de banho de cobre, 5 mL de ácido nítrico a 65 %, 10 mL de Etilenoglicol, 4 mL de *DI Water* e finalmente 1 mL de Nitrato de Prata $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

O aditivo é medido por CVS (do inglês *Cyclic Voltammetric Stripping*), uma técnica eletroquímica que permite determinar o efeito do aditivo na razão de deposição para qualquer aditivo orgânico. A análise realiza-se numa célula eletroquímica contendo um sistema de três elétrodos, sendo um deles um elétrodo em disco rotativo de platina. O potencial elétrico é medido continuamente entre os pólos opostos e o metal é depositado e removido à medida que o potencial alterna entre os limites de voltagem definidos. A razão de deposição é determinada calculando a carga necessária para a remoção da deposição, sendo que o padrão utilizado será o aditivo. [52]

A análise ao TOC permite determinar a quantidade de carbono orgânico presente numa amostra e é um bom indicador das condições em que se encontram os eletrólitos ao nível de contaminações. Tecnicamente, o método pretende oxidar o carbono orgânico formado e efetua uma leitura posterior do dióxido de carbono (CO_2) formado em combustão. A solução é injetada numa câmara secundária onde, através de gás de transporte (*carrier*), será primeiramente removido o conteúdo inorgânico. O restante incorpora a câmara de combustão primária, atingindo temperaturas de aproximadamente $600 \text{ }^\circ\text{C}$, e logo analisada a quantidade de CO_2 após arrefecimento. O TOC é dado em $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e resulta da diferença entre o carbono total (TC, do inglês *Total Carbon*) e o carbono inorgânico (IC, do inglês *Inorganic Carbon*) ($\text{TOC} = \text{TC} - \text{IC}$).

3 Materiais e Métodos

A metodologia aplicada visa uma análise qualitativa e quantitativa fracionada, em etapas intermediárias de resolução racional e de continuidade lógica, permitindo fácil comparação ao longo da interpretação de resultados. Por um lado, pretende-se fomentar hipóteses viáveis ao nível de ensaios à escala laboratorial através do conhecimento do funcionamento processual, químico e de estatística elementar. Estes constituem o ponto de partida da análise qualitativa, de preparação, tratamento e visualização de dados. Em adição, procura-se sustentar a viabilidade das hipóteses iniciais através de quantificações matemáticas baseadas na estatística correlacional pareada e modelos de simulação lineares. Se inicialmente tais hipóteses provêm de ensaios laboratoriais, o verdadeiro desafio impõem-se aquando estas se aplicam à escala industrial. Essencialmente, e através da mesma metodologia descrita, procura-se validar, complementar ou refutar a base de análise anteriormente definida, através de uma exaustiva interpretação qualitativa e quantitativa histórica a diversas variáveis registadas desde 2018 até ao momento.

Primeiramente, serão analisados ensaios realizados à escala laboratorial, estabelecendo técnicas de interpretação qualitativas e suporte quantitativo. Posteriormente, com base em hipóteses anteriormente desenvolvidas, analisar-se-ão as base de dados de produção relativas às análises contínuas aos componentes nos diferentes equipamentos e tanques de eletrodeposição. Da mesma maneira, comparar-se-ão resultados de reabastecimento para o mesmo período analisado e em paralelo com dados produtivos, será possível incidir conclusões à escala industrial e modelos preditivos de apoio a medidas de controlo de processo. Por fim, a análise do TOC também se incorpora numa primeira fase de análise laboratorial, seguindo-se de uma metodologia verosimilhante de análise à base de dados manual associada às análises laboratoriais calendarizadas.

3.1 Ensaio Laboratoriais

Sendo o objetivo de estudo associado ao comportamento dos quatro principais componentes do eletrólito de cobre e, posteriormente, a análise de variação do TOC em função dos mesmos, preparou-se um plano aliado à recolha de dados sob condições pré-determinadas. Pretende-se analisar a variação da concentração de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo orgânico ao longo de 24 h numa solução de referência, sem adição de *pellets* e em que todos os componentes iniciem a medição às zero horas no respetivo SP de concentração. Igualmente, preparou-se um grupo de 5 condições sem *pellets*, nos quais a concentração de apenas um dos componentes inicia alternadamente no USL e os restantes no SP. Um último ensaio foi realizado tal que todos os componentes iniciem no respetivo SP com inclusão de DIW. Comparativamente, estas últimas condições repetem-se com a inclusão de *pellets*.

Em suma, as condições permitirão analisar a influência da variação de concentração dos componentes e do valor de TOC do banho devido às adições corretivas, de um componente do banho, ou da sua diluição com DIW. Os onze ensaios prepararam-se conforme as instruções processuais, seguindo o seguinte protocolo:

1. Preparar 6 L de Solução Mãe (SM) $8,5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ (referente à concentração de aditivo).
 - Num balão de 2 L, colocar cerca de 500 mL de DIW;
 - Adicionar exatamente 840 mL de CuSO_4 ;
 - Colocar um magneto dentro do balão e agitar a solução na placa de agitação;
 - Adicionar com cuidado 275 mL de H_2SO_4 a 96 %;
 - Com uma micropipeta de 5 mL adicionar exatamente 3,385 mL de HCl 1 M;
 - Deixar sob agitação até que a solução se encontre à temperatura ambiente;
 - Pipetar com pipeta volumétrica exatamente 17 mL de aditivo;
 - Retirar o magneto e acertar o volume do balão com *DI Water*;
 - Repetir até ter os 6 litros preparados e no final juntar a solução num *jerrican*. Rotular devidamente e guardar.
2. Medir concentrações da solução mãe de Cu, H_2SO_4 , HCl, aditivo no ACMS.
3. Colocar num frasco de 500 mL, 300 mL de SS $8,5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, medidos numa proveta de 500 mL (Referência).
4. Colocar em 10 frascos de 500 mL, 300 mL de SS $8,5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$, medidos numa proveta de 500 mL. A cada um dos frascos adicionar:

Grupo sem *pellets*:

- Frasco 1: medir, em proveta de 10 mL, 10 mL de CuSO_4 e adicionar ao frasco;
- Frasco 2: medir, em micropipeta de 1 mL, 0,26 mL de HCl 1 M e adicionar ao frasco;
- Frasco 3: medir, em micropipeta de 5 mL, 1,63 mL de H_2SO_4 50 % e adicionar ao frasco;
- Frasco 4: medir, em micropipeta de 1 mL, 0,45 mL de aditivo e adicionar ao frasco;
- Frasco 5: medir, em proveta de 50 mL, 20 mL de DIW e adicionar ao frasco.

Grupo com *pellets*, adicionar previamente 200 g de *pellets* de cobre medidos na balança de precisão a todos os frascos:

- Frasco 6: medir, em proveta de 10 mL, 10 mL de CuSO_4 e adicionar ao frasco;
- Frasco 7: medir, em micropipeta de 1 mL, 0,26 mL de HCl 1 M e adicionar ao frasco;
- Frasco 8: medir, em micropipeta de 5 mL, 1,63 mL de H_2SO_4 50 % e adicionar ao frasco;
- Frasco 9: medir, em micropipeta de 1 mL, 0,45 mL de aditivo e adicionar ao frasco;
- Frasco 10: medir, em proveta de 50 mL, 20 mL de DIW e adicionar ao frasco.

5. Medir a concentração de Cu, H_2SO_4 , HCl e aditivo no equipamento ACMS e TOC no respetivo equipamento de análise. Realizar análises às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h para todas as 10 condições mais a referência.

Tanto à escala laboratorial como produtiva, o ajuste à concentração pretendida, ou seja, o reabastecimento de um determinado componente, e a análise de concentração do mesmo, seguem as seguintes equações lineares pré-determinadas utilizadas pelo ACMS, fundamentando posteriores interpretações de resultados e conclusões.

Por um lado, a concentração de Cu, H₂SO₄, HCl, aditivo e TOC determina-se de acordo com as seguintes equações (2), (3), (4), (5) e (6) respetivamente:

$$[\text{Cu}] (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 1,4393 \times V_{\text{Titriplex III}} + 2,0407 \quad (2)$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] (\text{g} \cdot \text{L}^{-1}) = 9,3587 \times V_{\text{NaOH}} - 0,4148 \quad (3)$$

$$[\text{HCl}] (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = [\text{UV Vis}]_{\text{Analysis}} \quad (4)$$

$$[\text{Aditivo}] (\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}) = [\text{CVS}]_{\text{Analysis}} \quad (5)$$

$$[\text{TOC}] (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = [\text{TOC}]_{\text{Analysis}} \times \text{Fator de Diluição} \quad (6)$$

Destas, [Cu] refere-se à concentração de Cu do banho eletrolítico em g · L⁻¹; idem para [H₂SO₄] em g · L⁻¹; [HCl] em mg · L⁻¹; [Aditivo] em mL · L⁻¹ e [TOC] em mg · L⁻¹. V_{Titriplex III} representa o volume titulante de Titriplex III 0,5 mol · L⁻¹ utilizado e V_{NaOH} o volume titulante de NaOH 1 mol · L⁻¹ utilizado. [UV Vis]_{Analysis} é referente ao valor de concentração analisado por espectroscopia UV Visível em mg · L⁻¹ e [CVS]_{Analysis} ao valor de concentração analisado por CVS em mL · L⁻¹. Por fim, [TOC]_{Analysis} refere-se à concentração registada pelo analisador de carbono orgânico total em mg · L⁻¹ e o *Fator de Diluição* utilizado é de 1 : 50.

Por outro lado, o reabastecimento, e por consequente, a adição suplementar de ajuste de concentração até ao SP do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo orgânico aplicada no protocolo experimental, determina-se de acordo com as seguintes equações (7), (8), (9) e (10) respetivamente:

$$V_{\text{CuSO}_4} (\text{L}) = \left([\text{SetPoint}]_{\text{Cu}} - [\text{Atual}]_{\text{Cu}} \right) \times \frac{V_{\text{Tanque}}}{59,524} \quad (7)$$

$$V_{\text{H}_2\text{SO}_4} (\text{mL}) = \left([\text{SetPoint}]_{\text{H}_2\text{SO}_4} - [\text{Atual}]_{\text{H}_2\text{SO}_4} \right) \times \frac{V_{\text{Tanque}} \times 1000}{920} \quad (8)$$

$$V_{\text{HCl}} (\text{mL}) = \left([\text{SetPoint}]_{\text{HCl}} - [\text{Atual}]_{\text{HCl}} \right) \times \frac{V_{\text{Tanque}} \times 1000}{11726} \quad (9)$$

$$V_{\text{Aditivo}} (\text{mL}) = \left([\text{SetPoint}]_{\text{Aditivo}} - [\text{Atual}]_{\text{Aditivo}} \right) \times V_{\text{Tanque}} \quad (10)$$

Sendo que, *V* de CuSO₄ a 59 g · L⁻¹ refere-se ao volume reabastecido em L do respetivo componente presente no banho eletrolítico; *V* de H₂SO₄ a 50 % ao volume em mL; *V* de HCl a 0,5 M ao volume em mL e *V* de aditivo ao volume em mL. [SetPoint] e [Atual] referem-se respetivamente à concentração pré-definida pelo ponto de ajuste do componente indexado e à atual concentração analisada, sendo em g · L⁻¹ no caso de [Cu] e [H₂SO₄]; mg · L⁻¹ para a [HCl] e mL · L⁻¹ para a [Aditivo]. Por fim, a variável V_{Tanque} associa o volume em L do respetivo tanque eletroquímico considerado.

Análise Qualitativa

Atendendo aos ensaios realizados, a primeira etapa passa pela análise qualitativa observável. Assim, de modo a normalizar e facilitar o estudo comparativo da variação de concentração entre componentes, decidiu-se adotar a utilização de concentrações relativas, isto é, a concentração medida do componente a dividir pelo seu respetivo SP (C / SP). Em seguida, para cada série em estudo, será representado em gráfico de dispersão a variação da concentração relativa em função do tempo ao longo do período já referido, incluindo as concentrações iniciais de solução mãe (SM). Pretende-se estabelecer hipóteses iniciais com base em observações gráficas e desvio padrão de referência.

Análise Quantitativa

Através da aplicação de modelos de regressão linear, pretende-se aprofundar, nomeadamente, o comportamento distinto associado à concentração de HCl e aditivo. A nível estatístico, a utilização de programas de apoio computacional, tais como o Minitab e o RStudio apoiam o tratamento preliminar de dados e permitem fácil aplicabilidade de métodos estatísticos, tais como a identificação de valores atípicos (*outliers*), testes à distribuição normal ou aplicação de coeficientes de correlação aqui utilizados e em detalhe no Anexo B.1 - Introdução à Estatística Correlacional - Pearson e Spearman.

Esta conjugação dual analítica deverá permitir aferir hipóteses anteriormente definidas e solidificar conclusões iniciais para o precedente estudo em produção.

3.2 Resultados Analíticos

Correntemente utilizado o termo $ACMS_{Analysis}$, refere-se à base de dados relativa ao registo de concentração de cada componente em produção ao longo do tempo. Esta apresenta dados de 2018 até ao momento, distinguindo a indicação do equipamento e respetivo tanque, data e hora da análise, o valor de concentração analisado e o respetivo SP.

De notar que, o ACMS 1 procura avaliar duas medições de concentração concordantes num curto espaço de tempo, sendo a média destes o valor final atribuído. Por outro lado, o ACMS 2 realiza uma validação diária de medição de SM. Periodicamente, para cada um dos componentes o processo repete-se constituindo uma base de dados extensa e detalhada da variação da concentração em produção.

Microsoft Power BI Desktop

Primeiramente, perante uma base de dados superior a 100 000 linhas Excel, a preparação e tratamento dos mesmos torna-se crucial de modo a facilitar a sua interpretação e visualização. A mais recente ferramenta Microsoft, Power BI Desktop, em detalhe no Anexo C.1 - Introdução ao Microsoft Power BI Desktop - Aplicabilidade e Reconhecimento, será uma mais valia a nível

industrial e solidifica uma base qualitativa padrão através de um painel de controlo interativo (*dashboard*) de apoio visual ao utilizador.

A interface será desenhada de maneira simplista, permitindo uma rápida interpretação visual dos parâmetros associados à área de *plating*. Assim, pretende-se dividir a janela em quatro abas distintas referentes à análise de concentração, reabastecimento, produção e laboratório. Para cada uma delas o *layout* deverá permanecer idêntico, incorporando numa primeira instância a respetiva tabela sumariada, seguindo-se de um ou mais gráficos que permitam uma visualização rápida e eficaz dos parâmetros avaliados. Operações de data multidimensional (*drilldown*) devem permitir selecionar o período temporal em análise, equipamento e respetivo tanque e componente avaliado e respetivos limites de especificação.

3.3 Reabastecimento e Rendimento Produtivo

Favoravelmente e de maior benefício à escala industrial, uma nova base de dados intitulada como ACMS_{Replenishment}, expõe no seguimento do valor analisado, a quantidade reabastecida em mL associada a cada componente. Esta, apresenta-se como uma base de dados de maior versatilidade e praticabilidade industrial, permitindo observações do reabastecimento absoluto direcionado a uma otimização e avaliação de gastos e tomadas de decisão preditivas baseada em simulações.

Análise Qualitativa

Tal como anteriormente, esta base de dados igualmente extensa, será incorporada no painel de controlo dinâmico Power BI. Manipulando as equações relativas ao reabastecimento, (7) a (10), é possível associar uma percentagem relativa de reabastecimento a cada componente, ou seja:

$$Reabastecimento\ Relativo\ CuSO_4\ (\%) = \frac{Dose\ CuSO_4 \times 59,524}{V_{Tanque} \times [SetPoint]_{Cu} \times 1000} \times 100 \quad (7.2)$$

$$Reabastecimento\ Relativo\ H_2SO_4\ (\%) = \frac{Dose\ H_2SO_4 \times 920}{V_{Tanque} \times [SetPoint]_{H_2SO_4} \times 1000} \times 100 \quad (8.2)$$

$$Reabastecimento\ Relativo\ HCl\ (\%) = \frac{Dose\ HCl \times 11726}{V_{Tanque} \times [SetPoint]_{HCl} \times 1000} \times 100 \quad (9.2)$$

$$Reabastecimento\ Relativo\ Aditivo\ (\%) = \frac{Dose\ Aditivo}{V_{Tanque} \times [SetPoint]_{Aditivo} \times} \times 100 \quad (10.2)$$

Sendo a variável *Dose* o volume reabastecido do determinado componente em mL no respetivo V_{Tanque} em L e $[SetPoint]$ concentração referente a cada componente indexado de unidades tal como anteriormente descritas de (7) a (10).

Através dos dados associados à produção, ou seja, o número de *wafers* à saída da etapa de *plating*, referentes à base de dados $PLA_{Production}$, será possível detalhar em simultâneo, não só o comportamento dos componentes em produção, como também a influência da taxa de produção face ao reabastecimento dos mesmos.

Análise Quantitativa

A aplicabilidade do coeficiente de correlação, não só irá permitir determinar analiticamente a paridade entre componentes, como também determinará o mesmo face a períodos distintos a nível produtivo. Ainda, através de modelos de regressão, pretende-se aproximar de forma robusta a totalidade dos dados de produção, histórica e presente, e prever o comportamento destes após reabastecimento.

3.4 Conteúdo Orgânico

Finalmente, como objetivo paralelo, pretende-se analisar a variação de concentração do TOC em produção. Sendo uma análise laboratorial periódica, esta encontra-se registada manualmente em ficheiros Excel associados a cada equipamento e tanque.

Desta feita, a metodologia segue o mesmo princípio, sumariando-se: estudo e interpretação do processo analisado; atribuição de hipóteses qualitativas a resultados de ensaios preliminares à escala laboratorial, justificadas através de modelos estatísticos de base; extração, tratamento e limpeza de dados provenientes dos equipamentos e de utilização laboratorial; padronização sistemática e posterior avaliação de limites de controle com identificação de *outliers*; análise qualitativa baseada na representação visual em *dashboard* interativo; análise quantitativa aplicada de acordo com os respetivos objetivos; validação ou reformulação de hipóteses e conclusões relativas.

4 Resultados e Discussão

4.1 Análise aos Componentes do Banho Eletrolítico de Cobre

Com base na realização dos ensaios à escala laboratorial e análise de dados provenientes dos equipamentos de monitorização processual em banhos eletrolíticos de cobre, pretende-se facilitar a tomada de decisão preventiva em engenharia de processo. Uma análise qualitativa e quantitativa comportamental, intenta justificar a variação de concentração de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo orgânico sob as diversas condições em estudo.

4.1.1 Ensaios Laboratoriais

A análise dos ensaios laboratoriais fundamenta a formulação de hipóteses que serão validadas pela posterior análise de dados à escala industrial. Dessa forma, onze ensaios foram realizados e encontram-se representados na totalidade no Apêndice A.1 - Ensaios Laboratoriais.

A seguinte Figura 12 ilustra a variação de concentração relativa dos quatro principais componentes em estudo (Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo) ao longo de medições periódicas calendarizadas. Sendo um ensaio de referência, o pretendido seria aproximar a concentração relativa da solução mãe (SM) o mais próximo possível do valor unitário, ou seja, quando a concentração de um determinado componente é exatamente igual ao seu SP. Na prática, a solução pretende replicar um banho eletrolítico em repouso sem contacto com *pellets* de cobre. Teoricamente, os componentes deverão apresentar concentrações relativas constantes e um comportamento linear de declive nulo.

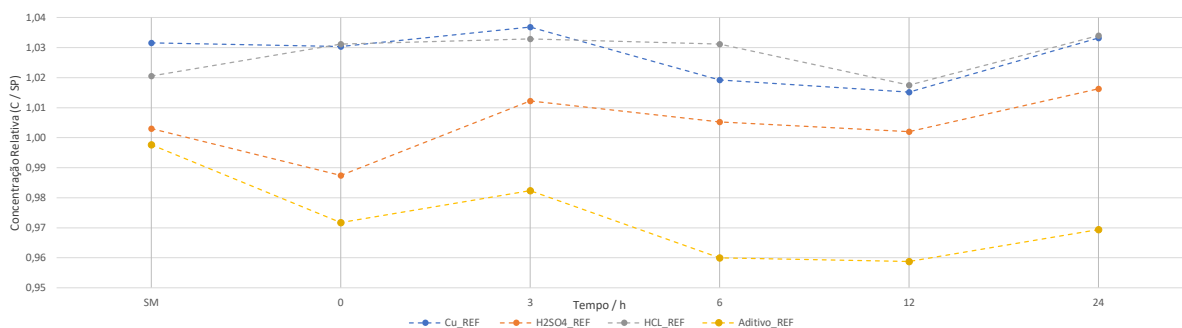


Figura 12: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h para uma solução de referência de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo à escala laboratorial.

Graficamente, observa-se naturalmente um certo desvio, justificado pela incerteza característica de medição, notoriamente mais acentuada devido à manipulação laboratorial, nomeadamente face à falta de consistência de agitação e recolha de amostragem periódica.

A análise quantitativa pretende, numa primeira instância, testar a distribuição dos dados segundo a normalidade pelo teste de Anderson-Darling. Em detalhe no Anexo B.1 - Introdução

à Estatística Correlacional - Pearson e Spearman, encontra-se explícita a importância de testes de normalidade e significância estatística em métodos de correlação.

Neste caso de referência, visa-se a comparação da média (μ) e desvio padrão (σ) calculados para cada um dos componentes, de acordo com a seguinte Figura 13.

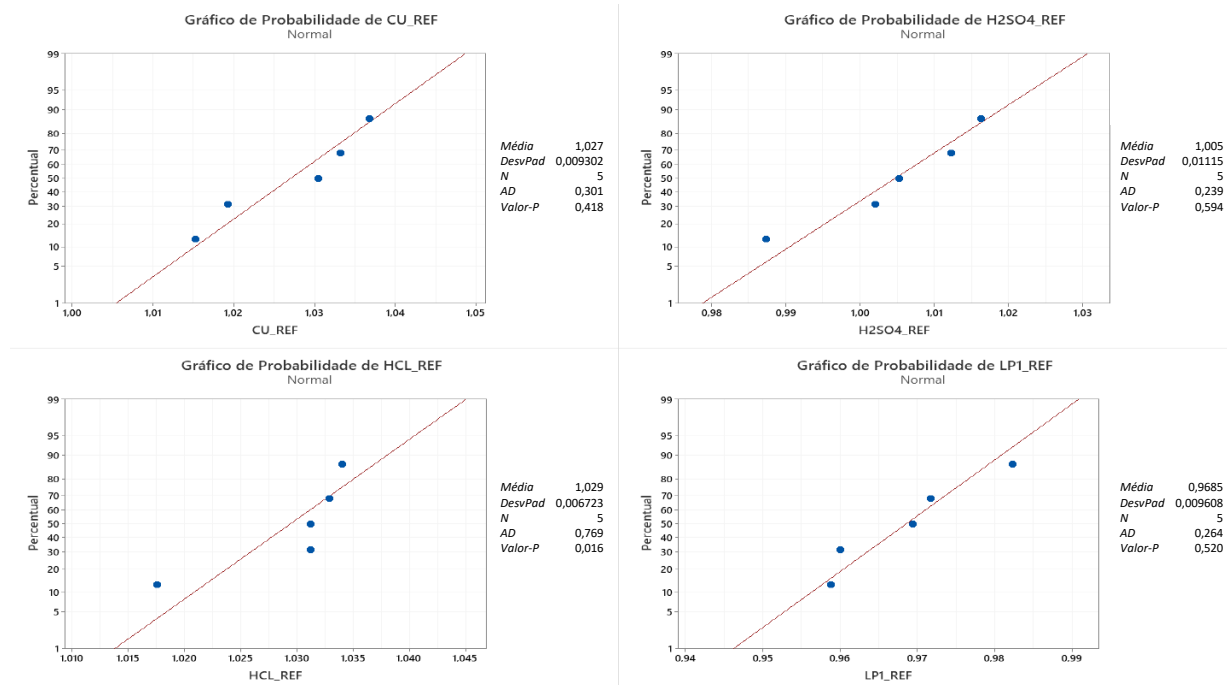


Figura 13: Teste de Anderson-Darling aplicado aos valores de concentrações relativas dos componentes de referência à escala laboratorial.

Pela observação da anterior Figura 13, obtém-se que, a [Cu] de referência apresenta uma $\mu = 1,027$ e um $\sigma = 0,009302$; a [H₂SO₄] de referência uma $\mu = 1,005$ e um $\sigma = 0,01115$; a [HCl] de referência uma $\mu = 1,029$ e um $\sigma = 0,006723$; a [ADI] de referência uma $\mu = 0,9685$ e um $\sigma = 0,009608$.

Estes resultados servem de referência na interpretação de resultados dos seguintes ensaios laboratoriais, sendo que comparativamente, o desvio padrão assume uma importância chave na avaliação de estabilidade atribuída à variação de concentração em todas as condições estudadas.

Daqui em diante, a informação referenciada encontrar-se-á majoritariamente presente no Apêndice A.1. Esclarecendo desde já a notação correntemente utilizada: a concentração do componente avaliado encontra-se no início da sigla utilizada, seguindo-se a condição do ensaio realizado com (P) ou sem (SP) adição de *pellets* e no qual uma das concentrações de um componente foi ajustada às 0 h ao limite superior de especificação. Por exemplo, a notação ADI.P.CU refere-se à variação de concentração de aditivo com adição de *pellets* tendo sido ajustada a concentração do cobre ao limite superior de especificação.

Ensaio Laboratoriais - Com *Pellets* (P)

Começando pela análise aos ensaios com adição de *pellets*, a Figura 34 presente no Apêndice A.1.1 - Ensaio Laboratoriais - Com *Pellets* (P), apresenta um reabastecimento correto ao USL do cobre. Neste caso o USL relativo estabelece-se a 1,080 ($27 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ em concentração absoluta) e a concentração de cobre apresenta uma variação insignificante ao longo das 24 h. De igual modo, a concentração de H_2SO_4 às 0 h manteve-se constante em relação à preparação da SM e ao longo do período analisado. Por outro lado, a concentração de HCl decresce imediatamente e mesmo a primeira medição às 0 h já apresenta uma diminuição de praticamente 10 %, justificada pelo período estabelecido entre a preparação da SM e primeira medição. Este decréscimo intensificou-se e, de modo linear, a concentração tende a diminuir aproximadamente 45 % durante as 6 horas iniciais, sendo que as 18 h seguintes apresentam uma diminuição mínima no valor de concentração. A concentração de aditivo, ainda que apresente igualmente uma diminuição considerável ao longo do tempo, segue um comportamento mais conservador decrescente, fixando-se ao fim de 24 h numa diminuição de aproximadamente 25 % relativamente à concentração da SM.

A seguinte Figura 35, presente no mesmo Apêndice A.1.1, demonstra uma dificuldade ao nível de ajuste ao USL na concentração de H_2SO_4 . Definido a $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, face aos $245 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ atribuídos ao SP, com uma margem superior de 2,04 % torna-se tecnicamente desafiante ajustar com precisão através da reta de reabastecimento produtivo da equação (8). Dessa forma, analiticamente, observam-se valores constantes quer da concentração de H_2SO_4 , quer da concentração de Cu sobre o USL ao longo do tempo. A concentração de HCl e aditivo apresentam um comportamento semelhante relativamente às análises precedentes.

A Figura 36, presente no mesmo Apêndice A.1.1, ajusta a concentração do HCl ao USL estabelecido em $70 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, equivalente a 1,167 em termos relativos ao correspondente SP. Mais uma vez, a análise comprova unanimemente o comportamento anteriormente detalhado, à exceção de um decréscimo particularmente superior de aproximadamente 41 % entre as 0 h e as 3 h de medição da concentração de HCl contrariamente a uma média observada nos restantes ensaios comparativos de 31 % para o mesmo período de medição avaliado.

Em seguida, o ensaio com *pellets* e concentração de aditivo no USL, representado na Figura 37, presente no mesmo Apêndice A.1.1, ainda que este não atinja verdadeiramente o limite estabelecido de $10,5 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ ou 1,235 em termos relativos, a variação apresentada em cada um dos componentes verifica com concordância a análise previamente definida.

Por fim, o ensaio com diluição representado na Figura 38, presente no mesmo Apêndice A.1.1, fora realizado através de uma SM ulteriormente preparada a par do ensaio de referência e ensaio sem *pellets* com diluição, Figura 48 do Apêndice A.1.3 - Ensaio Laboratoriais - Sem *Pellets* (SP), observa-se uma clara diminuição de aproximadamente 5,5 % representativa da diluição efetuada entre a SM e a medição às 0 h. De igual modo, as respetivas variações de concentração apresentam um comportamento semelhante ao anteriormente analisado.

Ensaio Laboratoriais - Sem *Pellets* (SP)

Relativamente aos ensaios sem adição de *pellets*, variando apenas a condição de USL representadas nas Figuras 44 até 47 do Apêndice A.1.3, e influência da diluição, presente na Figura 48 do mesmo Apêndice A.1.3, uma análise estatística, de acordo com a Tabela 5 sumariada, permite aferir que, de modo geral, a ordem de grandeza associada ao desvio padrão dos diferentes parâmetros avaliados mantém-se concordante com o comportamento observado de referência. Assim, salvo algumas medições de concentração atípicas consideradas *outliers*, como por exemplo às 12 h no caso HCL_SP_DIW, o comportamento dos quatro componentes mantém-se estável ao longo das 24 h não apresentando variações significativas face ao comportamento de referência.

Curiosamente, observa-se constantemente um desvio significativo às 0 h entre o USL e a respetiva concentração do componente ajustado ao USL. Em particular, a concentração de HCl apresenta um importante desvio positivo de aproximadamente 40 % relativamente ao USL estabelecido. Assim, podemos aferir que as equações (7) a (10) utilizadas para calcular o ajuste ao USL, mas referentes ao reabastecimento em produção, contam com a permanência de *pellets* no equipamento.

Ensaio Laboratoriais - Análise Quantitativa

Avaliando o comportamento dependente de cada componente, a Figura 54 e a Figura 55 em Apêndice A.1.5 - Ensaio Laboratoriais - Visão Geral, apresentam uma visão compacta da variação de concentração do Cu e H_2SO_4 para todas as condições impostas. Estatisticamente, de acordo com as Tabelas 4 e 5 no Apêndice A.1.1 e A.1.3, em ambos os casos o desvio padrão não apresenta diferenças significativas face ao comportamento de referência.

Já a Figura 56, referente às condições associadas à concentração de HCl, verifica uma clara tendência decrescente linear num período inicial entre a 0 h e as 6 h de medição. Face à constante diminuição de concentração, torna-se significativa a diferença observada entre as várias condições com adição de *pellets* comparativamente à mesma hora de referência. Por exemplo, os valores registados às 0 h nos casos referidos apresentam valores medidos decrescentes, sendo que a condição HCL_P_DIW regista uma concentração relativa igual a 0,925, a condição HCL_P_CU de 0,906, a condição HCL_P_H2SO4 de 0,842 e a condição HCL_P_ADI uma concentração relativa de 0,762. Na prática, após observação do registo de medições de concentração, compreende-se que na realidade, o instante inicial difere de aproximadamente 18 min entre condições operatórias. Ou seja, sequencialmente, o ensaio correspondente à concentração de Cu no USL será realizado com praticamente uma hora de antecedência face à última condição correspondente à concentração de aditivo no USL apesar de, em ambos os casos, indicarem a mesma hora de medição.

Dessa forma, elaborou-se a seguinte correção ao instante inicial, presente na próxima Figura 14, aonde não só estes são ajustados concordantemente, tal como anteriormente mencionado, como também se verifica o modelo e ajuste de regressão linear ao período inicial, intercetando teoricamente, o limite inferior de especificação ao fim de 105 min.

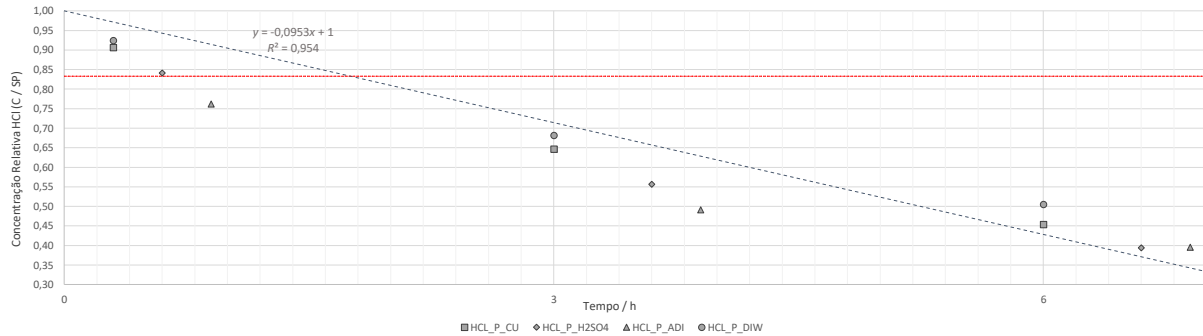


Figura 14: Correção ao instante inicial de análise de concentração de HCl sob as várias condições operatórias com *pellets* e modelo de regressão linear interceptando o respetivo LSL.

Por último, e de acordo com a Figura 57, presente no seguimento das precedentes, do Apêndice A.1.5, a concentração de aditivo com adição de *pellets* apresenta, perante todas as condições observadas, um comportamento decrescente idêntico. Analogamente à correção efetuada ao componente HCl, uma regressão linear adaptada à variação de concentração de aditivo, presente na seguinte Figura 15, viabiliza estatisticamente uma interceção teórica com o limite inferior de especificação definido de modo relativo em 0,765, ao fim de 20 h e 35 min.

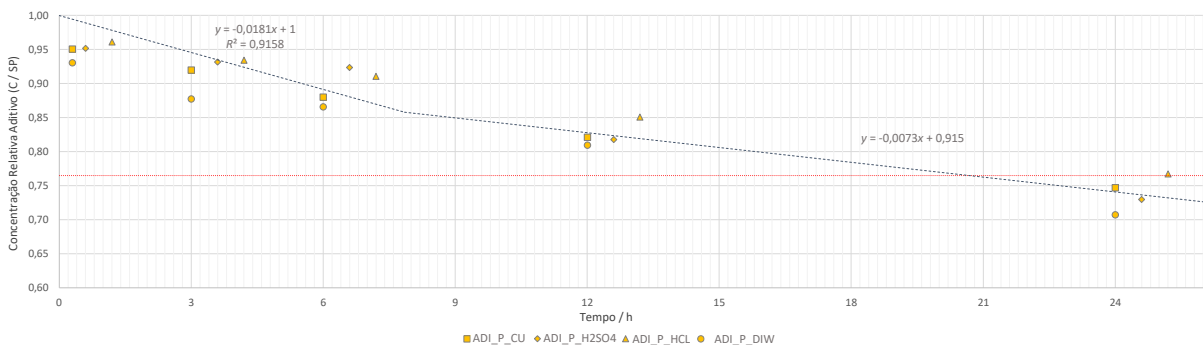


Figura 15: Correção ao instante inicial de análise de concentração de aditivo sob as várias condições operatórias com *pellets* e modelo de regressão linear interceptando o respetivo LSL.

O teste à distribuição normal verifica uma não-rejeição generalizada à hipótese nula, assumida como seguindo a normalidade, para cada conjunto de dados por parâmetro avaliado de acordo com as Tabelas 4 e 5, presentes em Apêndice A.1.1 e A.1.3 respetivamente. Assim, favoravelmente, os ensaios seguem uma distribuição normal, de modo que a aplicabilidade do coeficiente de correlação de Pearson é válida. No entanto, devido a um conjunto de medições por ensaio reduzidas ($N = 5$) e atribuindo um maior risco de erro de tipo-I para $\alpha = 0,10$, apenas 27 % da totalidade das correlações pareadas apresentam significância estatística.

A Tabela 6, presente em Apêndice A.1.5, explicita os 30 pares sobre um total de 110, tal que o valor-p calculado se verifica inferior a α . Ainda que face a várias restrições e limitações, confirma-se: uma forte correlação positiva entre o Cu e o H_2SO_4 com *pellets* e uma muito forte correlação positiva sem eles; uma forte correlação negativa entre o Cu e o HCl com *pellets* e uma

forte correlação positiva sem eles; uma muito forte correlação negativa entre o Cu e o aditivo com *pellets* e uma muito forte correlação positiva sem eles; uma muito forte correlação negativa entre o H₂SO₄ e o HCl com *pellets* e uma muito forte correlação positiva sem eles; uma muito forte correlação negativa com *pellets* entre o H₂SO₄ e o ADI, não apresentando nenhum caso estatisticamente significativo sem *pellets* e, finalmente, uma muito forte correlação positiva entre o HCl e aditivo com *pellets* e nenhum caso estatisticamente significativo sem eles.

Sumariamente, a variação de concentração de Cu e de H₂SO₄, não são afetadas por nenhuma das presentes condições e devem apresentar um desvio padrão inferior ou igual a 0,01. A concentração de HCl decresce com *pellets*, ultrapassando linearmente o LSL após 105 min, mantendo-se constante sem eles. A concentração de aditivo também apresenta um decréscimo com *pellets*, intercetando o LSL linearmente após 20 h e 35 min, mantendo-se constante sem eles. Por último, a diluição com DIW não influencia o comportamento analisado aos componentes.

4.1.2 Concentração

Extrair, Transformar e Carregar

Tratando-se de ficheiros Excel extraídos separadamente e diretamente do ACMS 1 e ACMS 2, compreende-se que o formato e discrepância de mais de 50 ficheiros distintos se torne um desafio ao nível de uma análise qualitativa uniforme. Dessa forma, processos de extração, transformação e carregamento (ETL, do inglês *Extract, Transform, Load*) constituem um pilar principal prévio a qualquer interpretação de grandes bases de dados.

Após uma formatação manual exaustiva, definiu-se que os parâmetros de relevo, no âmbito de uma análise de concentração, são: especificação do equipamento e tanque (PLA_001-TK1, PLA_002-TK1, PLA_002-TK2, PLA_002-TK3, PLA_003-TK2 e PLA_003-TK4), componente (CU, H2SO4, HCL e ADI), análise e limites de especificação (análise CU, LSL CU, USL CU, análise H2SO4, LSL H2SO4, USL H2SO4, análise HCL, LSL HCL, USL HCL e análise ADI, LSL ADI, USL ADI); data e horário (desde 10/08/2017 14:10 até 15/04/2020 14:40); semana relativa à data e horário (desde 17_32, referente ao ano de 2017 e semana 32, até 20_16); concentração (concentração analisada e limites de especificação fixos, LSL e USL); *setpoint* (valores fixos definidos para cada componente); concentração relativa (concentração analisada a dividir pelo respetivo SP).

Após tal especificação, resta definir limites que determinem valores atípicos que possam influenciar a interpretação de resultados. Os limites de especificação de cada componente, são à partida uma referência de valor nesse aspeto, no entanto, estatisticamente, o método de amplitude interquartil (IQR, do inglês *Interquartile Range*) é o mais correntemente utilizado, definindo que, são considerados *outliers* inferiores aqueles cujo valor seja inferior ao resultado de: $Q_1 - 1,5 \times IQR$ ou *outliers* superiores cujo valor seja superior ao resultado de: $Q_3 + 1,5 \times IQR$, sendo Q_1 o primeiro quartil, Q_3 o terceiro quartil e o IQR a diferença entre o quartil superior e o quartil inferior. Determinaram-se assim, limites inferiores e superiores complementares aos limites de

especificação, para cada componente: limite inferior IQR do Cu = 0,9479 e limite superior IQR do Cu = 1,075; limite inferior IQR do H₂SO₄ = 0,9726 e limite superior IQR do H₂SO₄ = 1,018; limite inferior IQR do HCl = 0,8223 e limite superior IQR do HCl = 1,092; limite inferior IQR do ADI = 0,8311 e limite superior IQR do ADI = 1,088.

Com a remoção de *outliers*, procura-se evitar medições que possam corresponder a falhas de equipamento ou outros eventos particulares, avaliando apenas medições que permitam aferir conclusões estatisticamente viáveis em condições favoráveis de produção. De notar que, em média, 6,4 % dos valores encontram-se fora dos limites especificados. Em produção, tal poderá não indicar uma falha produtiva direta, no entanto, deverão ser monitorizados e avaliados independentemente. Assim, o ficheiro normalizado e no seu formato mais compacto, apresenta a seguinte estrutura de acordo com a Figura 16:

EQUIP	CHEM	DATE & TIME	WEEK	CONC	SP	REL CONC
PLA_003_TK_2	CU	2017-08-10 14:10:00	17_32	25,13	25,0	1,00500
PLA_003_TK_2	H2SO4	2017-08-10 14:32:00	17_32	245,94	245,0	1,00380
PLA_003_TK_2	ADI	2017-08-10 17:01:00	17_32	8,67	8,5	1,02000
PLA_003_TK_4	HCL	2017-08-10 17:25:00	17_32	57,79	60,0	0,96320
PLA_003_TK_2	CU	2017-08-11 07:04:00	17_32	24,94	25,0	0,99760
PLA_003_TK_2	H2SO4	2017-08-11 07:12:00	17_32	245,54	245,0	1,00220
PLA_003_TK_2	ADI	2017-08-11 07:28:00	17_32	8,40	8,5	0,99000
PLA_003_TK_4	HCL	2017-08-11 07:44:00	17_32	55,66	60,0	0,92770
PLA_003_TK_2	CU	2017-08-11 12:06:00	17_32	24,77	25,0	0,99080
PLA_003_TK_2	CU	2017-08-11 19:04:00	17_32	24,61	25,0	0,99240

Figura 16: Excerto da disposição do ficheiro RStudio após extração e tratamento de dados das medições de concentração provenientes do ACMS 1 e 2.

A finalidade encontra-se em englobar a compilação anteriormente preparada, numa interface amigável de análise pelo utilizador final. De um ponto de vista objetivo, o resultado irá permitir uma interpretação facilitada das análises registadas até à data, no entanto, face a constantes evoluções tecnológicas produtivas, uma implementação que corresponda em contínuo às necessidades de longo prazo torna-se numa mais valia empresarial.

Dessa forma, presente no Apêndice B.1.1 - Microsoft Power BI Desktop - Concentração ACMS, na Figura 96 encontra-se a interface desenvolvida referente aos dados de análise de concentração em produção. Como referido, os parâmetros avaliados podem ser facilmente filtrados por período temporal, equipamento e tanque e componente e limites de especificação. Os gráficos incorporados interligam com os filtros definidos sendo possível uma rápida e detalhada interpretação da análise efetuada num período específico ou, através de uma média semanal, possibilitando uma análise global sobre os valores de concentração relativos.

Análise Qualitativa e Quantitativa

A seguinte Figura 17, ampliada em início de Apêndice A.2, exemplifica de modo geral a variação de concentração relativa média associada ao equipamento PLA_001_TK1. A concentração de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo é avaliada periodicamente ao fim de 6 h. Observa-se que a partir da quadragésima primeira semana de 2019 o ACMS 1, relacionado com os equipamentos de PLA_001 e PLA.002, cessou as medições face a uma avaria. Desde então, as análises são realizadas e registadas laboratorialmente não constando no registo automatizado da presente base de dados.

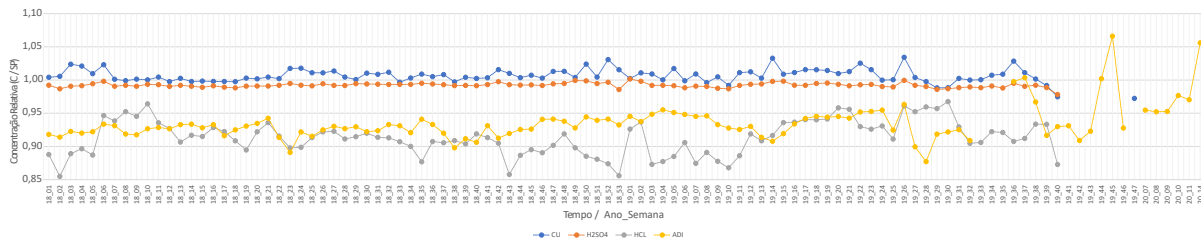


Figura 17: Variação de concentração relativa média semanal de cada componente desde a primeira semana de 2018 até à décima quarta semana de 2020 no equipamento PLA_001_TK1.

Qualitativamente, não se verificam padrões comportamentais de relevo, pelo que após teste à normalidade aplicado ao exemplo anteriormente referido, ilustrado pela Figura 59 do Apêndice A.2.1 - Análise Estatística - PLA_001, concluiu-se que, salvo a concentração relativa referente ao HCl, os restantes componentes não seguem uma distribuição normal. Da respetiva análise de concentração de HCl não concordante, o valor-p determinado de 0,901, encontra-se acima do intervalo de confiança atribuído, pelo que verifica uma não-rejeição à hipótese nula. De acordo com o Anexo B.1, o modelo de correlação de Spearman será o mais adequado quando se pretende avaliar quantitativamente correlações entre componentes em produção.

Assim, a Figura 60 do mesmo Apêndice A.2.1 quantifica expectavelmente uma não correlação generalizada pareada dos componentes, à exceção de uma moderada correlação positiva entre o Cu e o H₂SO₄, componentes de menor variação de concentração prevista.

De um ponto de vista associado à melhoria produtiva e de modo a traçar conclusões mais pertinentes em relação à variação da concentração em produção, uma análise adicional relacionada com o reabastecimento registado nos ACMS 1 e ACMS 2 torna-se necessária.

4.1.3 Reabastecimento

Extraír, Transformar e Carregar

Tal como anteriormente, a base de dados relativa ao reabastecimento dos componentes em produção encontra-se armazenada nos equipamentos ACMS 1 e ACMS 2. A extração, transformação e carregamento constituem novamente pilares primordiais de uma análise qualitativa e preparação quantitativa sustentável de longo prazo. A formatação outrora detalhada aplica-se semelhantemente, em particular aplicam-se as equações (7.2), (8.2), (9.2) e (10.2) associadas ao reabastecimento relativo de cada componente.

EQUIP	CHEM	DATE & TIME	WEEK	DOSE / mL	REL DOSE
PLA_002_TK2	CuSO4	2018-01-01 00:00:06	18_01	117,9	0,0047
PLA_002_TK2	H2SO4	2018-01-01 00:01:57	18_01	457,2	0,0286
PLA_002_TK2	HCL	2018-01-01 00:02:22	18_01	26,1	0,0850
PLA_002_TK3	ADI	2018-01-01 00:02:47	18_01	54,8	0,1075
PLA_002_TK2	ADI	2018-01-01 00:42:25	18_01	77,2	0,1514
PLA_002_TK3	HCL	2018-01-01 01:03:35	18_01	39,0	0,1270
PLA_002_TK1	ADI	2018-01-01 01:24:44	18_01	45,3	0,0444
PLA_001_TK1	CuSO4	2018-01-01 02:04:50	18_01	542,9	0,0108
PLA_001_TK1	HCL	2018-01-01 02:05:15	18_01	67,2	0,1090
PLA_001_TK1	ADI	2018-01-01 02:08:23	18_01	66,8	0,0655

Figura 18: Excerto da disposição do ficheiro RStudio após extração e tratamento de dados de reabastecimento provenientes do ACMS 1 e 2.

Análise Qualitativa e Quantitativa

O reabastecimento relativo motiva uma análise de maior interesse, face ao reabastecimento absoluto registado, tendo em conta que os componentes têm grandezas de concentração no banho diferentes. Isto leva a que, por exemplo, apesar de, como anteriormente aferido, a concentração de HCl ser aquela que diminui mais rapidamente do que as restantes, é o H_2SO_4 que, como se encontra em maior concentração no banho, é o componente mais reabastecido em termos absolutos, em media 15,8 L por semana na totalidade dos seis tanques, de acordo com a seguinte Figura 19, ampliada na Figura 61 do Apêndice A.3.

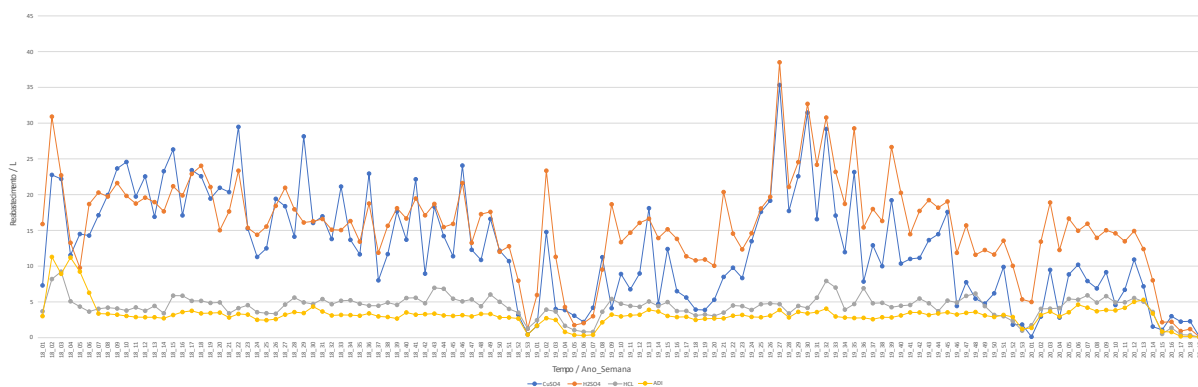


Figura 19: Reabastecimento absoluto médio semanal de Cu, H_2SO_4 , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos.

De facto, de acordo com a próxima Figura 20, igualmente ampliada em Anexo A.3 pela Figura 62, o HCl é o componentes mais reabastecido, sendo repostado em média 934,9 % relativamente à sua composição inicial no banho, na totalidade dos seis tanques. Tais informações inserem-se numa *framework* paralela de Power BI, presente na Figura 97 Apêndice B.1.2 - Reabastecimento ACMS, aonde será possível realizar uma pertinente análise visual enquadrando tanto a quantidade absoluta reabastecida, como o reabastecimento relativo percentual.

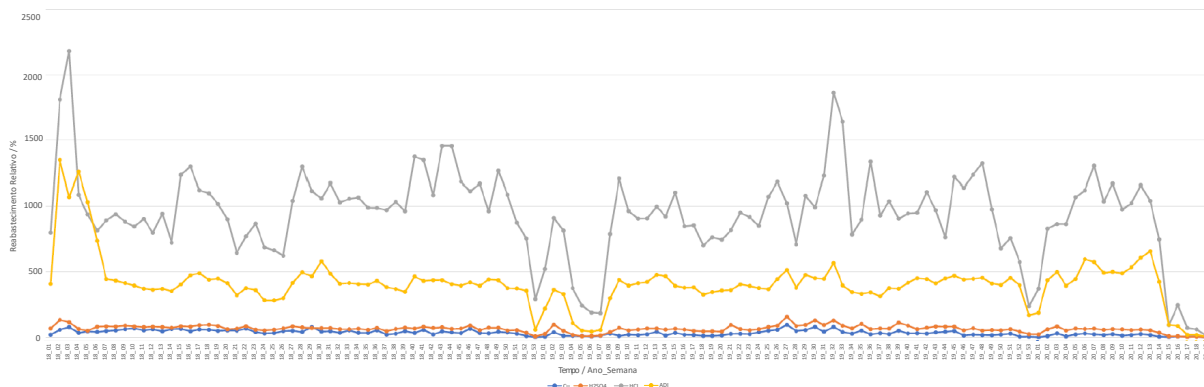


Figura 20: Reabastecimento relativo médio semanal de Cu, H_2SO_4 , HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos.

O reabastecimento relativo calcula, através do montante absoluto reabastecido, a relação linear dada pela equação de reabastecimento ao SP comparativamente com a quantidade total do componente presente num dado volume do tanque. O reabastecimento relativo, traduz-se num diferencial negativo de correção de concentração, sendo diretamente análogo à concentração avaliada no momento prévio ao reabastecimento registado. Dessa forma, assume-se uma relação direta entre conclusões associadas ao reabastecimento face às análises de concentração.

Em adição, pretende-se avaliar tanto a influência da produção no reabastecimento, como também distinguir o comportamento associado à concentração em produção nos três equipamentos independentemente. Dessa forma, o coeficiente de correlação de Spearman aplicado ao

somatório de reabastecimento relativo semanal de cada componente e o somatório de *wafers* produzidas semanalmente em cada um dos três equipamentos, quantifica a correlação esperada.

A seguinte Figura 21, exemplifica para o caso do equipamento de PLA_001 e respectivas correlações.

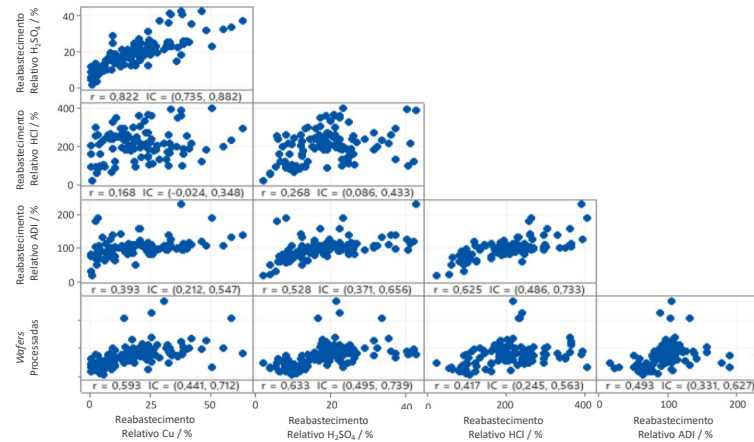


Figura 21: Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo na PLA_001, somatório de *wafers* produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

O reabastecimento relativo de Cu apresenta a maior correlação pareada positiva com o reabastecimento relativo de H₂SO₄, sendo considerada como muito forte ao longo de todo o histórico de reabastecimento. Contrariamente, o reabastecimento relativo de HCl, notoriamente mais reabastecido, apresenta a menor correlação pareada positiva com o reabastecimento relativo de Cu e H₂SO₄. Já o reabastecimento relativo dos quatro componentes relativamente à produção semanal apresenta uma moderada a forte correlação positiva.

As restantes matrizes de dispersão associadas ao equipamento PLA_002 e PLA_003 encontram-se presentes nas Figuras 63 e 64 respetivamente, em Apêndice A.3 - Reabastecimento ACMS e aferem conclusões idênticas.

Em suma, o reabastecimento relativo dos quatro componentes, independentemente da força correlacional, é sempre pareada positivamente, ou seja, um aumento ou diminuição é acompanhado linearmente não existindo nenhuma correlação direcional negativa. Da mesma forma, a produção acompanha o reabastecimento relativo, ou seja, maior reabastecimento relativo equivale a uma maior produção. Curiosamente, o equipamento de PLA_002 apresenta correlações pareada semelhantes ao equipamento anteriormente analisado, enquanto que o equipamento de PLA_003, notoriamente mais recente e distinto face aos dois primeiros, apresenta correlações pareadas de maior intensidade e níveis de reabastecimento relativo mais reduzidos para uma produção semanal com o mesmo volume de *wafers*.

4.1.4 Identificação de Períodos Produtivos

Sabendo da importância que a produtividade semanal apresenta face ao reabastecimento e, por consequente a concentração analisada, é correto segmentar diferentes períodos produtivos ao longo do ano, considerando o acesso a dados passados históricos produtivos desde 2018 até ao presente momento.

Relacionado com o mercado tecnológico global, e associado à indústria dos semicondutores, o final do ano e início do seguinte apresenta uma diminuição de produção devido tendencialmente a gestão de estoques e ajuste de níveis de demanda. Igualmente, o ano-novo chinês, inserido entre finais de janeiro e finais de fevereiro, atrasa a subida de produção até ao segundo quarto do ano, sendo que a partir do terceiro quarto é expectável um máximo produtivo seguido de uma diminuição à entrada do último quarto anual. A seguinte Figura 22 apresenta a média de wafers semanais processadas em *plating* ao longo do ano face à média semanal de referência e, a Figura 109 do Apêndice B.1.3 - Produção *Plating*, especifica detalhadamente a mesma conforme o equipamento.

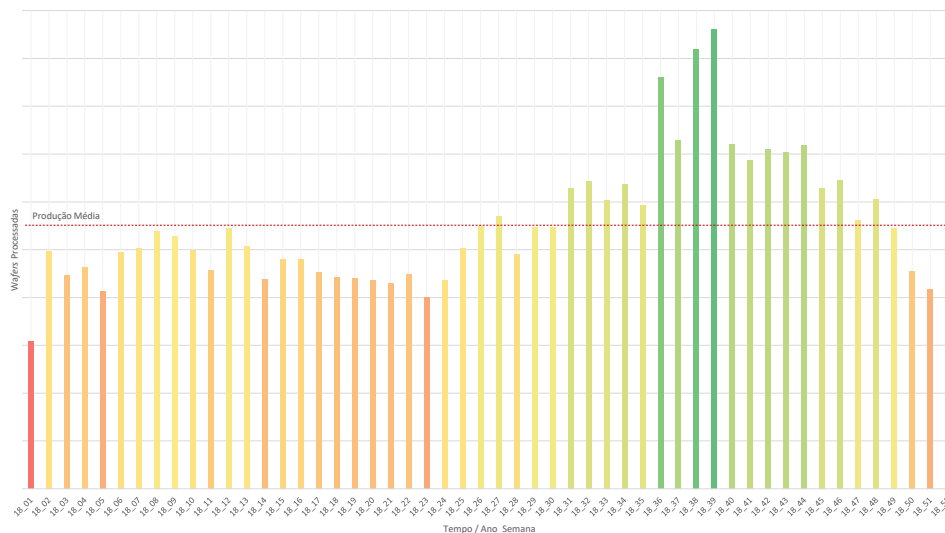


Figura 22: Somatório médio semanal de *wafers* produzidas em *plating* (escala omitida) ao longo do ano e identificação de períodos produtivos de gradiente vermelho (menor produção) a verde (maior produção).

Como previsto, entre as semanas de 50 a 52 e de 1 a 5 assistimos a uma baixa de produção, contrastada pelas semanas de 36 a 46 referentes a uma elevada produção.

4.1.5 Modelo de Regressão Linear de Concentração Relativa

Após hipóteses iniciais relativamente à variação de concentração dos componentes à escala laboratorial, análise ao registo de concentração e reabastecimento em produção e determinação de períodos produtivos distintos, estendendo todas as análises até aqui expostas, é possível determinar simulações de concentração médias para cada um dos componentes associados a cada

equipamento e distinguir por períodos produtivos associados a elevada produção, média produção ou produção abaixo da média.

Ora, em produção a análise à concentração e reabastecimento do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo realiza-se em média ao fim de 360 min. A partir de quantificações à escala laboratorial, verificou-se a linearidade do comportamento associado ao Cu e H₂SO₄ ao longo do tempo de estudo e verificou-se linear e, de aproximação estatisticamente viável, um decréscimo de concentração do HCl e ADI inicialmente fixado a uma concentração relativa teórica no SP até ao respetivo LSL. Identificando a média do reabastecimento relativo de cada componente num determinado período produtivo e, através da ferramenta computacional RStudio, desenvolveram-se modelos de regressão linear que ditam o comportamento histórico de cada um dos componentes. As seguintes Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 incorporam o equipamento de PLA_001, sendo que as restantes, associadas aos equipamentos de PLA_002 e PLA_003, encontram-se presentes em Apêndice A.4 - Modelo de Regressão Linear de Concentração Relativa, Figuras 66 a 76.

A seguinte Figura 23 apresenta o modelo de regressão linear associado ao comportamento médio de cada componente para o equipamento PLA_001. As diferenças entre escala laboratorial e produtiva, justificam a diferença comportamental analisada. Notoriamente a eletrodeposição em *wafers* e *pellets* envoltos numa câmara anódica em constante agitação, na escala produtiva, contrastam com o contacto direto entre a solução eletrolítica e *pellets* sem agitação contínua e escala volumétrica reduzida, equivalente a um rácio de 1:400, como referência o respetivo tanque produtivo da PLA_001.

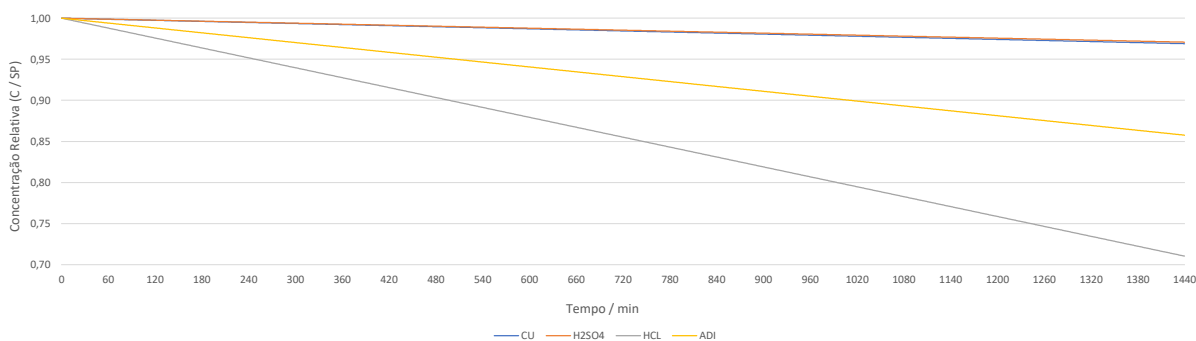


Figura 23: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo, em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001.

As concentrações relativas do Cu e H₂SO₄, respetivamente Figuras 25 e 26, aparentam diminuir insignificamente até novo período de análise e reabastecimento, apresentando um expectável decréscimo médio de 3 % ao fim de 24 h. A níveis elevados de produção, tanto a concentração de Cu como de H₂SO₄ não apresentam importantes desvio relativamente à média analisada.

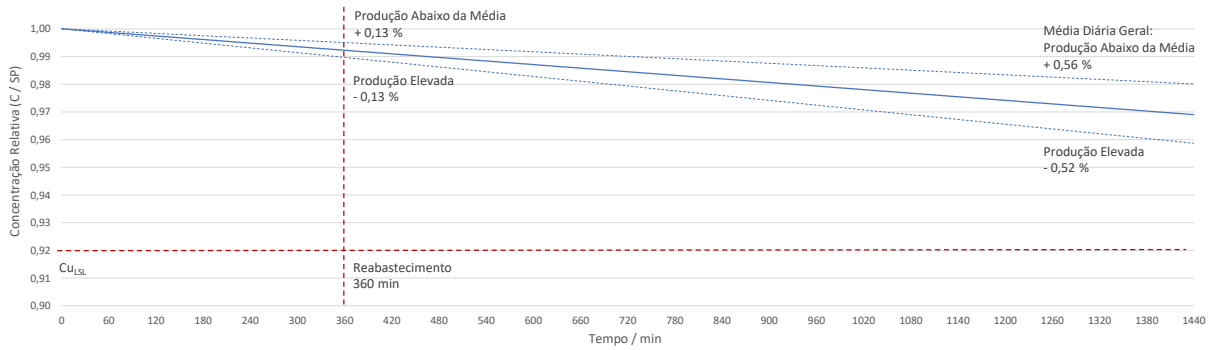


Figura 24: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.

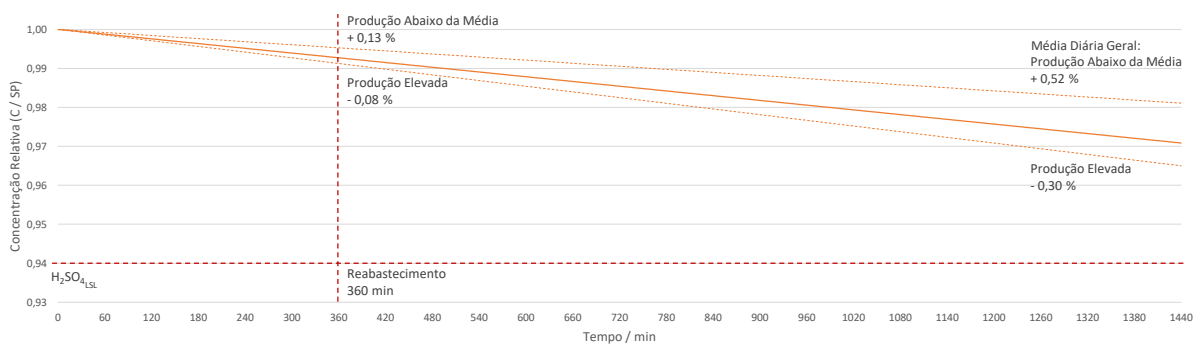


Figura 25: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H_2SO_4 em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.

A concentração relativa de HCl, presente na seguinte Figura 26, decresce substancialmente até novo período de reabastecimento, não apresentando no entanto indícios alarmantes de aproximação ao respetivo LSL. Em período de elevada produção, é esperado uma redução de concentração relativa em 1,43 % ao fim de 360 min, equivalente a um aumento médio de reabastecimento relativo semanal de 75,88 %.

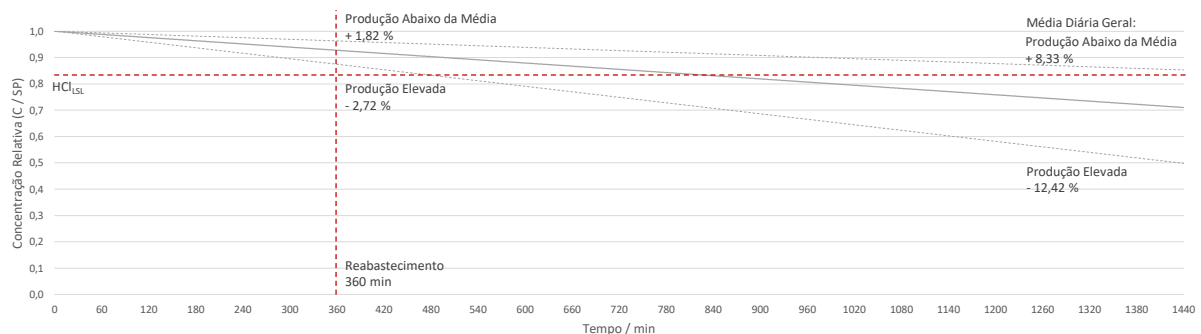


Figura 26: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.

Por fim, a concentração relativa de aditivo, pela seguinte Figura 27, a par do comportamento

anteriormente observado, também não reflete a regressão estimada à escala laboratorial. Entre períodos analisados, a concentração relativa de aditivo, apesar do seu decréscimo constante, encontra-se longe do respetivo LSL. Assim, a um decréscimo de concentração relativa associado a 0,61 % em períodos de elevada produção, estima-se ser necessário corresponder com um aumento médio de reabastecimento relativo semanal em 17,08 %.

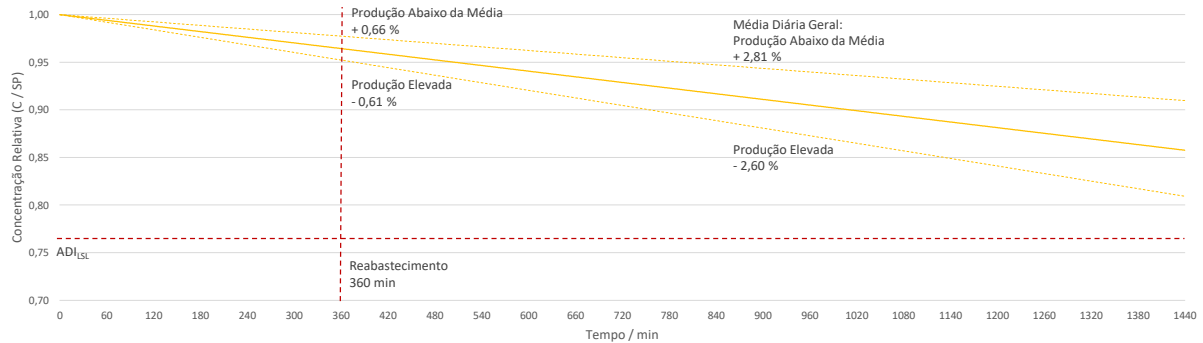


Figura 27: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do ADI em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_001, face a períodos distintos de produção.

As Figuras 66 a 70 do Apêndice A.4.1, referentes ao equipamento de PLA_002, apresentam resultados médios semelhantes aos do equipamento de PLA_001. Como introdutoriamente identificado, ambos os equipamentos são idênticos, pelo que concordantemente operam em conformidade. Em contraste, o mais recente equipamento a PLA_003 apresenta valores médios de consumo significativamente mais reduzidos. A seguinte Figura 28 sintetiza a variação observada. Na verdade, a concentração relativa associada ao Cu e H_2SO_4 não apresenta praticamente qualquer decréscimo, a concentração relativa do HCl segue um comportamento linear próximo da do aditivo nas PLA_001 e PLA_002 e a concentração de aditivo da PLA_003 aproxima-se ao comportamento previsto pela concentração relativa do Cu ou H_2SO_4 da PLA_001 devido às diferenças do sistema de recirculação nas câmaras de deposição na PLA_003 para as PLA_001 e PLA_002. O volume da câmara é menor e existe uma membrana que separa os pellets anódicos do circuito de recirculação. Este fator reduz a quantidade de HCl em contacto com os pellets e a decomposição de aditivo nos mesmos.

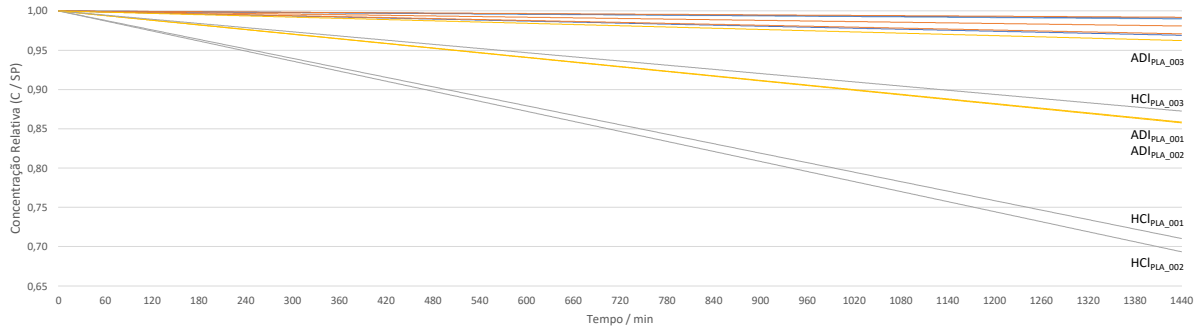


Figura 28: Modelo de regressão linear comparativo associado à variação de concentração relativa média do Cu, H₂SO₄, HCl e ADI em função do tempo, registrado pelo ACMS 1 e 2 nas PLA.001, PLA.002 e PLA.003.

Apesar da forte correlação entre a PLA.001 e PLA.002, a análise de longo prazo deverá permanecer individualizada. A elevada quantidade de dados históricos utilizados na presente análise confere uma previsão robusta sob condições idênticas de produção. Ainda que o comportamento linear seja expectável de acordo com os ensaios laboratoriais, tal poderá não se comprovar para o mesmo período de 24 h em produção. No entanto, os modelos de regressão linear apresentados estabelecem uma sólida viabilidade processual.

Toda a análise tem como base o ajuste linear de reabastecimento pelo ACMS 1 e ACMS 2. Ora, a precedente análise encontra-se limitada apenas a dois de três comportamentos espectáveis: concentração no SP ou decréscimo de concentração e, então, reabastecimento. Uma concentração analisada acima do SP, não será acompanhada por reabastecimento. Nos casos excepcionais de baixa produção ou produção interrompida, a frequência, quantidade e período associado a diluições forçadas laboratorialmente traduz um comportamento real de concentração ascendente em certos componentes.

Metodicamente, de modo a reduzir a concentração de um ou mais componentes abaixo do USL, é primeiramente determinado o volume total a drenar de acordo com a seguinte equação (11). Determina-se a nova concentração após diluição pela equação (12) e através das equações (7), (8), (9) e (10) associadas ao reabastecimento, ajustam-se positivamente as concentrações dos restantes componentes. Finalmente, a diferença entre o volume total drenado e o somatório do volume a adicionar de componentes perfaz o volume de DIW a adicionar.

$$V_{\text{Drenar}} (\text{L}) = V_{\text{Tanque}} - \frac{[\text{Atual}] \times V_{\text{Tanque}}}{\text{USL}} \quad (11)$$

$$[\text{Após Diluição}] = \frac{[\text{Atual}] \times V_{\text{Tanque}}}{V_{\text{Tanque}} + \sum V_{\text{Drenar}}} \quad (12)$$

Na prática, a inexistência de wafers por onde depositar o Cu provenientes das *pellets* traduz-se num aumento do Cu em solução e exige um controlo de maior importância numa fase ascendente entre o SP e o USL. O registo é inserido manualmente no ficheiro de análises laboratoriais calendarizadas e é notoriamente esperado um aumento relativo mais significativo da concentração de Cu face aos restantes componentes, pelo que o foco da subsequente análise recairá apenas na variação do componente Cu na PLA_001, presente na seguinte Figura 29.

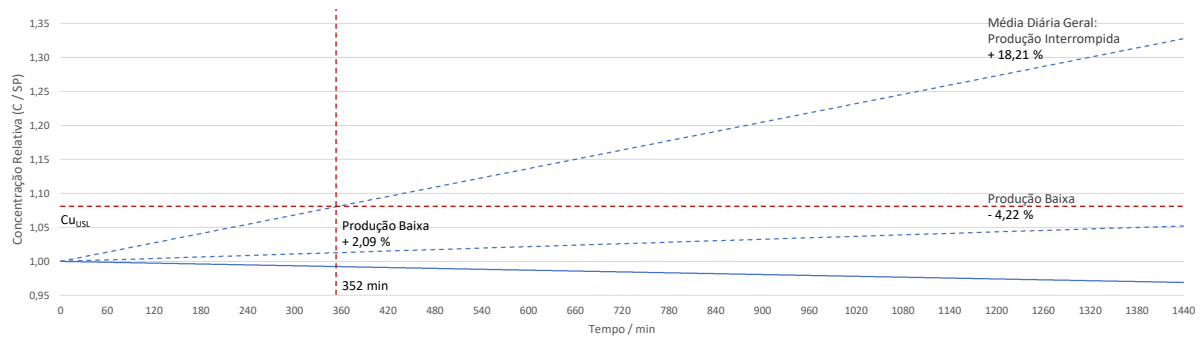


Figura 29: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado laboratorialmente para a PLA_001, face a períodos de baixa produção e produção interrompida.

De realçar que, aliado aos períodos de produção abaixo da média, as últimas e primeiras semanas do ano apresentam momentos excepcionais de baixa de produção e, em particular, produção interrompida. Tais períodos exigem particular atenção processual, pelo que, ainda que a base de dados seja incomparavelmente inferior em relação ao habitual reabastecimento e, não permita aferir previsões estatisticamente viáveis sobre o comportamento expectável da concentração de Cu, verifica-se que, historicamente, a concentração de Cu ultrapassa o USL a partir de 352 min após produção interrompida. Em adição, ao fim do mesmo período temporal, em baixa de produção, assistimos a um aumento relativo de 2,09 % da concentração de Cu. Qualitativamente, as médias atribuídas não são um indicador favorável quando se trata de uma avaliação do comportamento esperado acima do SP para um determinado componente. A análise ao comportamento do Cu em condições idênticas na PLA_002 encontra-se presente na Figura 76, Apêndice A.4.3, e confere a inconsistência estatística realçada. Nesse caso, o período crítico define-se ao fim de 748 min, e um aumento relativo da concentração de Cu em 3,36 %. Por fim, não foi possível identificar em ambos os tanques da PLA_003 nenhuma informação relativa a correções de concentrações acima do SP ou USL. Os casos de troca de pellets, novos banhos ou particulares falhas de equipamento, apesar de apresentarem aumentos notórios da mesma, não permitem concluir em relação à influência do aumento de concentração de Cu em períodos de baixa produção.

4.2 Análise ao TOC do Banho Eletrolítico de Cobre

Numa segunda fase do projeto, pretendeu-se estudar a variação do TOC de modo semelhante à metodologia anteriormente empregue. Ora, tal como foram estabelecidas as medições de concentração associadas aos ensaios laboratoriais, análises ao TOC foram igualmente periodicamente analisadas. O estudo seguiu uma análise análoga baseada em dados históricos registados. As conclusões resultantes permanecem limitadas em vista de uma necessidade de análises químicas analíticas complementares.

4.2.1 Ensaios Laboratoriais

Primeiramente, aliado aos ensaios laboratoriais anteriormente apresentados, realçam-se as medições efetuadas ao TOC no mesmo conjunto de onze ensaios em Apêndice A.1.4 - Ensaios Laboratoriais TOC - Com *Pellets* (P).

Entre os quatro componentes de referência, apenas o aditivo orgânico é que deve conferir qualquer tipo de variação associada ao TOC analisado. A seguinte Figura 30 representa o estudo efetuado em condições ditas como referência, ilustrando por um lado a variação de concentração relativa dos componentes, anteriormente analisada na Figura 12, e a variação de TOC registada como escala secundária de interesse.

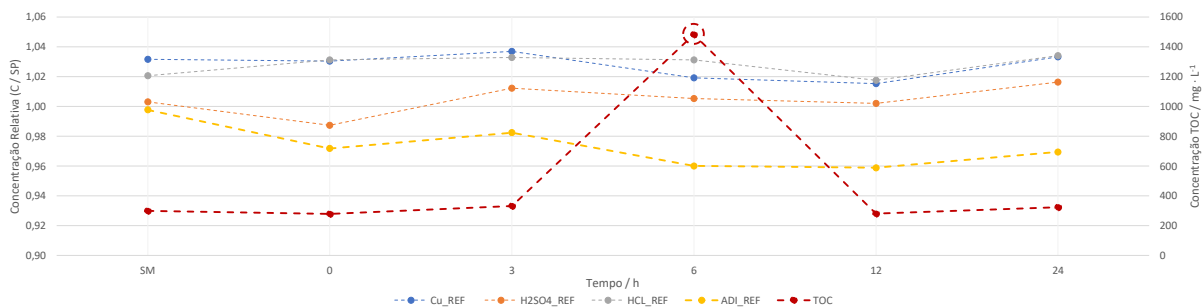


Figura 30: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h para uma solução de referência de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo e respetiva variação de concentração de TOC à escala laboratorial.

Uma primeira abordagem qualitativa permite desde logo identificar um *outlier* de medição referente ao valor de concentração de TOC às 6 h. Ainda, tal como o ensaio de referência, os ensaios referentes à diluição com e sem pellets, 43 e 53 do Apêndice A.1.2 e A.1.4 respetivamente, também foram realizados paralelamente onde se destacam igualmente valores atípicos às 6 h de medição. Ainda assim, como anteriormente definido, a concentração relativa de aditivo de referência apresenta uma $\mu = 0,9685$ e um $\sigma = 0,009608$. Complementarmente, a concentração de TOC de referência apresenta uma $\mu = 302,83 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ e um $\sigma = 23,74 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$.

Nos seguintes casos com adição de pellets, respetivamente Figuras 39 a 42 do Apêndice A.1.2, de facto a concentração relativa decresce, como anteriormente analisada, ao longo de 24 h. Em resposta, tanto as médias observadas como os desvios padrão associados à concentração

de TOC nos três primeiros casos, encontram-se concordantes com a referência. Curiosamente, no caso em que a concentração relativa do aditivo é aumentada da SM até à condição de USL, observa-se um aumento relativo de 18,16 %. A nível da concentração de TOC, imediatamente às 0 h o aumento corresponde a 135,12 %, no entanto nas seguintes medições já se verifica uma média de $375,31 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, proporcionalmente concordante com o aumento relativo associado à concentração de aditivo.

No que concerne aos casos sem adição de pellets, respetivamente Figuras 49 a 52 do Apêndice A.1.4, a média e desvio padrão apresentam resultados conformes com a referência. Aliás, o último caso particular de aumento da concentração relativa de aditivo entre a SM e a medição às 0 h ao USL, associada a um aumento relativo de 23,60 %, viabiliza o aumento da concentração do TOC calculado em 23,36 % entre a SM e a medição às 0h do mesmo ensaio.

Finalmente, os casos referentes à adição de DIW com e sem pellets, 43 a 53 do Apêndice A.1.2 e A.1.4 respetivamente, tal como inicialmente abordado, ambos apresentam *outliers* de medição às 6 h. Ademais, o primeiro caso acrescenta às 3 h de medição novo valor fora de especificação plausível e constitui mais um valor atípico registado. Desconsiderando os *outliers*, em ambos os casos a concentração do TOC avaliado encontra-se estatisticamente viável de acordo com o caso de referência atribuído.

Quantitativamente, procedeu-se analogamente utilizando o coeficiente de correlação de Pearson, o qual não permitiu viabilizar qualquer conclusão estatística correlacional tendo em conta um valor-p demasiado elevado em todos os pares analisados.

4.2.2 Concentração do TOC vs. Reabastecimento Relativo de Aditivo Orgânico

A próxima etapa analítica passa por uma análise aos equipamentos produtivos e registos de concentração do TOC. A última interface Power BI elaborada reagrupa a totalidade dos registos analisados consoante o equipamento, data e hora da análise e possíveis comentários identificados. Esta, encontra-se ilustrada através da Figura 99 em Apêndice B.1.4 - Concentração TOC, e apoia a análise em seguida iniciada.

De relembrar que as análises ao TOC são estabelecidas periodicamente em laboratório e que durante o período analisado existem duas retas de calibração identificadas. A primeira data de março 2018 e fora renovada a 14 de agosto de 2019. Ora, verificam-se ligeiras diferenças entre ambas, pelo que, numa fase inicial, pretende-se prosseguir com uma análise introdutória determinística e comparativa.

A seguinte Figura 31 representa a variação de concentração do TOC em função do tempo para o equipamento de PLA_001. Como base, distinguem-se dois períodos distintos, reta de calibração de 2018, representado numa tonalidade mais clara e reta de calibração de 2019, representado numa tonalidade mais escura. Em cada um deles, identificam-se os momentos de renovação do banho, nomeadamente a 27/03/2019 e 09/10/2019. Comparativamente com o

registro de concentração de aditivo relativo aos períodos referidos, a concentração permanece ajustada ao SP, não apresentando qualquer tipo de correlação com as análises à concentração do TOC.

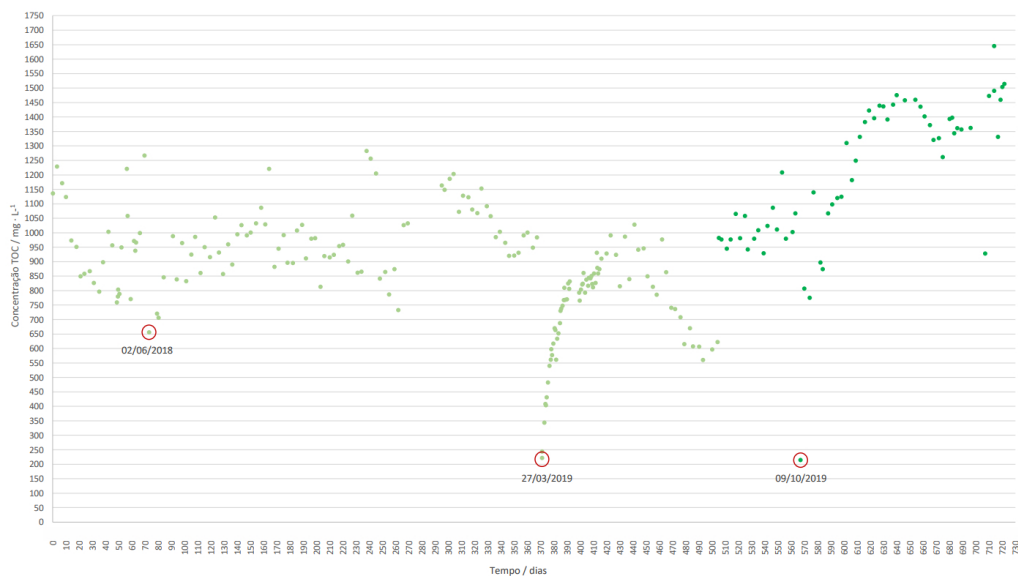


Figura 31: Registro de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_001_TK1.

Assim, através da análise prévia ao reabastecimento relativo dos componentes, associou-se o somatório do reabastecimento relativo do aditivo, iniciando concordantemente com a renovação do banho, e comparou-se qualitativamente a variação de concentração de TOC. As seguintes Figuras 32 e 33 ilustram tal comparação.

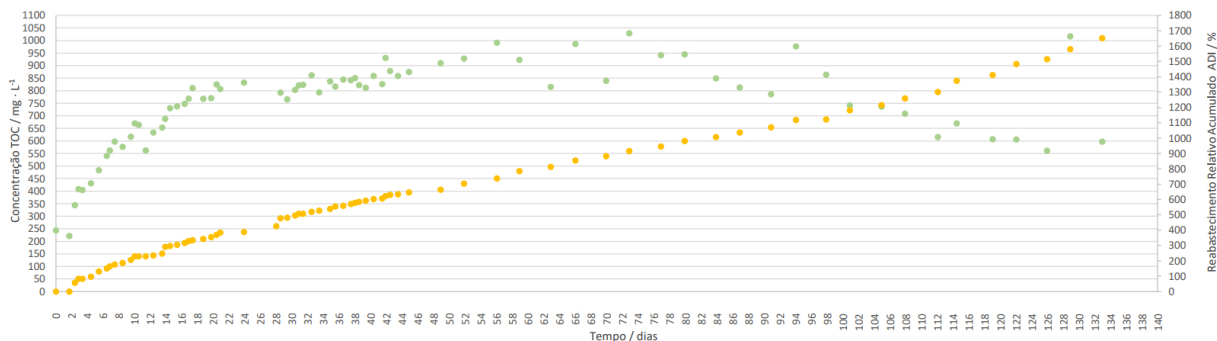


Figura 32: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1.

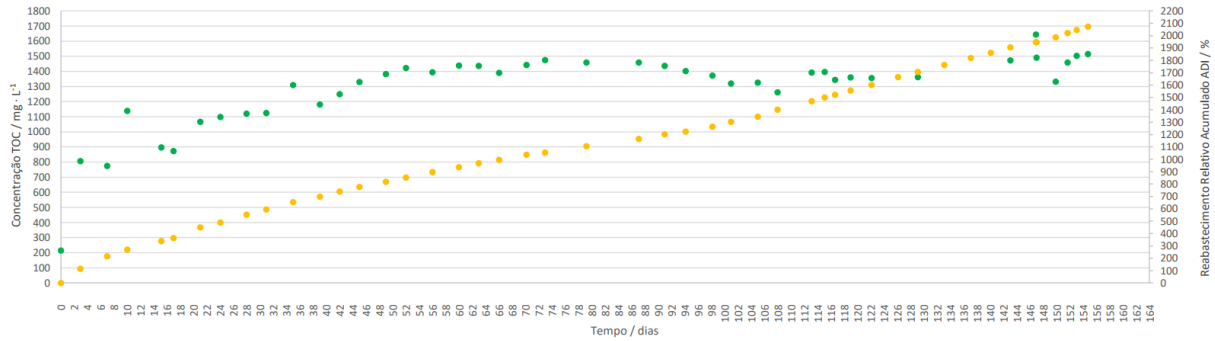


Figura 33: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001.TK1.

À partida, as diferenças observadas entre retas de calibração aparentam incidir num declive superior na mais recente reta de calibração e, por consequente, valores acima da média referente à passada reta de calibração. Apesar de tal, em nada afeta a conclusão comparativa com o aditivo do banho. Logo, de acordo com as acima referidas comparações, confere-se uma correlação linear entre a concentração de TOC registada e o somatório de reabastecimento relativo volumétrico de aditivo adicionado periodicamente ao mesmo tanque avaliado. Nos presentes exemplos, o par matricial de dispersão relativamente a um intervalo de confiança de 95 % para a correlação de Spearman analisada, presente nas Figura 78 e 80 em Apêndice A.5.1, confirma uma muito forte correlação positiva estatisticamente viável.

De facto, de acordo com os restantes casos ilustrados nas Figuras em Apêndice A.5.2 a A.5.4, a adição de componente aditivo traduz-se num aumento linear do TOC até aproximadamente 521,60 % de reabastecimento relativo. A partir da média atribuída, o TOC tende a estabilizar ou seguir um aumento progressivo de menor declive positivo. Conjetura-se que a degradação do ADI em solução, parte responsável pelo comportamento associado à concentração decrescente, origine outros compostos orgânicos que permanecem e acumulam-se em solução, resultando num aumento proporcional do TOC. Ainda assim, seria necessário prosseguir com métodos analíticos instrumentais, em particular através de separação química por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC do inglês, *High Performance Liquid Chromatography*) em amostras produtivas aliadas a um período produtivo de referencia, de modo a concluir à cerca do comportamento analisado.

A razão pela qual o TOC estabiliza num nível superior das PLA_001 e PLA.002 prende-se com o facto de nestas se utilizar um químico, que contém compostos orgânicos na sua composição, para o processo de pré-lavagem. No equipamento PLA.003 o processo é feito com DIW, pelo que não existe contaminação cruzada entre câmaras. As Figuras em Apêndice A.5.5 e A.5.6 referentes ao equipamento PLA_003, verificam e quantificam que, efetivamente, a concentração de TOC estabiliza em média 47,40 % abaixo dos limites comparativos.

5 Conclusões

No âmbito da presente dissertação, fora pretendido elaborar conclusões qualitativas e quantitativas em relação ao comportamento associada à concentração dos quatro principais constituintes de um banho de eletrodeposição de cobre e incidir introdutoriamente no que se refere à análise do TOC através da identificação de princípios comparativos de relevo, tanto à escala laboratorial como produtiva.

Laboratorialmente, verifica-se de modo geral que nos casos sem *pellets* associados a qualquer uma das condições definidas de USL ou DIW, todos os componentes seguem um comportamento constante estatisticamente concordante com o ensaio de referência. Nos casos com adição de *pellets*, tanto o Cu como o H_2SO_4 mantêm um comportamento idêntico, no entanto a concentração de HCL, ajustada por modelo de regressão linear, interceta o respetivo LSL ao fim de 105 min num período de análise inicial. De igual modo, a concentração de aditivo interceta o respetivo LSL ao fim de 20 h e 35 min. O coeficiente de correlação de Pearson apenas viabiliza estatisticamente 30 dos 110 pares avaliados, embora solidifique qualitativamente o comportamento previsto. Em todos os ensaios em estudo, o TOC avaliado apresenta-se estatisticamente concordante face ao ensaio de referência. Nos casos particulares de aumento de concentração de aditivo da solução mãe até ao respetivo USL às 0 h, o TOC apresenta um aumento relativo equivalente. O coeficiente de correlação de Pearson empregue não permitiu viabilizar qualquer conclusão estatística correlacional.

A extração, transformação e carregamento de dados produtivos históricos, referentes à análise de concentração e reabastecimento pelo ACMS, introduz uma análise qualitativa de base, incorporando visualizações e capacidades de inteligência empresarial através do serviço Microsoft Power BI. O reabastecimento relativo assume-se como um indicador primordial relativamente ao comportamento de concentração expectável e origina modelos de regressão linear para cada um dos componentes com base na concentração relativa em períodos produtivos distintos.

O reabastecimento relativo dos quatro componentes confere um coeficiente pareado de correlação de Spearman positivo e atenta uma moderada a forte correlação positiva aquando comparada com a produtividade local, distinguindo-se em períodos semanais médios associados à industrial global dos semicondutores

A variação de concentração do Cu e H_2SO_4 em produção não apresentam diminuições significantes até novo período de análise e reabastecimento. No entanto, exigem um particular controlo em baixa de produção e de maior importância em produção interrompida. Em particular, na PLA_001_TK1 é expectável que a concentração média de Cu atinja o respetivo USL ao fim de 352 min perante produção interrompida. A concentração de HCL decresce substancialmente até novo período de reabastecimento. Na PLA_001_TK1, estima-se um aumento médio de reabastecimento relativo semanal de 75,88 % em períodos de elevada produção. Finalmente, a concentração de aditivo estima necessário corresponder com um aumento médio de reabastecimento semanal em

17,08 %, igualmente em período de elevada produção.

Por fim, a análise ao TOC em produção apresenta uma muito forte correlação positiva acompanhando o somatório do reabastecimento relativo do aditivo numa fase inicial de análise. Em particular, o aumento linear do TOC incide até um reabastecimento relativo de aditivo total de 521,60 %. O mais recente equipamento de PLA.003, não só apresenta uma maior eficiência ao nível da precedente análise de concentração, como também contribui para uma reduzida média analisada ao TOC em 47,40 % comparativamente com a PLA.001 e PLA.002, nas quais a etapa de pré-limpeza contribui significativamente para o aumento do TOC em solução.

6 Apreciação Final

6.1 Objetivos Realizados

Relativamente ao objetivo referente à análise comportamental associada à variação de concentração do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo em banhos de eletrodeposição de cobre, determinaram-se modelos de regressão linear médios, estatisticamente robustos, com base em registos de concentração, reabastecimento e produção históricos direcionados aos atuais equipamentos de eletrodeposição. Laboratorialmente, a realização de ensaios únicos integrados a cada condição pretendida, desvios temporais de análise e dessemelhanças de manipulação em oposição à escala industrial, depreciam uma viabilidade estatística quantitativa. Ainda, modelos preditivos mais adequados requeriam uma contínua análise semelhante em produção, envolvendo uma paragem produtiva implausível.

Do objetivo alusivo à análise de concentração do TOC, aferiram-se conclusões iniciais características e quantificáveis referentes ao reabastecimento de aditivo em produção. Infelizmente, valores atípicos e inviabilidade estatística à escala laboratorial dificultam uma correta análise quantitativa. Finalmente, posteriores análises químicas analíticas seriam uma mais valia complementar relativamente à incompleta análise de comportamento.

6.2 Outros Trabalhos Realizados

A estruturação e interpretação de modelos estatísticos de correlação linear, como Pearson e Spearman, fundamentam e complementam a análise quantitativa de base.

Paralelamente, processos de ETL em bases de dados industriais aplicados à plataforma de *Analytics* e *Business Intelligence* - Microsoft Power BI, permitem uma otimização e automatização centralizada dos dados gerados na área de WET.

6.3 Apreciação Final

A curto prazo, a alteração do modo de inserção de dados manual referente a análises de controlo laboratorial deverá ser reestruturada. Como sugestão de implementação de longo prazo, a plataforma única Power BI, não só iria permitir um tratamento pré-programado e visualização em tempo real dos dados de produção, como também possibilita a fácil incorporação de Excel associado ao laboratório. Sendo uma ferramenta Microsoft, esta enquadra-se na atual tendência empresarial ao nível de *Data Analytics* e *Business Intelligence* e iniciação a *data science*, visando um aumento de controlo e produtividade local.

7 Referências

- [1] R. Asthana, A. Kumar, and N. B. Dahotre, “Semiconductor Manufacturing,” in *Materials Processing and Manufacturing Science*. Burlington: Academic Press, 2006, pp. 485 – 550.
- [2] G. E. Moore, “Cramming more components onto integrated circuits, reprinted from electronics, volume 38, number 8, april 19, 1965, pp. 114 ff.” *IEEE solid-state circuits society newsletter*, vol. 11, no. 3, pp. 33–35, 2006.
- [3] M. Roser and H. Ritchie. (Accessed 01.03.2020) Technological Progress. [Online]. Available: ourworldindata.org/technological-progress
- [4] ISO 14644-1, “Cleanrooms and Associated Controlled Environments-Part 1: Classification of Air Cleanliness by Particle Concentration,” *International Organization for Standardization Berlin*, 2015.
- [5] B. British Standard, “Environmental cleanliness in enclosed spaces,” *British Standards Institution, London*.
- [6] ATEP, “Process Instruction - Cleanroom,” *Internal Use*, 2015.
- [7] Fisher, Graham and Seacrist, Mike and Standley, Robert, “Silicon Crystal Growth and Wafer Technologies,” *Proceedings of the IEEE*, vol. 100, pp. 1454–1474, 05 2012.
- [8] J. H. Lau, “Functions of Semiconductor Packaging,” in *Fan-Out Wafer-Level Packaging*. Springer, 2018, pp. 1 – 20.
- [9] Rogers, Boyd and Scanlan, Chris and Olson, Tim, “Implementation of a fully molded fan-out packaging technology,” in *IWLPC*, 2013, pp. S10–P1.
- [10] W. Greig, “Integrated Circuit Manufacturing: A Technology Resource,” in *Integrated circuit packaging, assembly, and interconnections*. Springer, 2006, pp. 15 – 28.
- [11] ATEP, “Process Instruction - Process Flow for eWLB 300mm products,” *Internal Use*, 2018.
- [12] T. Ma, J. Wang, Z. Zhu, and P. Dong, “Novel leveling materials for copper deposition in advanced packaging,” in *2017 China Semiconductor Technology International Conference (CSTIC)*. IEEE, 2017, pp. 1–3.
- [13] C. Hau-Riege, B. Keser, R. Alvarado, A. Syed, Y. Yau, S. Bezuk, and K. Caffey, “The impact of different under bump metallurgies and redistribution layers on the electromigration of solder balls for wafer-level packaging,” in *2014 IEEE 64th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. IEEE, 2014, pp. 1173–1178.
- [14] P. Elenius and H. Hollack, “Chip scale package using large ductile solder balls,” Aug. 27 2002, US Patent 6.441.487.

-
- [15] P. Elenius, “The Ultra CSP/sup TM/wafer scale package,” in *Proceedings of 2nd Electronics Packaging Technology Conference (Cat. No. 98EX235)*. IEEE, 1998, pp. 83–88.
- [16] H. Hedler, T. Meyer, and B. Vasquez, “Transfer wafer level packaging,” Apr. 27 2004, uS Patent 6,727,576.
- [17] J. H. Lau, *3D IC Integration and Packaging*. McGraw Hill Professional, 2015.
- [18] J. H. Lau, *Patent Issues of Fan-Out Wafer-Level Packaging*. Singapore: Springer Singapore, 2018, pp. 1–20.
- [19] ATEP, “Process Flow for WLCSP 300mm products - 1 RDL Layer with UBM,” *Internal Use*, 2018.
- [20] ATEP, “Apresentação - eWLB Process Flow,” *Internal Use*, 2018.
- [21] B. Keser and S. Kroehnert, *FO-WLP Versions*. Wiley Online Library, 2019.
- [22] F. X. Che, D. Ho, M. Z. Ding, and D. R. MinWoo, “Study on process induced wafer level warpage of fan-out wafer level packaging,” in *2016 IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*, 2016, pp. 1879–1885.
- [23] Y. Jin, X. Baraton, S. Yoon, Y. Lin, P. C. Marimuthu, V. Ganesh, T. Meyer, and A. Bahr, “Next generation ewlb (embedded wafer level bga) packaging,” in *2010 12th Electronics Packaging Technology Conference*. IEEE, 2010, pp. 520–526.
- [24] T. Meyer, G. Ofner, S. Bradl, M. Brunnbauer, and R. Hagen, “Embedded wafer level ball grid array (ewlb),” in *2008 10th Electronics Packaging Technology Conference*, 2008, pp. 994–998.
- [25] B. Keser and S. Kroehnert, *The Role of Liquid Molding Compounds in the Success of Fan-Out Wafer-Level Packaging Technology*, 2019, pp. 261–270.
- [26] R. Huemoeller and C. Zwenger, “Silicon wafer integrated fan-out technology,” *Chip Scale Review*, vol. 19, no. 2, pp. 10–13, 2015.
- [27] B. Keser and S. Kroehnert, *Embedded Wafer-Level Ball Grid Array (eWLB) Packaging Technology Platform*, 2019, pp. 55–76.
- [28] D. E. V. Cardoso, “Otimização da remoção de *photoresists* no processo eWLB na indústria de semicondutores,” 2014.
- [29] J. Lloyd, J. Clemens, and R. Snede, “Copper metallization reliability,” *Microelectronics Reliability*, vol. 39, no. 11, pp. 1595–1602, 1999.
- [30] F. Liu, A. Kubo, C. Nair, T. Ando, R. Furuya, S. Dwarakanath, V. Sundaram, and R. R. Tummala, “Next generation panel-scale rdl with ultra small photo vias and ultra-fine embedded trenches for low cost 2.5 d interposers and high density fan-out wlp,” in *2016*

- IEEE 66th Electronic Components and Technology Conference (ECTC)*. IEEE, 2016, pp. 1515–1521.
- [31] Y. Lin, C. Kang, L. Chua, W. K. Choi, and S. W. Yoon, “3D integrated eWLB /FO-WLP technology for PoP SiP,” in *2016 17th International Conference on Electronic Packaging Technology (ICEPT)*, 2016, pp. 571–575.
- [32] H. J. Levinson, “Resist spin coating, softbake, and hardbake,” in *Principles of lithography*, vol. 146. SPIE press, 2005, pp. 60 – 70.
- [33] H.J. Levinson, “Positive and negative resists,” in *Principles of lithography*, vol. 146. SPIE press, 2005, pp. 53 – 56.
- [34] M. J. Madou, “Photolithography Overview,” in *Fundamentals of microfabrication: the science of miniaturization*. CRC press, 2002, pp. 1 – 13.
- [35] B. Window, “Recent advances in sputter deposition,” *Surface and Coatings Technology*, vol. 71, no. 2, pp. 93–97, 1995.
- [36] Wasa, Kiyotaka and Kitabatake, Makoto and Adachi, Hideaki, “Thin Film Growth Processes,” in *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. Springer Science & Business Media, 2004, pp. 17 – 33.
- [37] Wasa, Kiyotaka and Kitabatake, Makoto and Adachi, Hideaki, “Sputter Yield,” in *Thin film materials technology: sputtering of control compound materials*. Springer Science & Business Media, 2004, pp. 71 – 87.
- [38] ATEP, “Apresentação - NANIMUM eWLB Wet Chemical Processes,” *Internal Use*, 2015.
- [39] ATEP, “Process Instruction - Procedimentos de Operação,” *Internal Use*, 2020.
- [40] A. A. Ojo and I. M. Dharmadasa, “Electroplating of semiconductor materials for applications in large area electronics: A review,” *Coatings*, vol. 8, no. 8, p. 262, 2018.
- [41] M. Gattrell, B. MacDougall, Y. Henuset, and J. Fournier, “An electrochemical approach to total organic carbon control in printed circuit board copper sulfate plating baths part i: Anode performances,” *Journal of applied electrochemistry*, vol. 32, no. 9, pp. 961–968, 2002.
- [42] D. Gabe, “Coulometric techniques for surface coatings,” *Transactions of the IMF*, vol. 77, no. 6, pp. 213–217, 1999.
- [43] Galova, M, “Electrodeposition of copper,” in *M. Schlesinger, M. Paunovic (eds) Modern electroplating*. Springer, 2002, pp. 71 – 87.
- [44] S. Dharmarathna *et al.*, “High Throw DC Acid Copper Formulation for Vertical Continuous Electroplating Processes,” *IPC APEX Expo*, pp. 14–16, 2017.

- [45] Schultze, J Walter and Osaka, Tetsuya and Datta, Madhav, “Micro-electroforming of miniaturized devices for chemical applications,” in *Electrochemical microsystem technologies*. CRC Press, 2002, pp. 245 – 265.
- [46] B. Newton and E. Kaiser, “Analysis And Control Of Copper Plating Bath Additives And By-Products,” in *AIP Conference Proceedings*, vol. 683, 2003, pp. 514–518.
- [47] Z. Lai, S. Wang, C. Wang, Y. Hong, G. Zhou, Y. Chen, W. He, Y. Peng, and D. Xiao, “A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation,” *Computational Materials Science*, vol. 147, pp. 95–102, 2018.
- [48] ATEP, “Process Instruction - Manual de Análises do Laboratório,” *Internal Use*, 2020.
- [49] P. Robertson, Y. Tolmachev, and D. Fulton, “Galvanostatic method for quantification of organic suppressor and accelerator additives in acid copper plating baths,” *Morphological Evolution in Electrodeposition and Electrochemical Processing in ULSI Fabrication IV, PV*, vol. 8, p. 309, 2001.
- [50] Shacham-Diamand, Yosi and Osaka, Tetsuya and Datta, Madhav and Ohba, Takayuki, “Tools for Monitoring and Control of Bath Components,” in *Advanced nanoscale ULSI interconnects: fundamentals and applications*. Springer, 2009, pp. 435 – 445.
- [51] ATMI, “Apresentação ATMI - Copper ACMS Training,” *Internal Use*, 2018.
- [52] D. Tench and J. White, “Cyclic pulse voltammetric stripping analysis of acid copper plating baths,” *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, no. 4, pp. 831–834, 1985.
- [53] L.-L. Li and C.-J. Yang, “Size Control of Copper Grains by Optimization of Additives to Achieve Flat-Top Copper Pillars through Electroplating,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, no. 6, pp. D315–D320, 2017.
- [54] N. T. Hai, K. W. Krämer, A. Fluegel, M. Arnold, D. Mayer, and P. Broekmann, “Beyond interfacial anion/cation pairing: The role of Cu (I) coordination chemistry in additive-controlled copper plating,” *Electrochimica acta*, vol. 83, pp. 367–375, 2012.
- [55] R. Akolkar and U. Landau, “A time-dependent transport-kinetics model for additive interactions in copper interconnect metallization,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, no. 11, pp. C702–C711, 2004.
- [56] W.-P. Dow, H.-S. Huang, M.-Y. Yen, and H.-C. Huang, “Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 152, no. 6, pp. C425–C434, 2005.
- [57] K. Kim, S. Kim, J. Kim, and H. Nam, “CFD Approach to Wagner Number Estimation for a Current Distribution Uniformity in a Rotating Cylinder Hull Cell,” *Int. J. Electrochem. Sci*, vol. 13, pp. 8686–8693, 2018.

A Apêndice

A.1 Ensaios Laboratoriais

A.1.1 Ensaios Laboratoriais - Com *Pellets* (P)

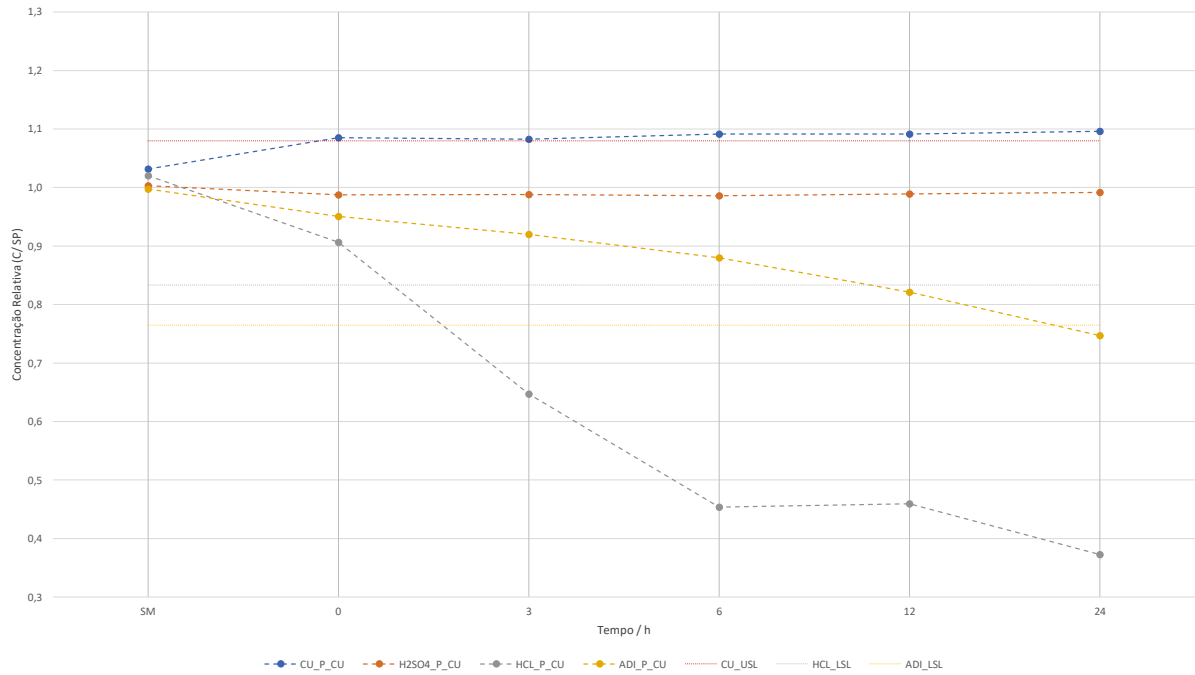


Figura 34: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e Cu no USL.

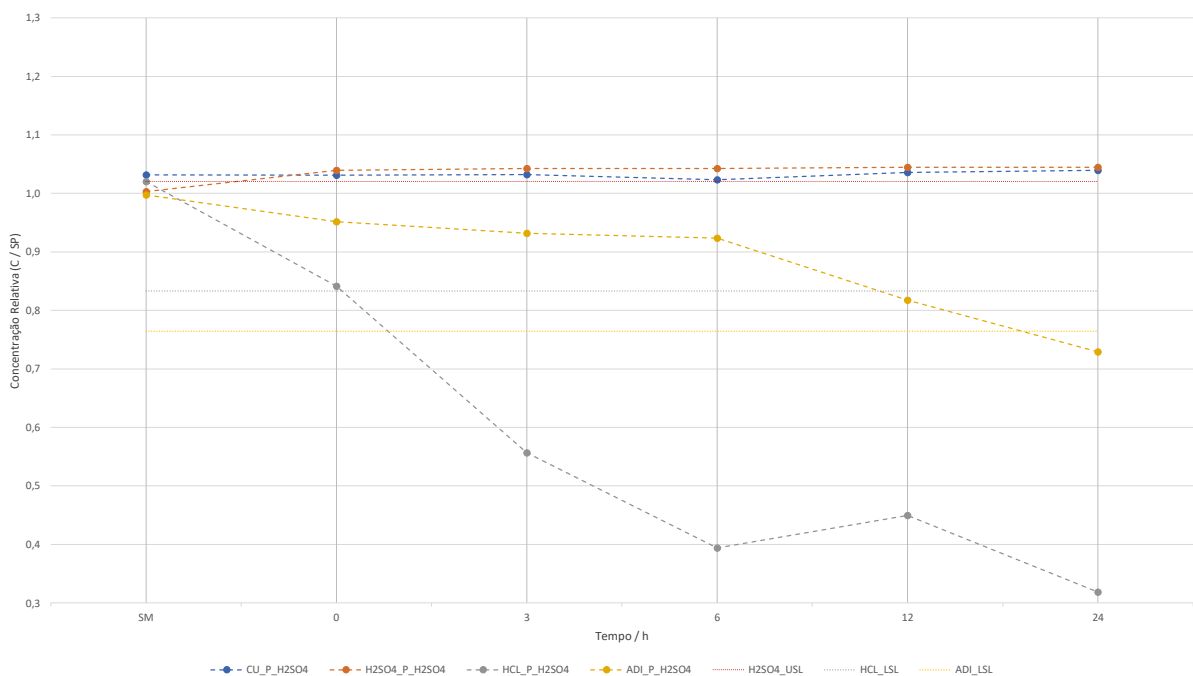


Figura 35: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e H_2SO_4 no USL.

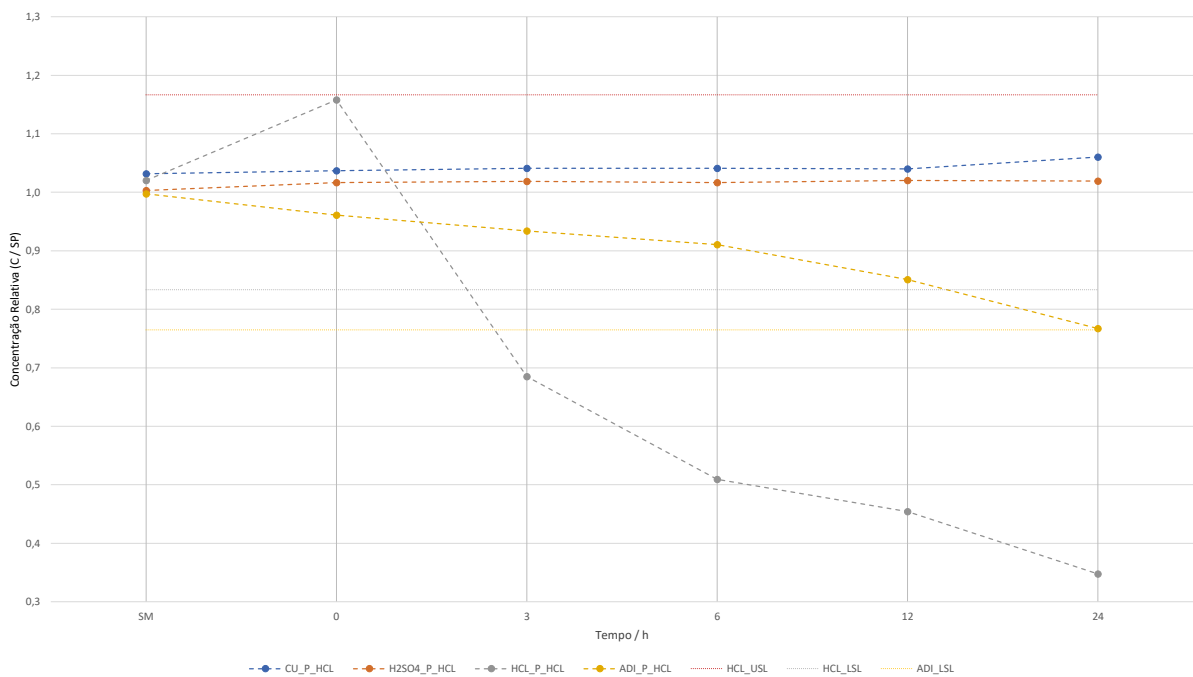


Figura 36: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e HCl no USL.

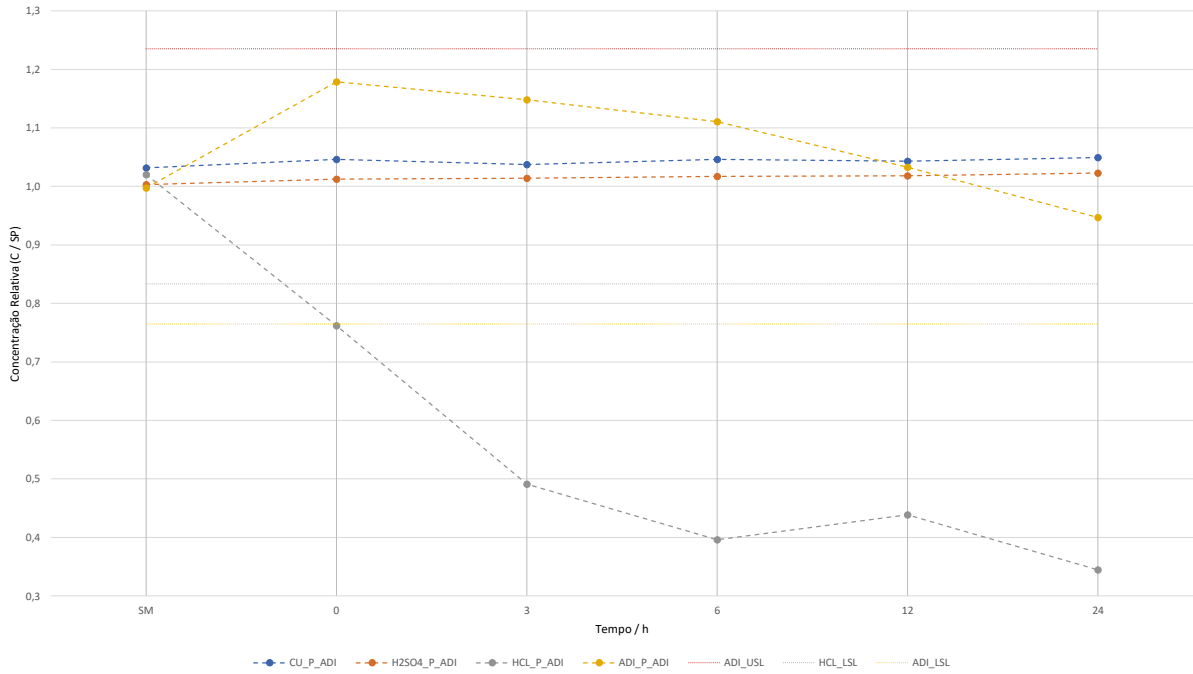


Figura 37: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e aditivo no USL.

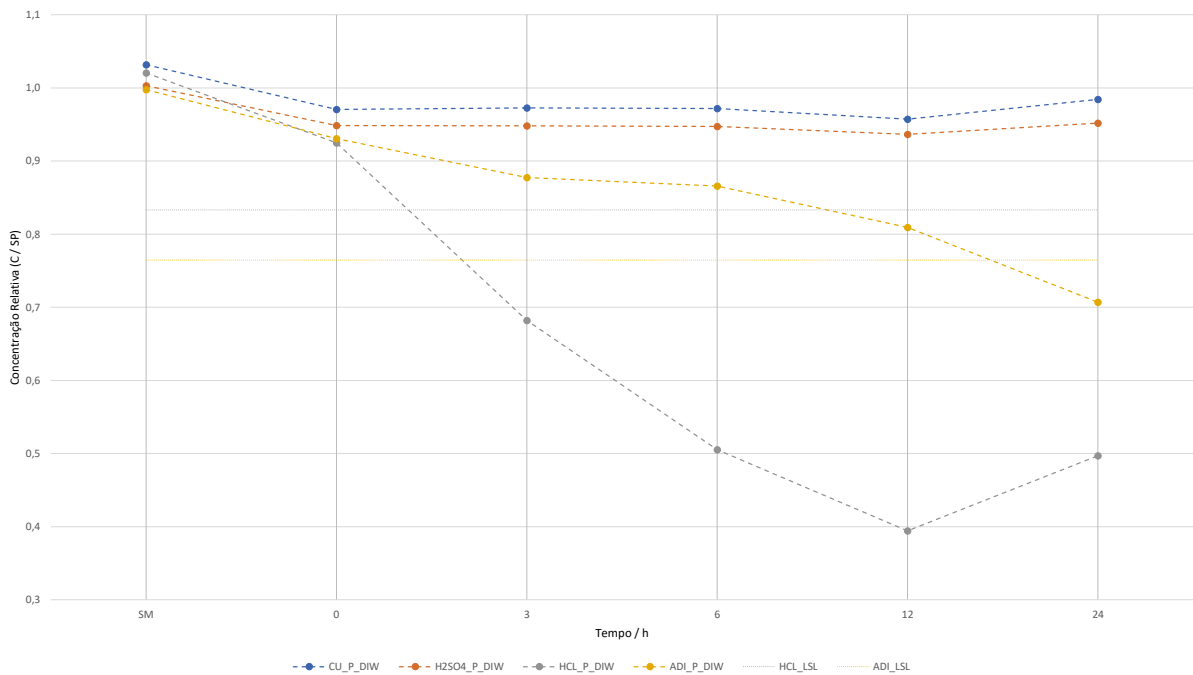


Figura 38: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e diluição através de DIW.

Tabela 4: Parâmetros referentes aos ensaios com *pellets* e respectivos valores de média, desvio padrão, qualidade de ajuste de Anderson-Darling e valor-p.

Parâmetros	Média	Desvio Padrão	AD	Valor-P
CU_REF	1,027	0,009302	0,301	0,418
H2SO4_REF	1,005	0,01115	0,239	0,594
HCL_REF	1,029	0,006723	0,769	0,016
ADI_REF	0,9685	0,009608	0,264	0,520
CU_P_CU	1,090	0,005473	0,275	0,497
H2SO4_P_CU	0,9884	0,002061	0,207	0,723
HCL_P_CU	0,5678	0,2143	0,387	0,234
ADI_P_CU	0,8638	0,08124	0,196	0,768
CU_P_H2SO4	1,032	0,006089	0,218	0,676
H2SO4_P_H2SO4	1,043	0,002148	0,312	0,388
HCL_P_H2SO4	0,5121	0,2036	0,323	0,362
ADI_P_H2SO4	0,8708	0,09469	0,419	0,187
CU_P_HCL	1,044	0,009447	0,815	0,012
H2SO4_P_HCL	1,018	0,001581	0,341	0,321
HCL_P_HCL	0,6308	0,3191	0,398	0,216
ADI_P_HCL	0,8847	0,07740	0,263	0,522
CU_P_ADI	1,044	0,004559	0,336	0,332
H2SO4_P_ADI	1,017	0,004023	0,182	0,821
HCL_P_ADI	0,4864	0,1633	0,448	0,152
ADI_P_ADI	1,084	0,09379	0,234	0,611
CU_P_DIW	0,9714	0,009661	0,358	0,286
H2SO4_P_DIW	0,9464	0,005878	0,566	0,067
HCL_P_DIW	0,6006	0,2086	0,329	0,348
ADI_P_DIW	0,8381	0,08498	0,256	0,540

A.1.2 Ensaios Laboratoriais TOC - Com *Pellets* (P)

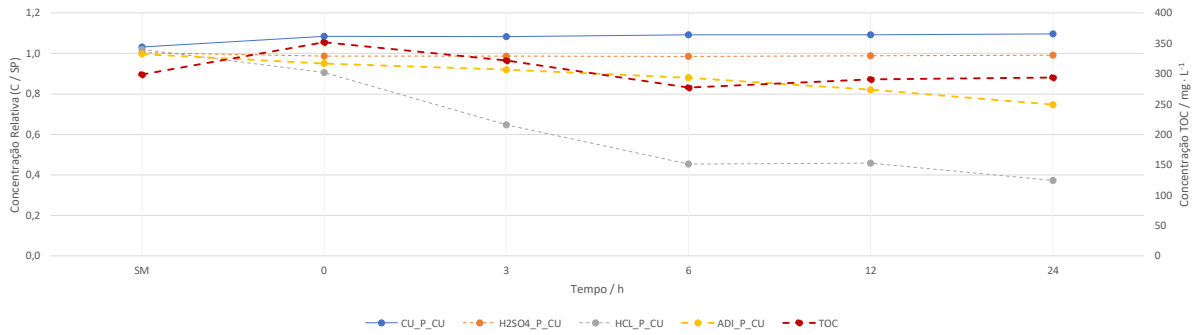


Figura 39: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e Cu no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

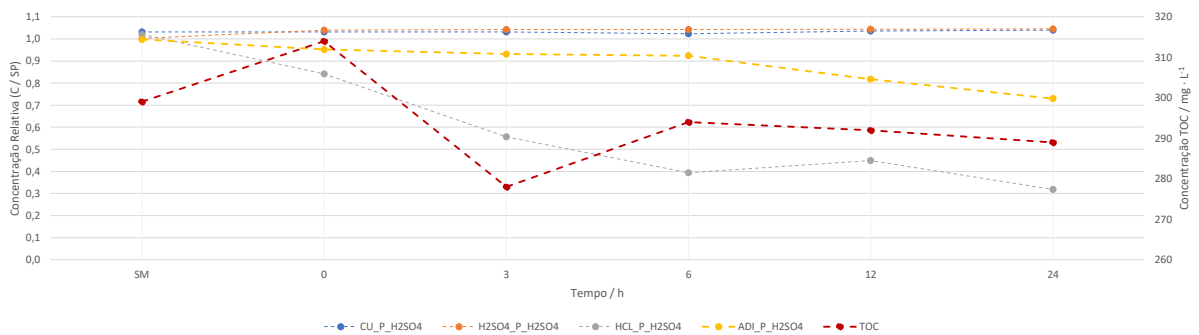


Figura 40: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e H₂SO₄ no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

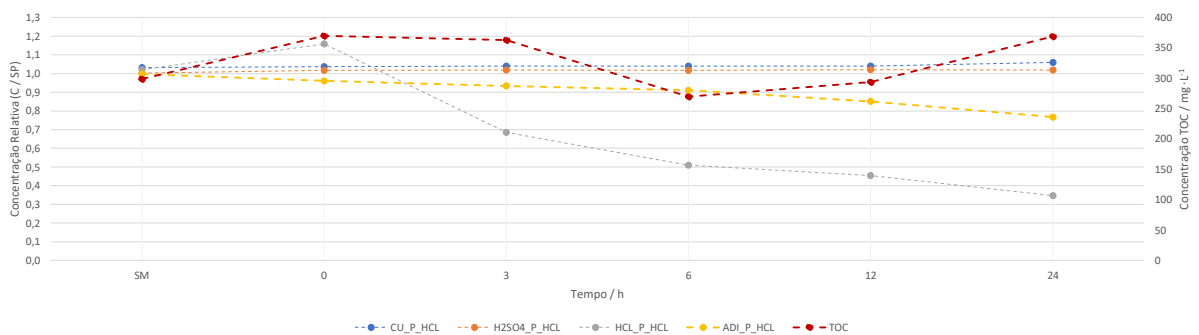


Figura 41: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e HCl no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

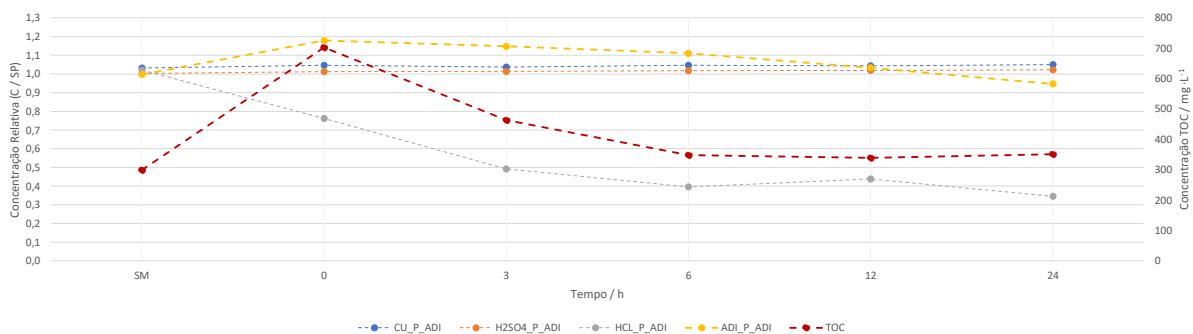


Figura 42: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e aditivo no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

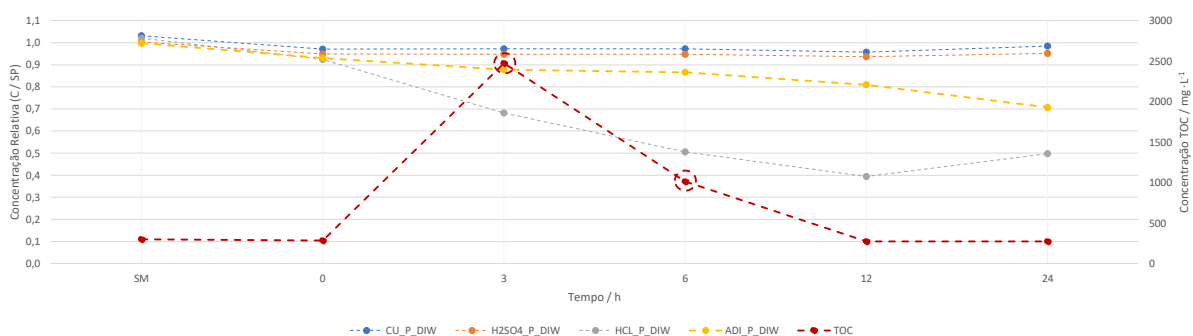


Figura 43: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio com *pellets* e diluição através de DIW e respetiva variação de concentração de TOC.

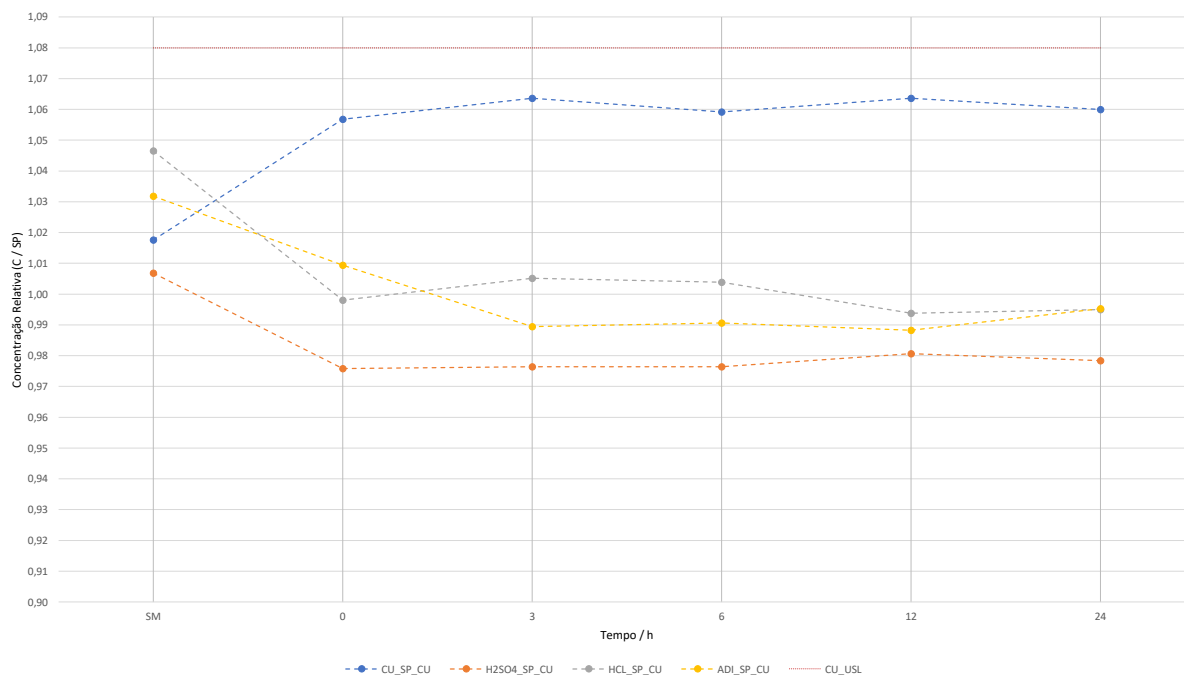
A.1.3 Ensaios Laboratoriais - Sem *Pellets* (SP)

Figura 44: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e Cu no USL.

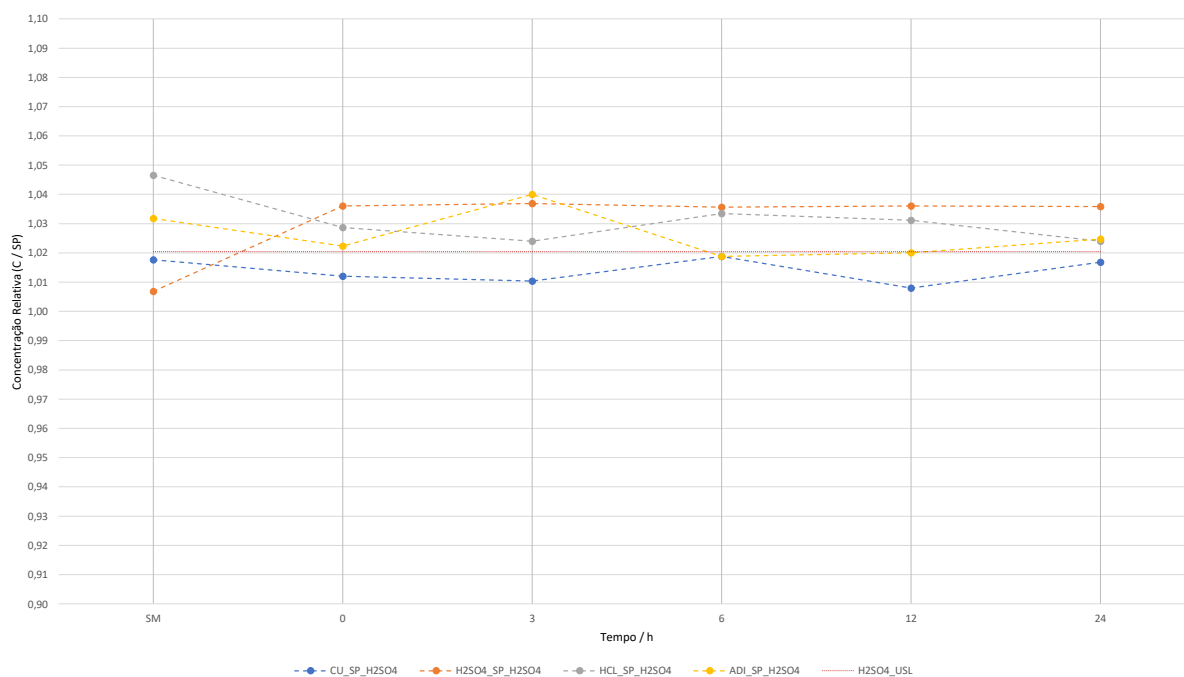


Figura 45: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e H₂SO₄ no USL.

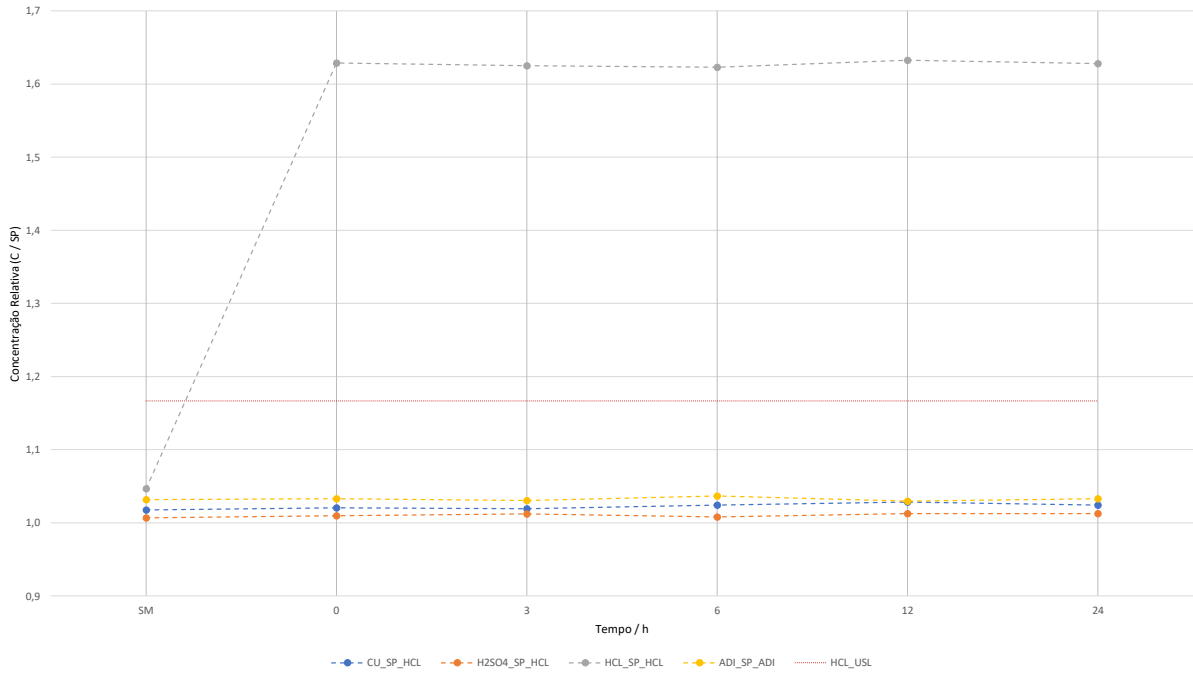


Figura 46: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e HCl no USL.

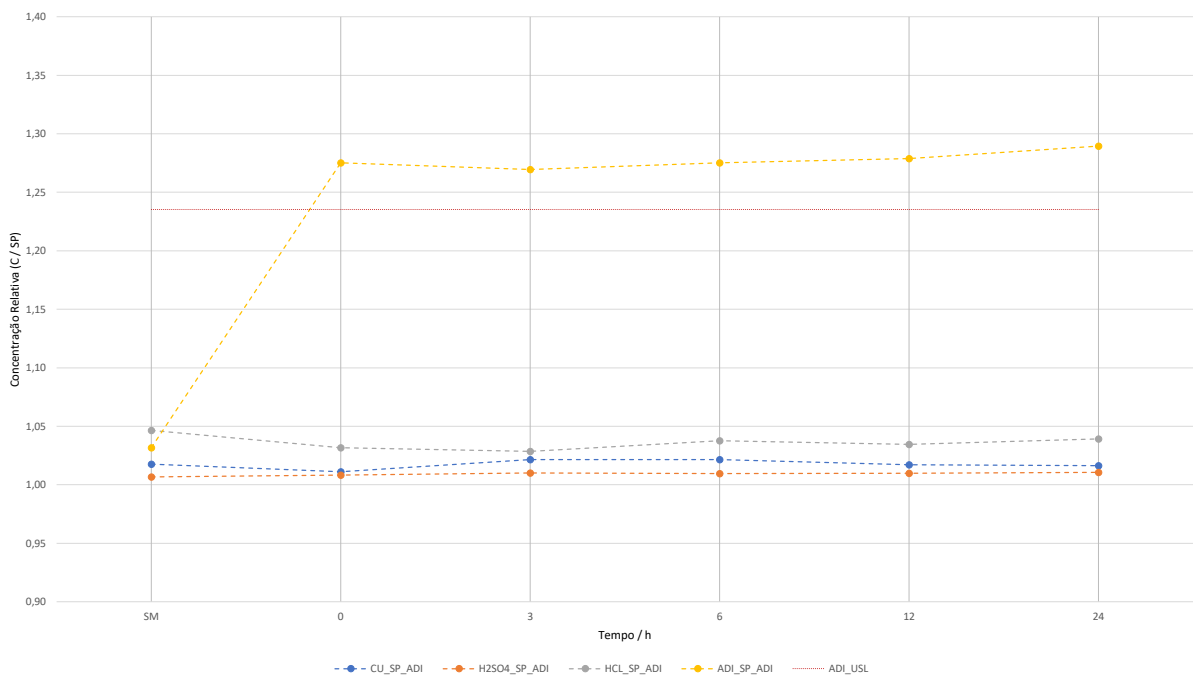


Figura 47: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e aditivo no USL.

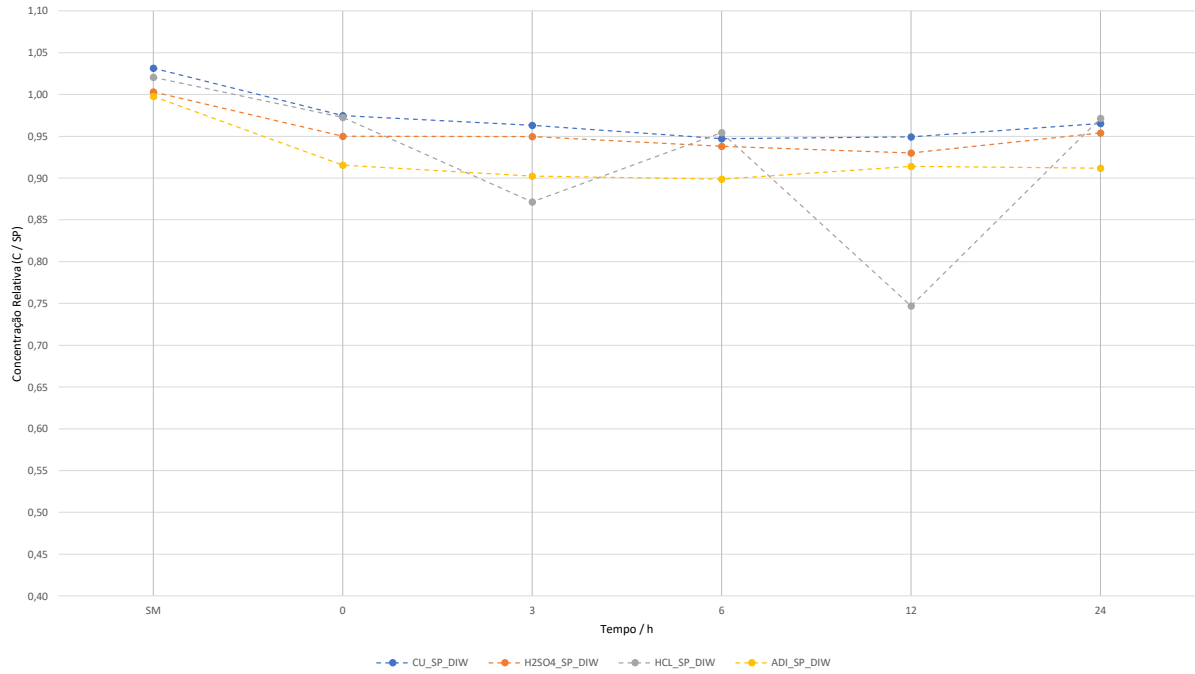


Figura 48: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e diluição através de DIW.

Tabela 5: Parâmetros referentes aos ensaios sem *pellets* e respectivos valores de média, desvio padrão, qualidade de ajuste de Anderson-Darling e valor-p.

Parâmetros	Média	Desvio Padrão	AD	Valor-P
CU_REF	1,027	0,009302	0,301	0,418
H2SO4_REF	1,005	0,01115	0,239	0,594
HCL_REF	1,029	0,006723	0,769	0,016
ADI_REF	0,9685	0,009608	0,264	0,520
CU_SP_CU	1,072	0,01443	0,230	0,627
H2SO4_SP_CU	0,9727	0,02342	0,411	0,198
HCL_SP_CU	0,9802	0,02661	0,615	0,047
ADI_SP_CU	0,9343	0,01917	0,372	0,259
CU_SP_H2SO4	1,031	0,006150	0,176	0,841
H2SO4_SP_H2SO4	1,013	0,004910	0,610	0,049
HCL_SP_H2SO4	1,525	0,01218	0,610	0,049
ADI_SP_H2SO4	0,9727	0,004355	0,238	0,598
CU_SP_HCL	1,034	0,003418	0,458	0,141
H2SO4_SP_HCL	1,029	0,003519	0,294	0,438
HCL_SP_HCL	1,039	0,005621	0,278	0,488
ADI_SP_HCL	1,012	0,07354	0,798	0,013
CU_SP_ADI	1,038	0,002224	0,483	0,117
H2SO4_SP_ADI	1,016	0,00009228	0,236	0,605
HCL_SP_ADI	1,034	0,004197	0,311	0,391
ADI_SP_ADI	1,137	0,004062	0,329	0,347
CU_SP_DIW	0,9599	0,01158	0,285	0,464
H2SO4_SP_DIW	0,9444	0,0099963	0,349	0,303
HCL_SP_DIW	0,9033	0,09687	0,506	0,102
ADI_SP_DIW	0,9085	0,007413	0,387	0,234

A.1.4 Ensaios Laboratoriais TOC - Sem *Pellets* (SP)

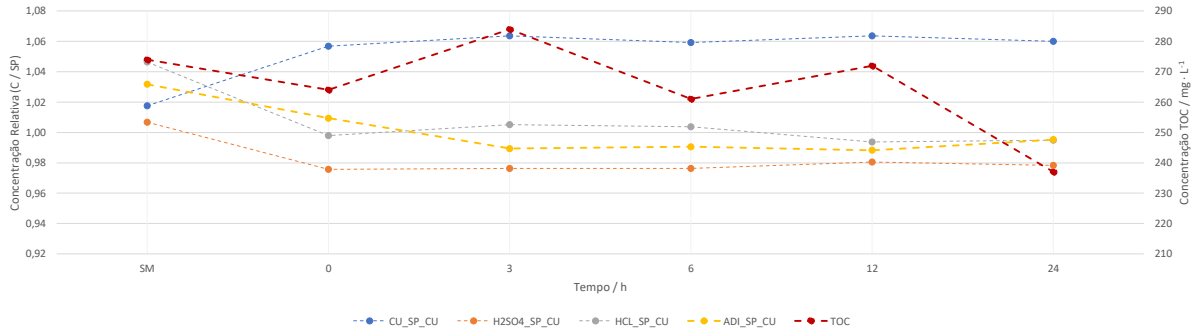


Figura 49: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e Cu no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

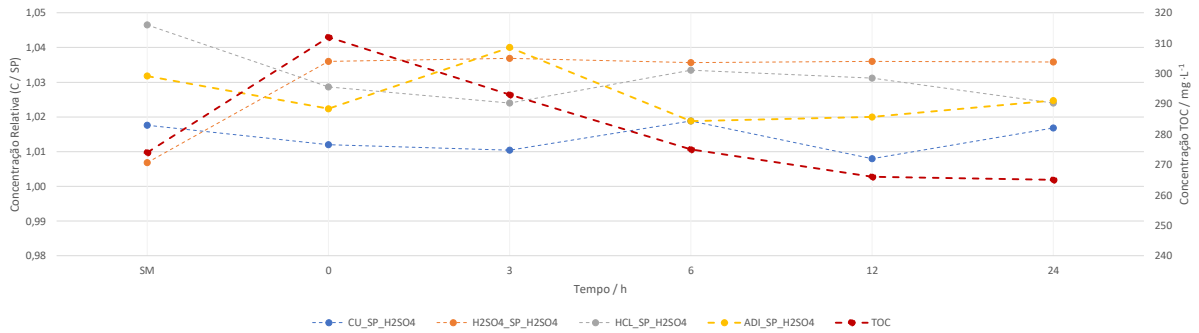


Figura 50: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e H₂SO₄ no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

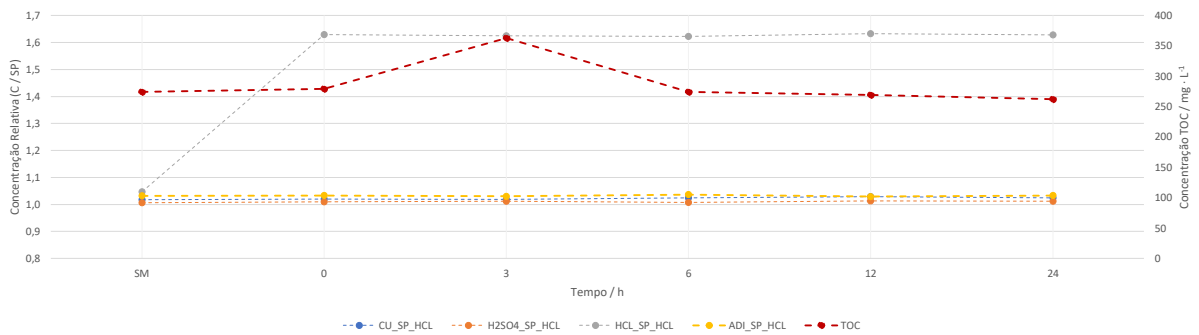


Figura 51: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e HCl no USL e respetiva variação de concentração de TOC.

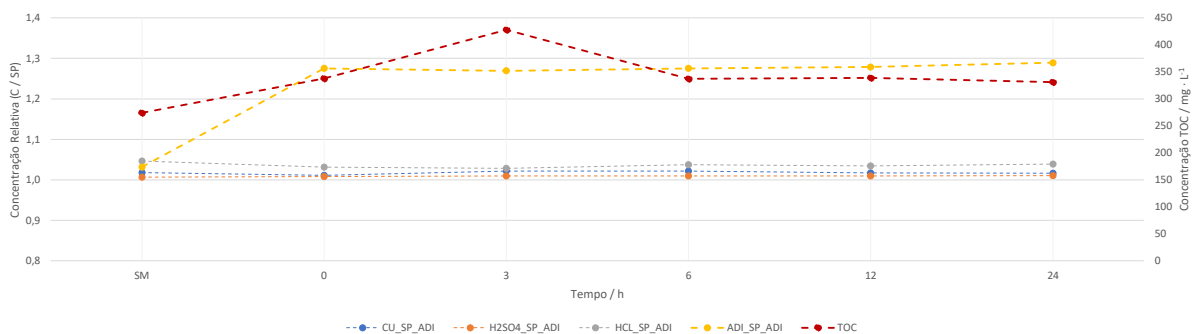


Figura 52: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e aditivo no USL e respectiva variação de concentração de TOC.

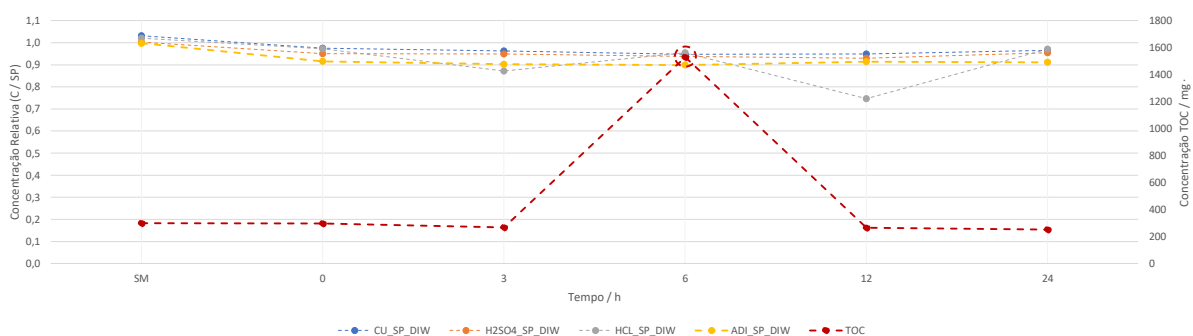


Figura 53: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h aos quatro componentes, referente ao ensaio sem *pellets* e diluição através de DIW e respectiva variação de concentração de TOC.

A.1.5 Ensaios Laboratoriais - Visão Geral

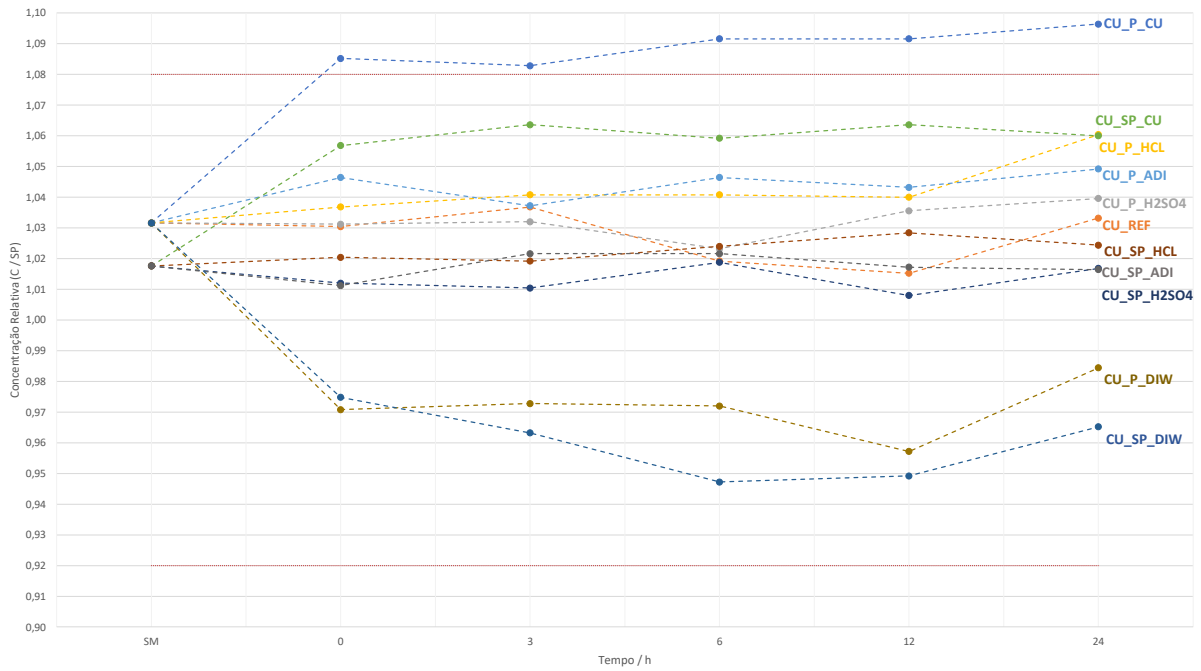


Figura 54: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao Cu, referente a todos os ensaios.

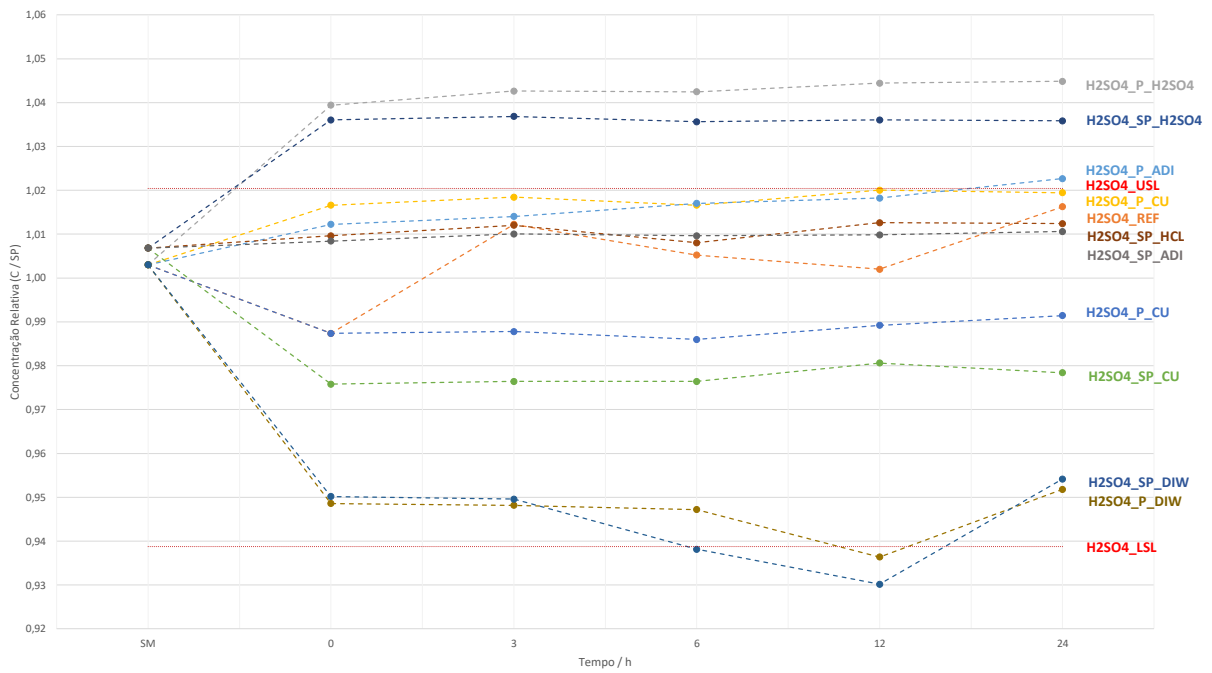


Figura 55: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao H₂SO₄, referente a todos os ensaios.

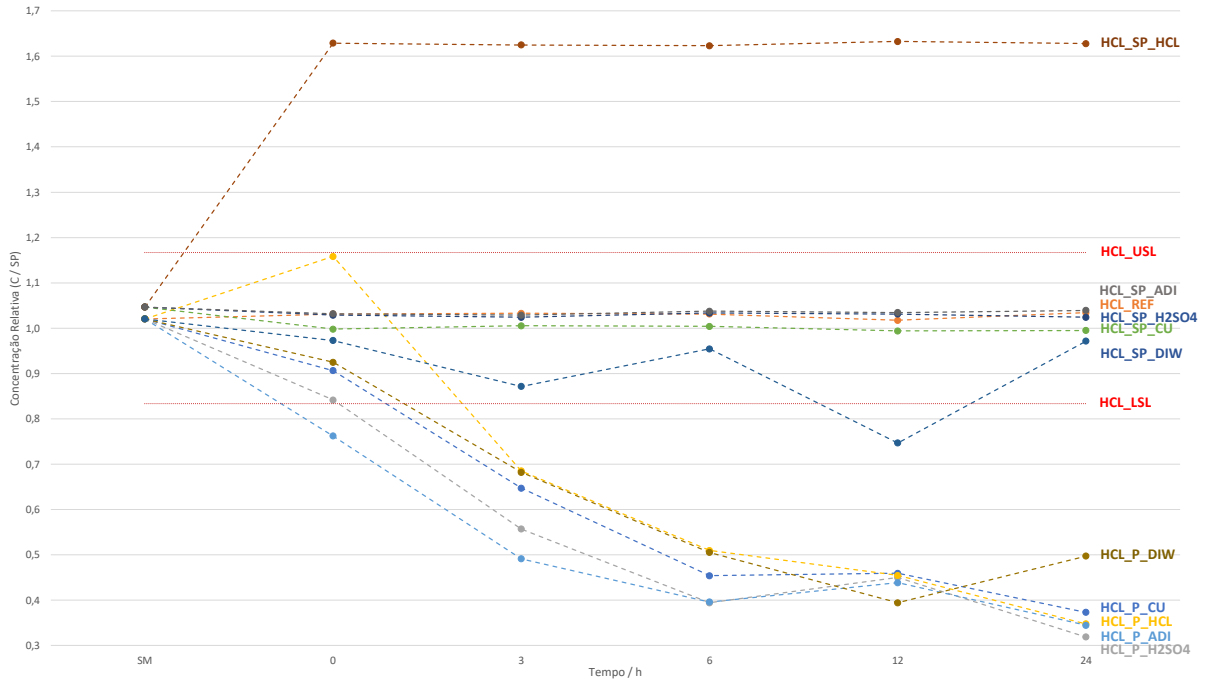


Figura 56: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao HCL, referente a todos os ensaios.

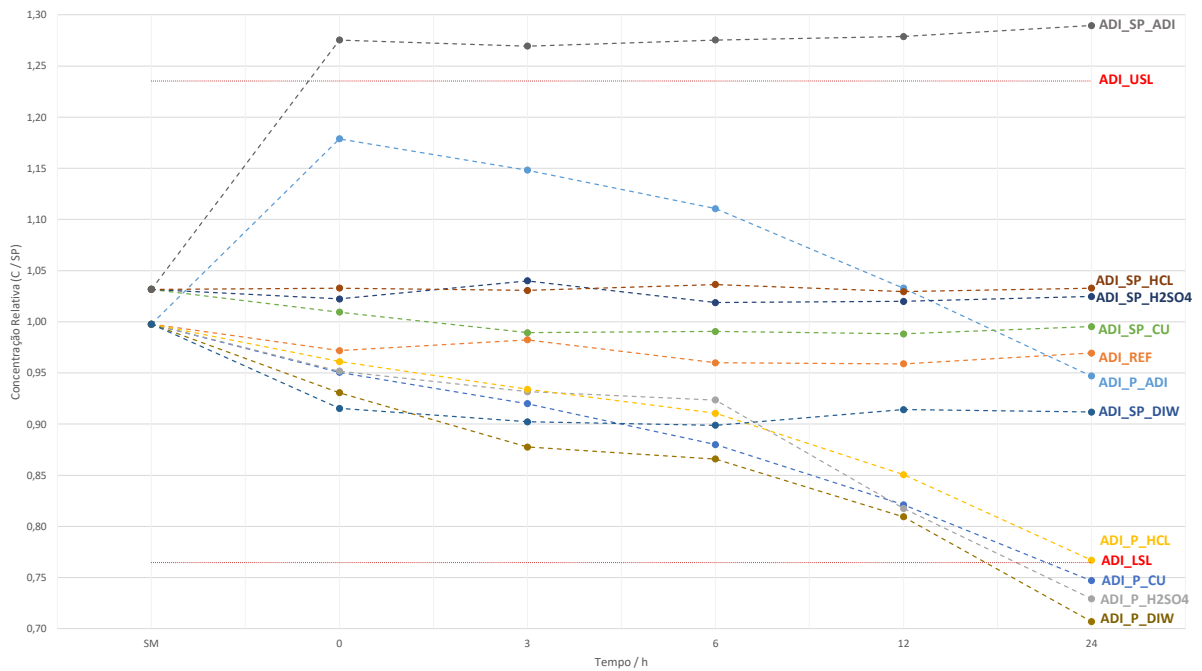


Figura 57: Concentração relativa medida na solução mãe (SM), às 0 h, 3 h, 6 h, 12 h e 24 h ao aditivo, referente a todos os ensaios.

Ensaio Laboratoriais - Coeficiente de Correlação de Pearson

Tabela 6: Parâmetros pareados referentes aos ensaios estatisticamente significativos e respectivos coeficientes de correlação de Pearson, intervalo de confiança a 90 % e valor-p.

Amostra 1	Amostra 2	Correlação	IC de 90 %	Valor-P
CU_REF	HCL_REF	0,754	(-0,094; 0,968)	0,084
CU_P_CU	HCL_P_CU	-0,928	(-0,992; -0,466)	0,008
CU_P_CU	ADLP_CU	-0,928	(-0,992; -0,466)	0,008
CU_P_H2SO4	H2SO4_P_H2SO4	0,771	(-0,058; 0,971)	0,072
CU_P_HCL	HCL_P_HCL	-0,754	(-0,968; 0,094)	0,084
CU_P_HCL	ADLP_HCL	-0,812	(-0,977; -0,037)	0,005
CU_P_ADI	HCL_P_ADI	-0,754	(-0,968; 0,094)	0,084
CU_P_DIW	H2SO4_P_DIW	0,829	(0,083; 0,979)	0,042
CU_SP_CU	ADLSP_CU	-0,928	(-0,992; -0,466)	0,008
CU_SP_H2SO4	H2SO4_SP_H2SO4	-0,841	(-0,981; -0,118)	0,036
CU_SP_HCL	H2SO4_SP_HCL	0,771	(-0,058; 0,971)	0,072
CU_SP_DIW	H2SO4_SP_DIW	0,886	(0,274; 0,987)	0,019
CU_SP_DIW	HCL_SP_DIW	0,829	(0,083; 0,979)	0,042
CU_SP_DIW	ADLSP_DIW	0,829	(0,083; 0,979)	0,042
H2SO4_REF	HCL_REF	0,754	(-0,094; 0,968)	0,084
H2SO4_P_H2SO4	HCL_P_H2SO4	-0,829	(-0,979; -0,083)	0,042
H2SO4_P_H2SO4	ADLP_H2SO4	-0,943	(-0,994; -0,552)	0,005
H2SO4_P_HCL	HCL_P_HCL	-0,754	(-0,968; 0,094)	0,084
H2SO4_P_HCL	ADLP_HCL	-0,841	(-0,981; -0,118)	0,036
H2SO4_P_ADI	HCL_P_ADI	-0,943	(-0,994; -0,552)	0,005
H2SO4_SP_H2SO4	HCL_SP_H2SO4	-0,735	(-0,965; 0,129)	0,096
H2SO4_SP_HCL	HCL_SP_HCL	0,829	(0,083; 0,979)	0,042
H2SO4_SP_DIW	HCL_SP_DIW	0,886	(0,274; 0,987)	0,019
HCL_P_CU	ADLP_CU	0,943	(0,552; 0,994)	0,005
HCL_P_H2SO4	ADLP_H2SO4	0,943	(0,552; 0,994)	0,005
HCL_P_HCL	ADLP_HCL	0,943	(0,552; 0,994)	0,005
HCL_P_DIW	ADLP_DIW	0,943	(0,552; 0,994)	0,005

A.2 Concentração ACMS

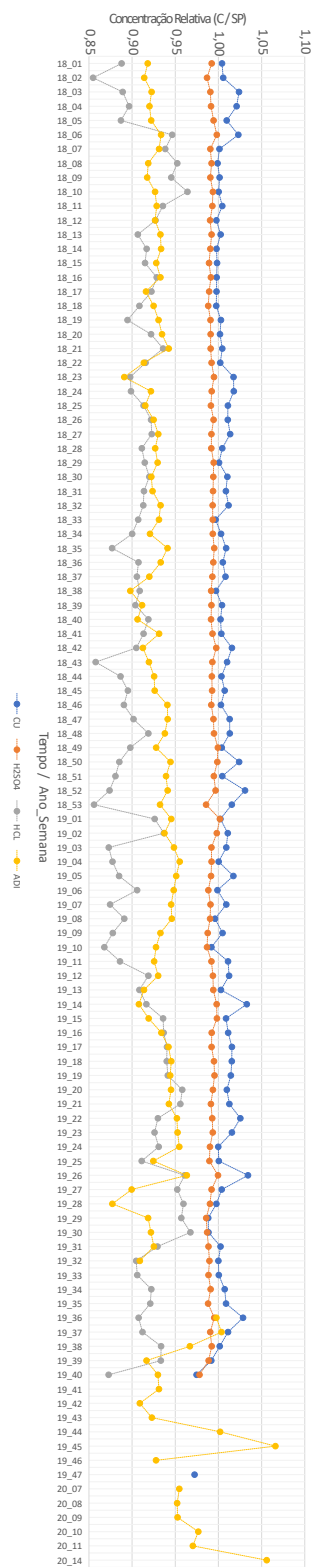


Figura 58: Variação de concentração relativa média semanal de cada componente desde a primeira semana de 2018 até à décima quarta semana de 2020 no equipamento PLA_001_TK1. (Figura 17 Ampliada)

A.2.1 Análise Estatística - PLA_001

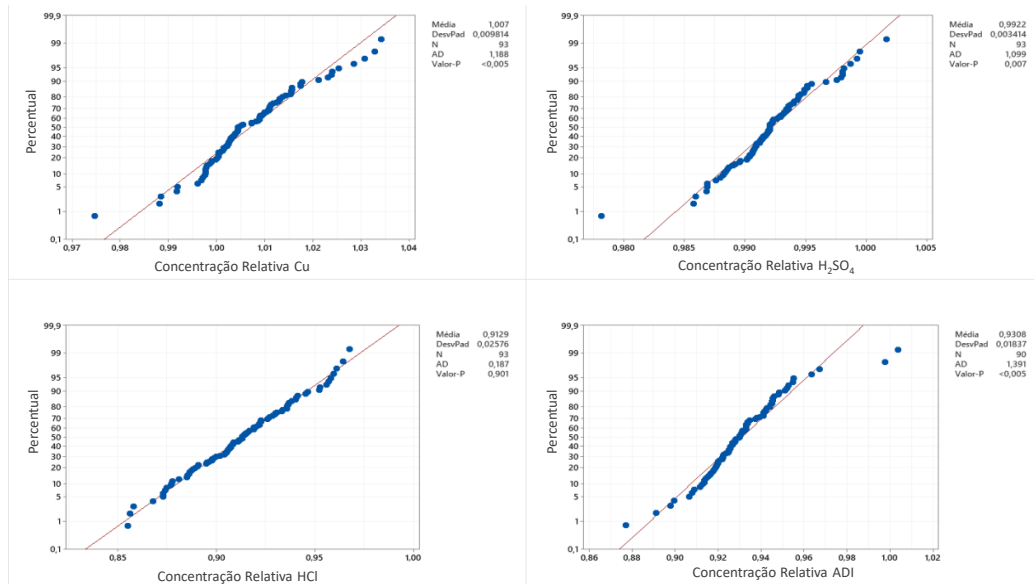


Figura 59: Teste de Anderson-Darling aplicado aos valores médios semanais de concentrações relativas dos componentes de referência na PLA_001.

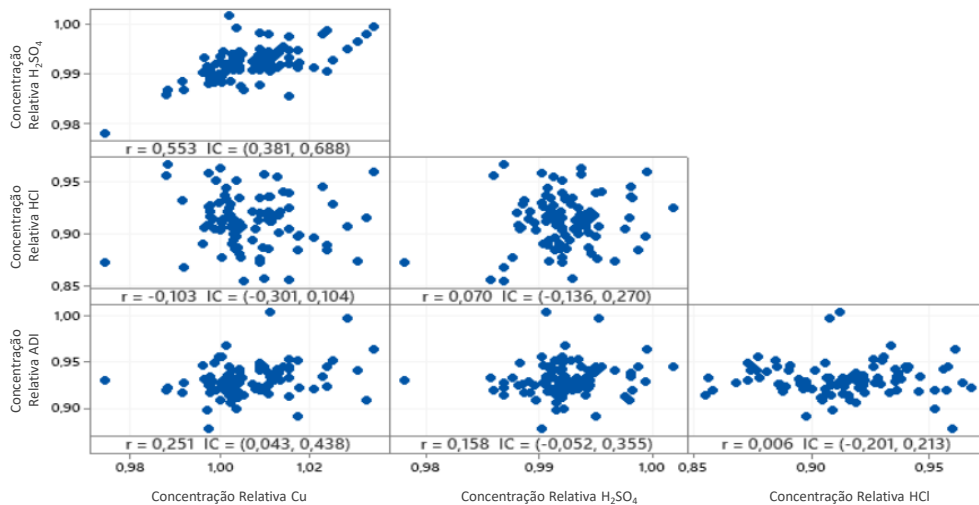


Figura 60: Matriz de dispersão pareada aplicada aos valores médios semanais de concentrações relativas dos componentes de referência na PLA_001 e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

A.3 Reabastecimento ACMS

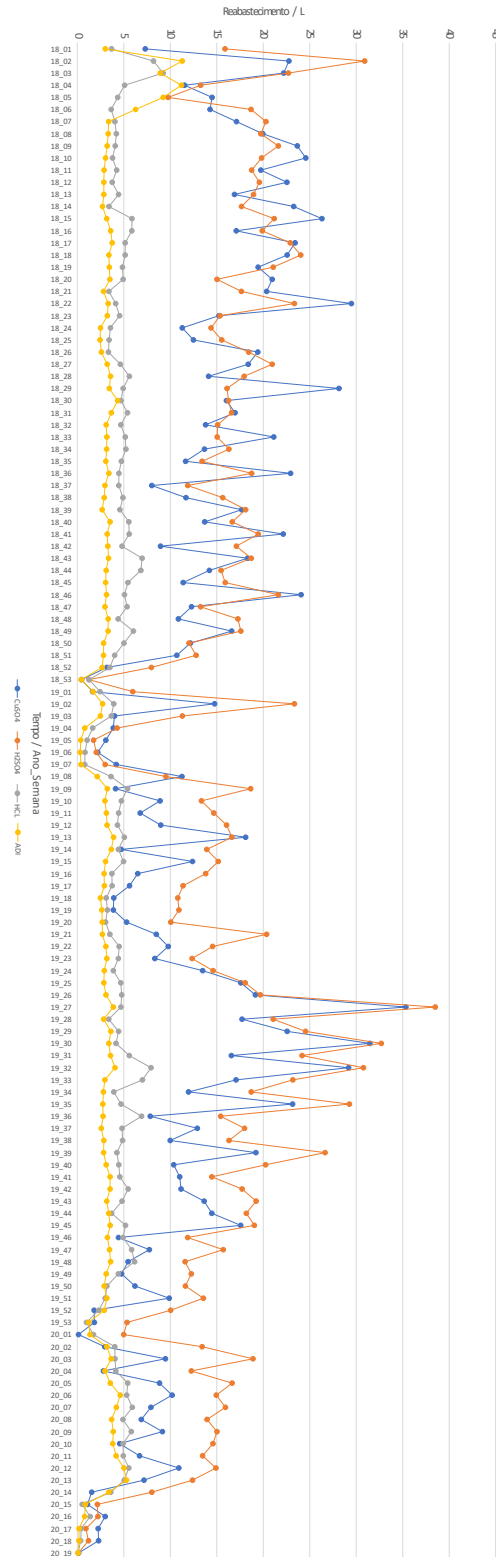


Figura 61: Reabastecimento absoluto médio semanal de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos. (Figura 19 Ampliada)

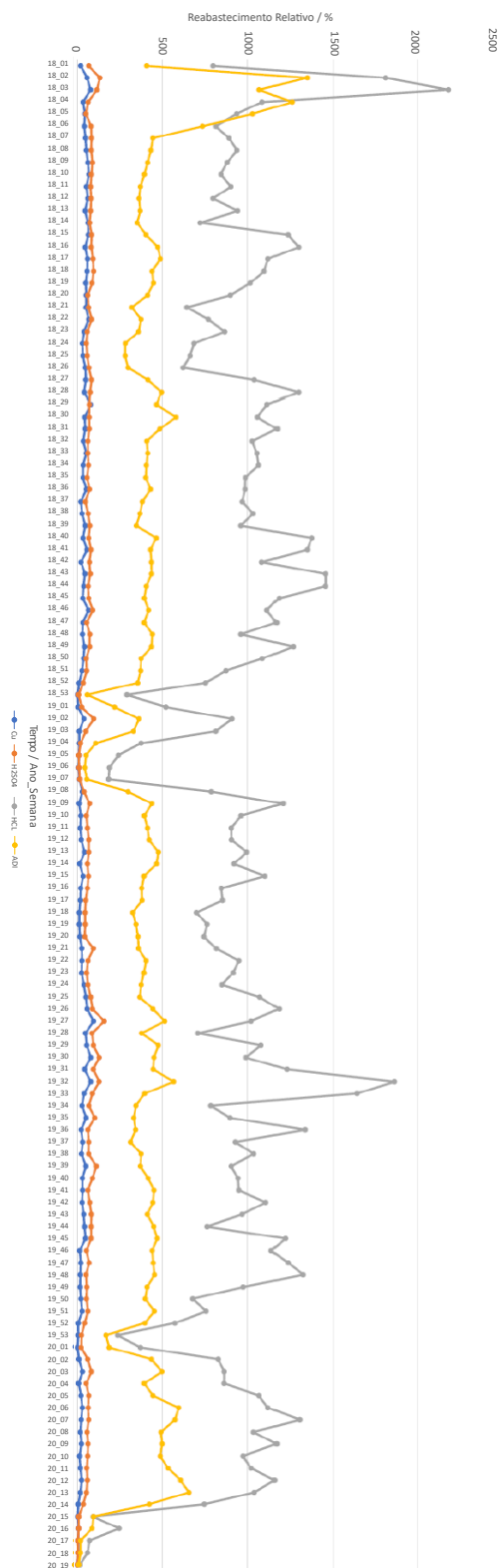


Figura 62: Reabastecimento relativo médio semanal de Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo desde a primeira semana de 2018 até à décima nona semana de 2020 combinando o total dos três equipamentos. (Figura 20 Ampliada)

A.3.1 Análise Estatística - PLA_002

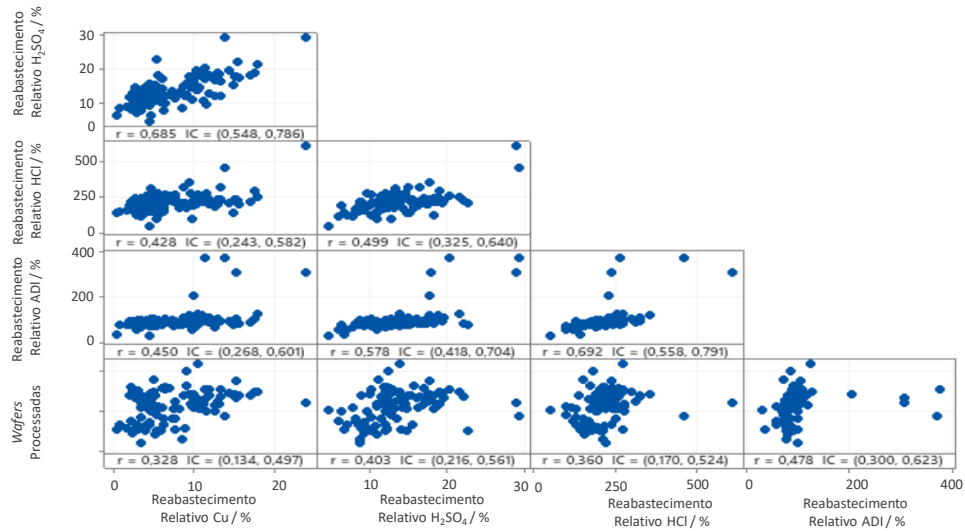


Figura 63: Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo dos componentes de referência na PLA_002, somatório de *wafers* produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

A.3.2 Análise Estatística - PLA_003

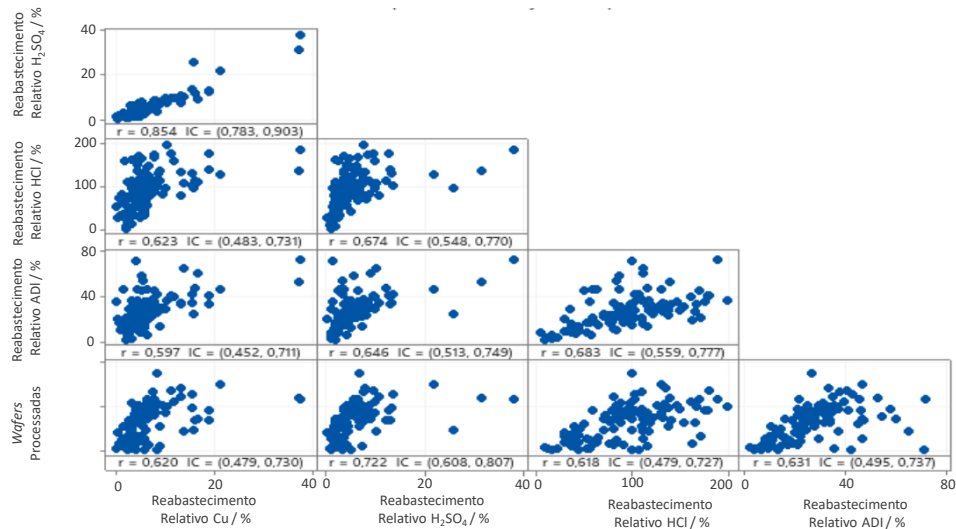


Figura 64: Matriz de dispersão pareada aplicada ao somatório semanal de reabastecimento relativo dos componentes de referência na PLA_003, somatório de *wafers* produzidas (escala omitida) e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

A.4 Modelo de Regressão Linear de Concentração Relativa

A.4.1 Reabastecimento PLA_002

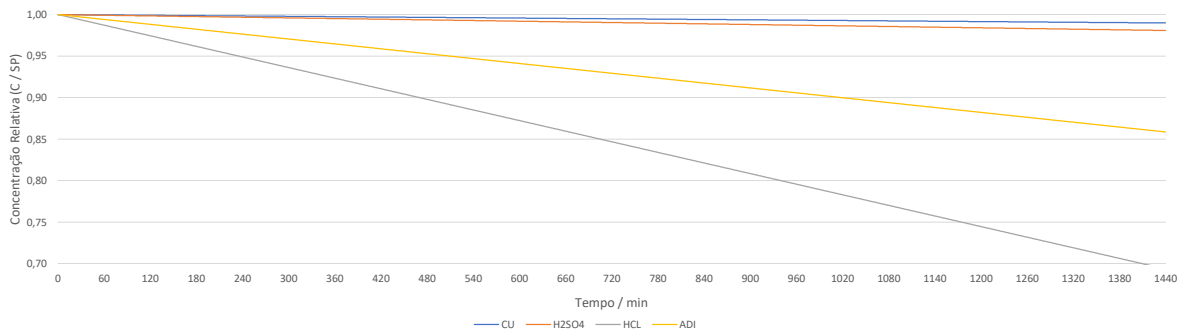


Figura 65: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo, em função do tempo, registrado pelo ACMS 1 na PLA_002.

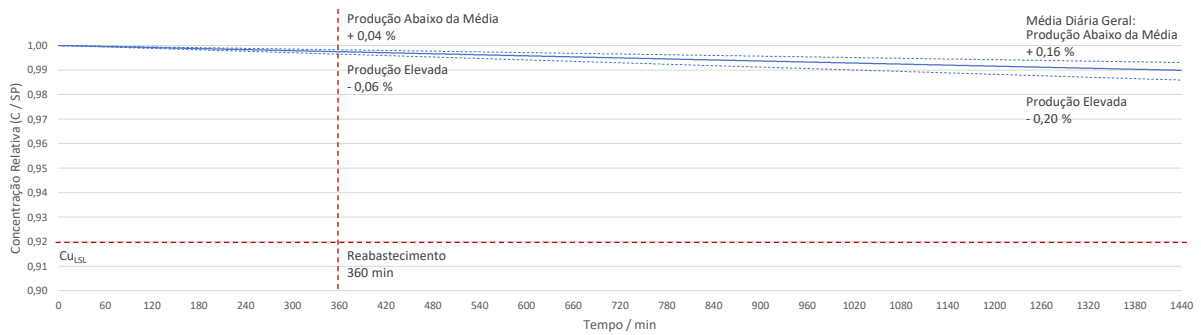


Figura 66: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registrado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.

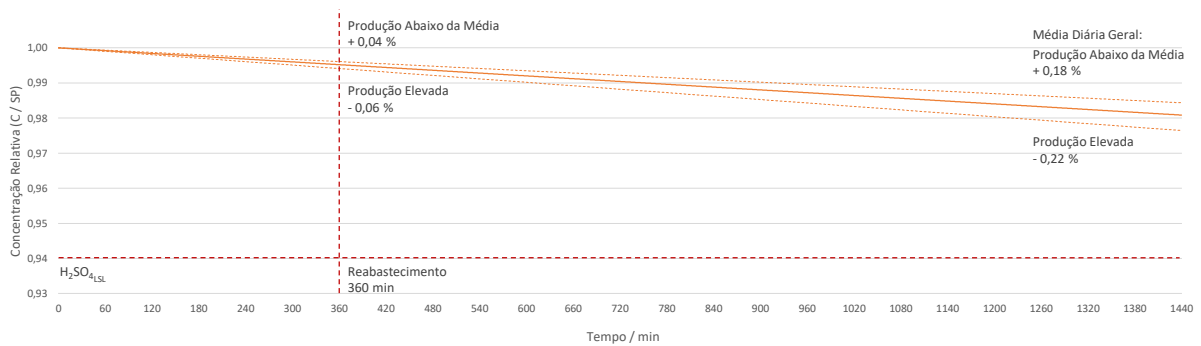


Figura 67: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H₂SO₄ em função do tempo, registrado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.

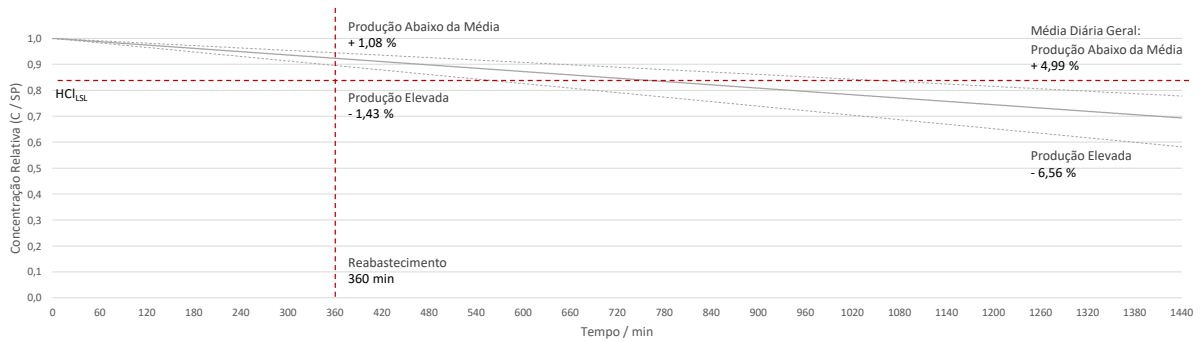


Figura 68: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.

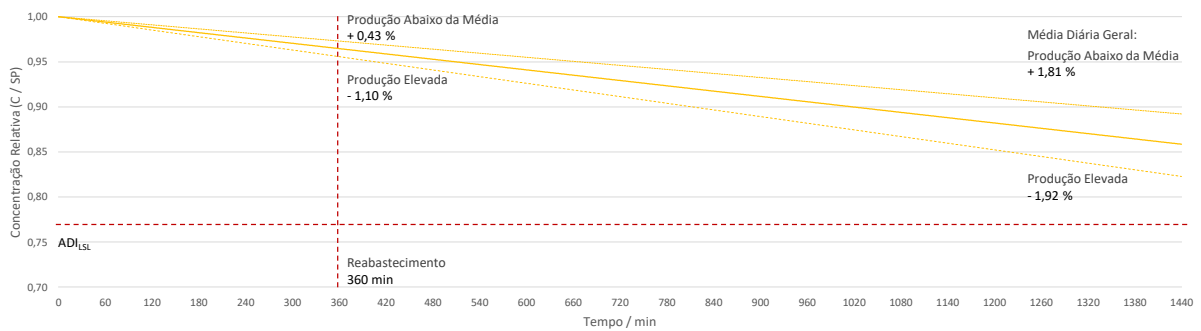


Figura 69: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do aditivo em função do tempo, registado pelo ACMS 1 na PLA_002, face a períodos distintos de produção.

A.4.2 Reabastecimento PLA_003

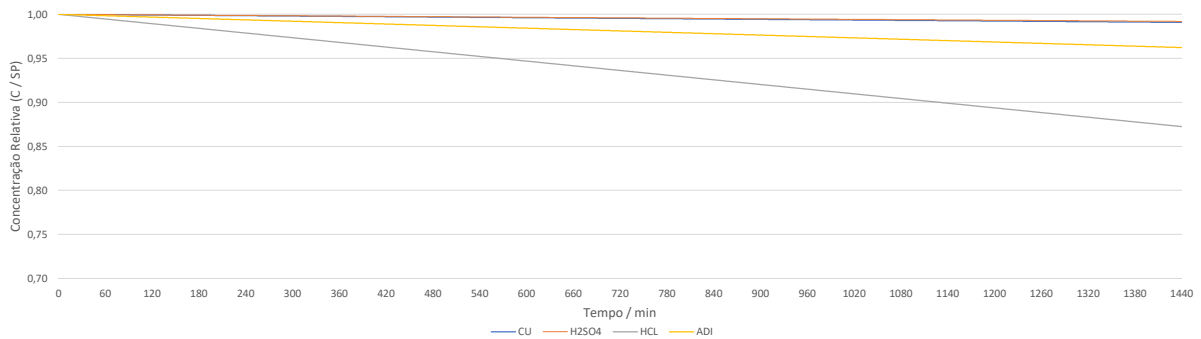


Figura 70: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu, H₂SO₄, HCl e aditivo, em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003.

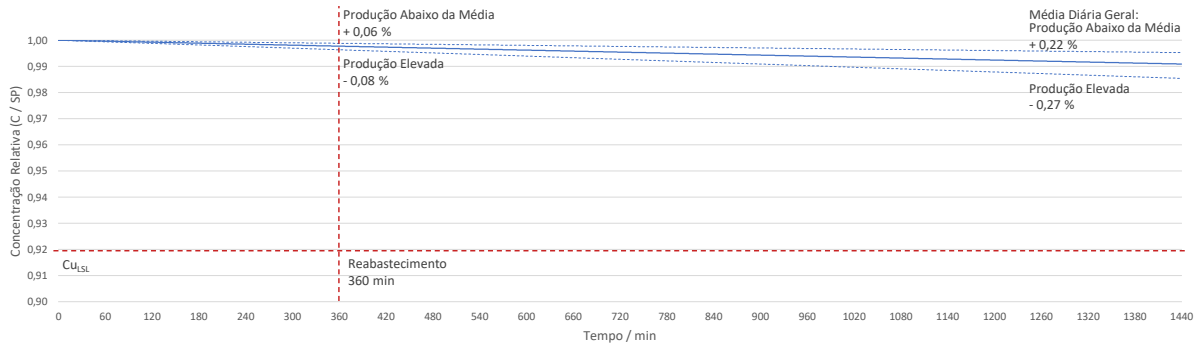


Figura 71: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.

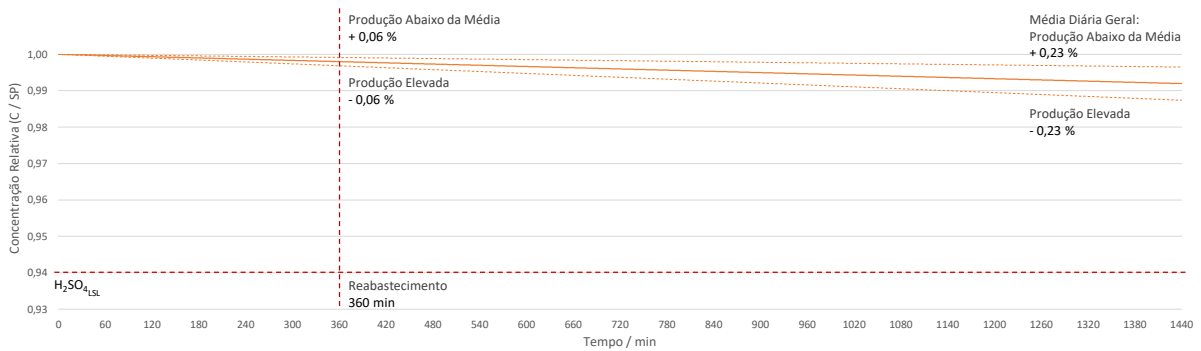


Figura 72: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do H₂SO₄ em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.

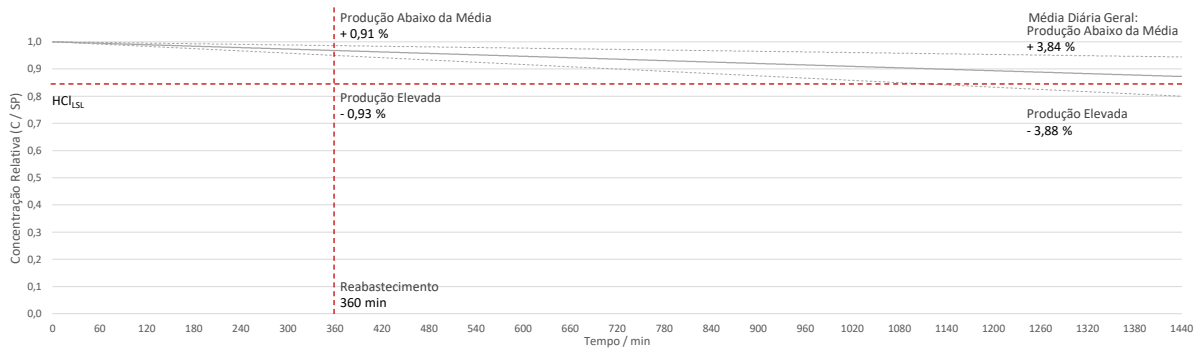


Figura 73: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do HCl em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.

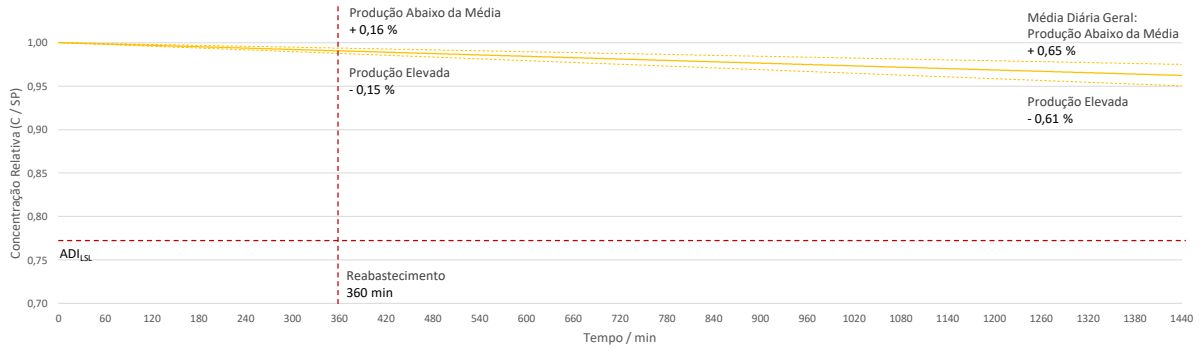


Figura 74: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do aditivo em função do tempo, registado pelo ACMS 2 na PLA_003, face a períodos distintos de produção.

A.4.3 Diluição PLA_002

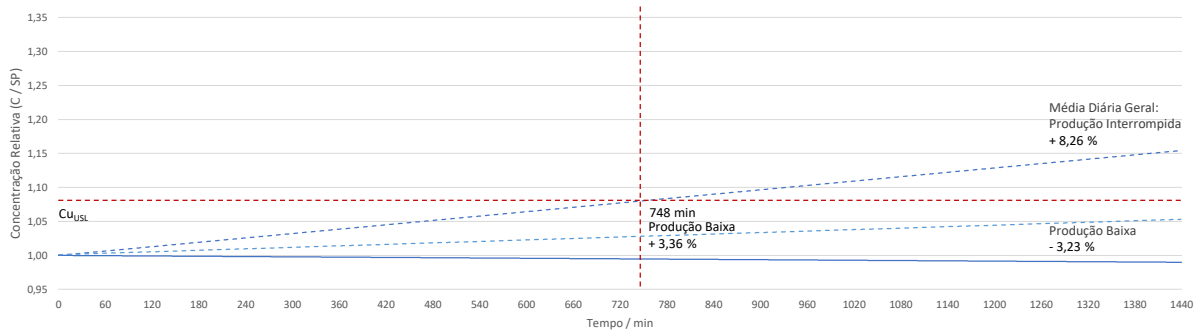


Figura 75: Modelo de regressão linear associado à variação de concentração relativa média do Cu em função do tempo, registado laboratorialmente para a PLA_002, face a períodos de baixa produção e produção interrompida.

A.5 Concentração TOC

A.5.1 Análise Estatística - PLA_001_TK1

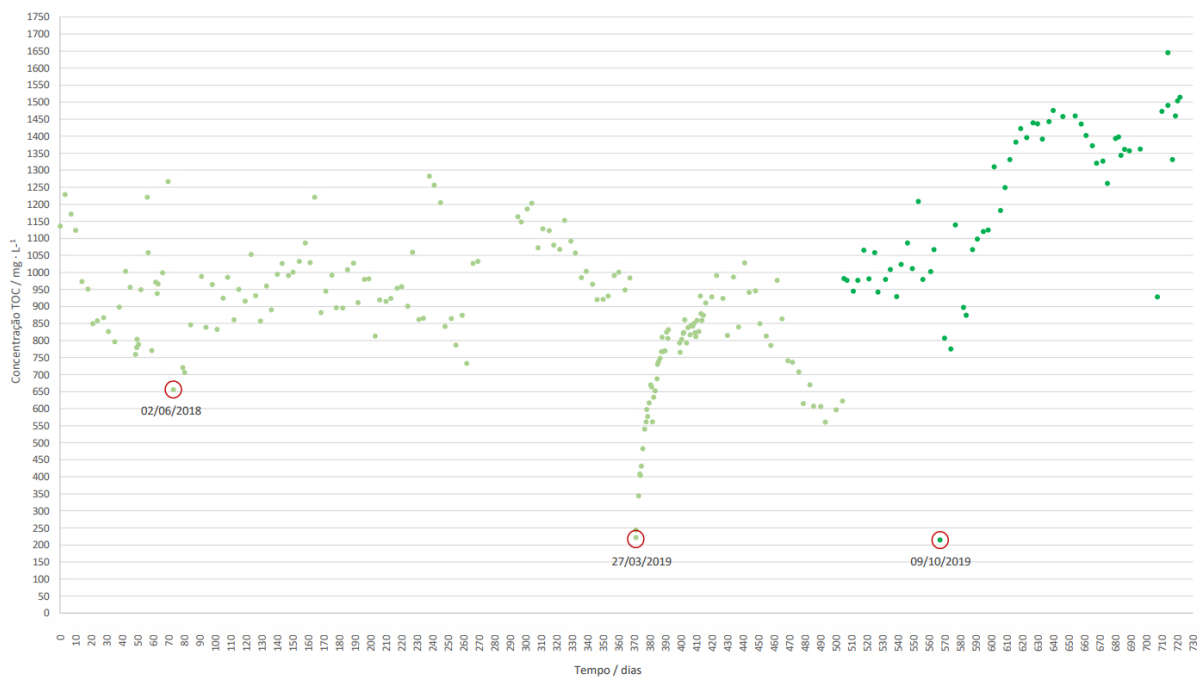


Figura 76: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_001_TK1.

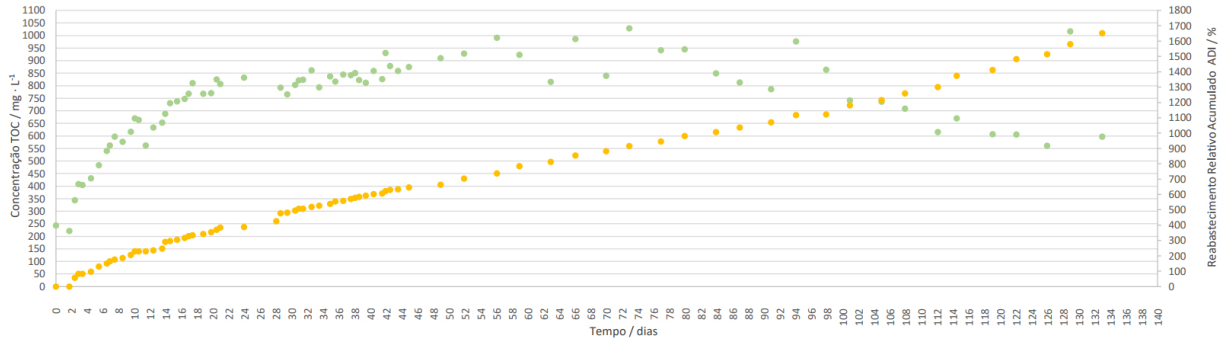


Figura 77: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1.

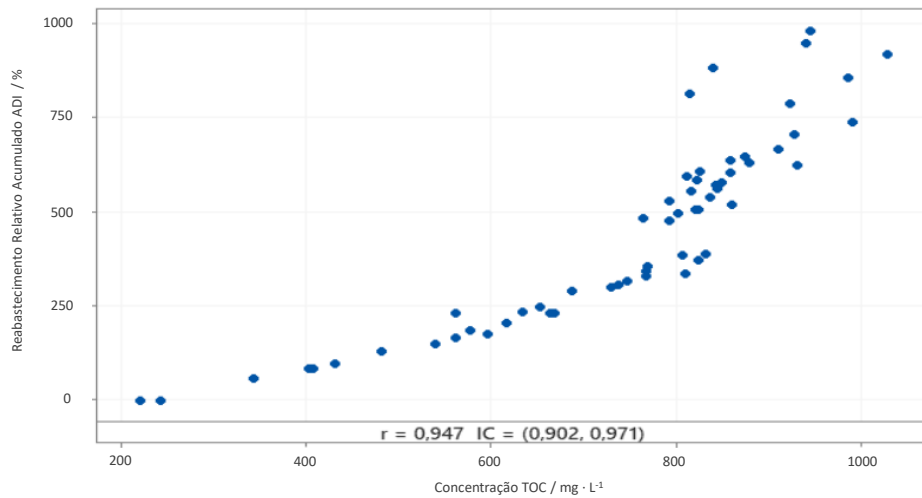


Figura 78: Matriz de dispersão pareada entre a concentração do TOC e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo, associado à reta de calibração de 2018 e após renovação do banho eletrolítico a 27/03/2018 na PLA_001_TK1, e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

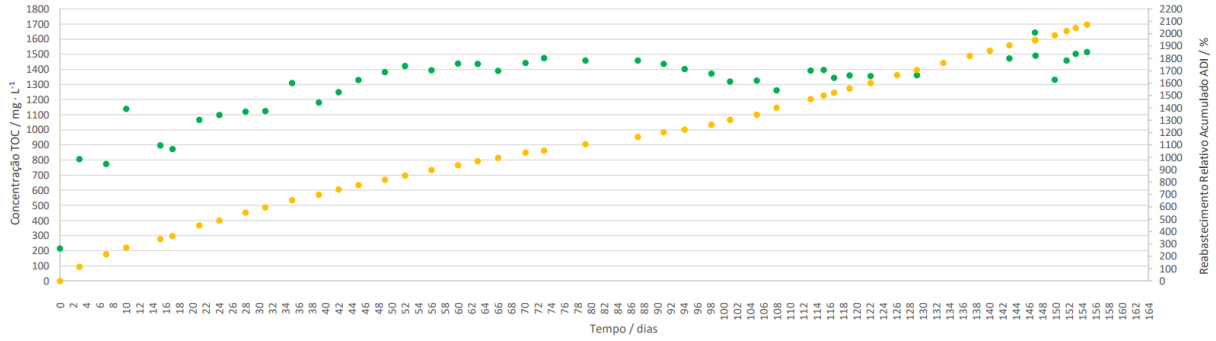


Figura 79: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001_TK1.

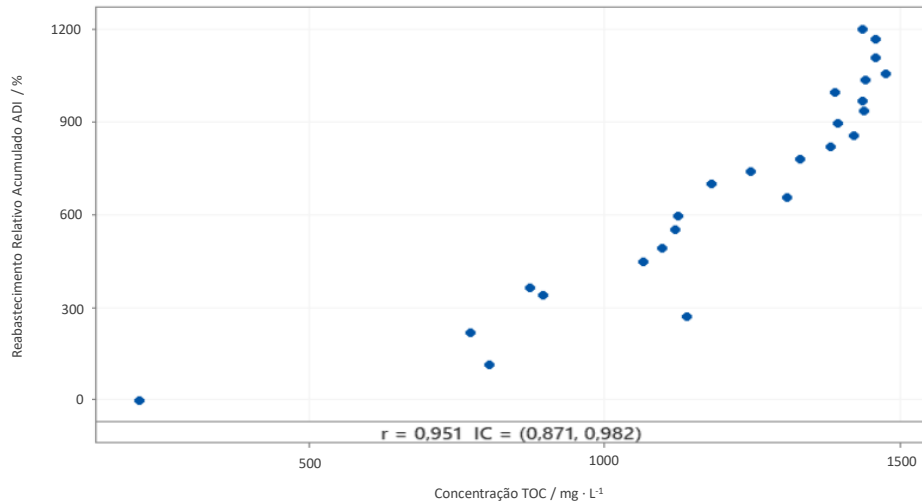


Figura 80: Matriz de dispersão pareada entre a concentração do TOC e somatório de reabastecimento relativo acumulado do aditivo, associado à reta de calibração de 2019 e após renovação do banho eletrolítico a 09/10/2019 na PLA_001_TK1, e coeficiente de correlação de Spearman com um intervalo de confiança a 95 %.

A.5.2 Análise Estatística - PLA_002_TK1

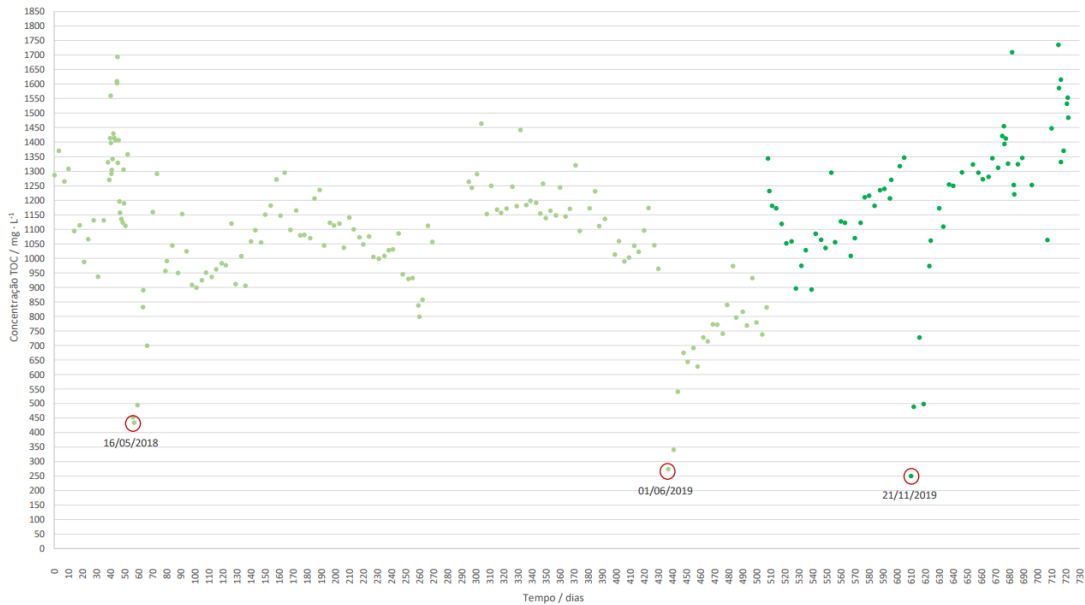


Figura 81: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002.TK1.

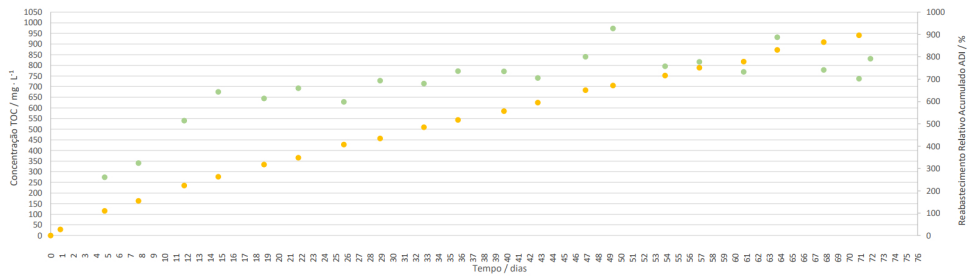


Figura 82: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 01/06/2019 na PLA_002.TK1.

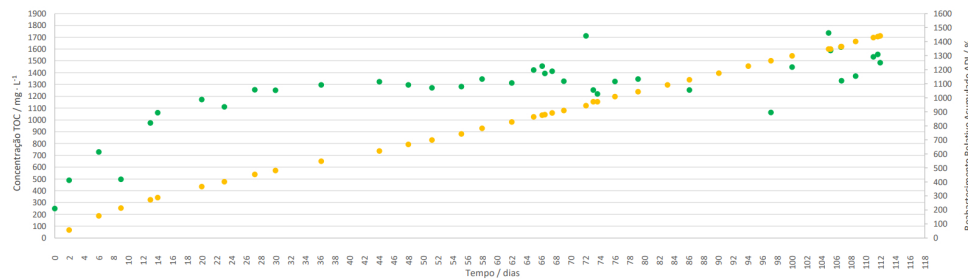


Figura 83: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 21/11/2019 na PLA_002.TK1.

A.5.3 Análise Estatística - PLA_002_TK2

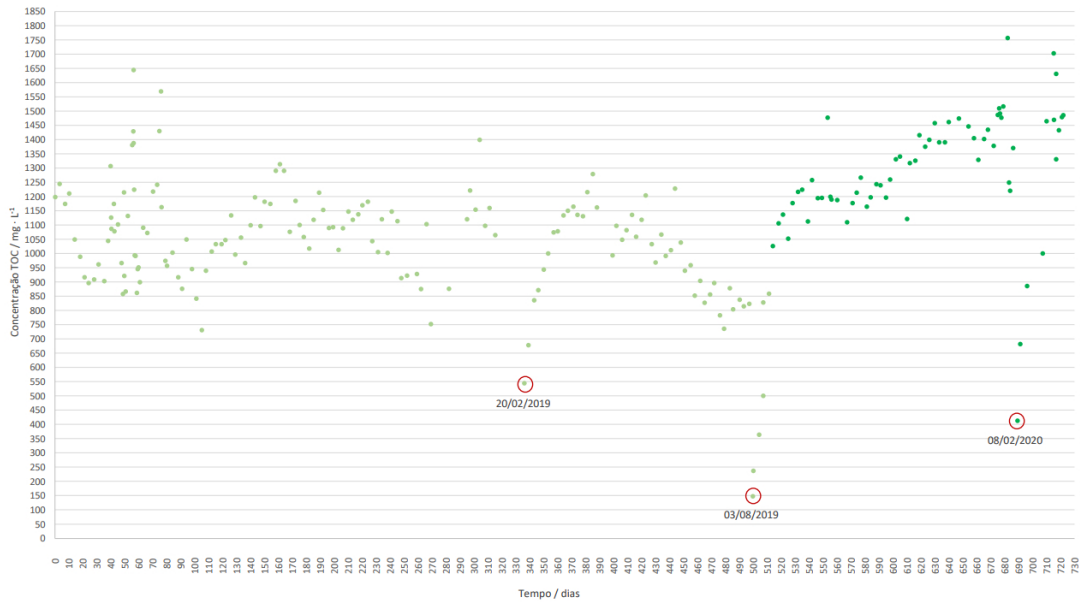


Figura 84: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002.TK2.

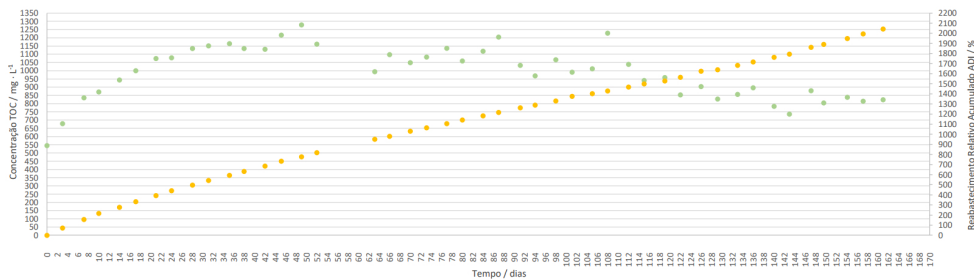


Figura 85: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 20/02/2019 na PLA_002.TK2.

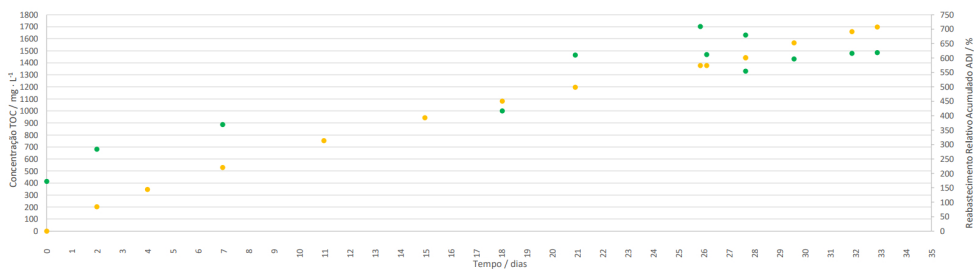


Figura 86: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 08/02/2020 na PLA_002.TK2.

A.5.4 Análise Estatística - PLA_002_TK3

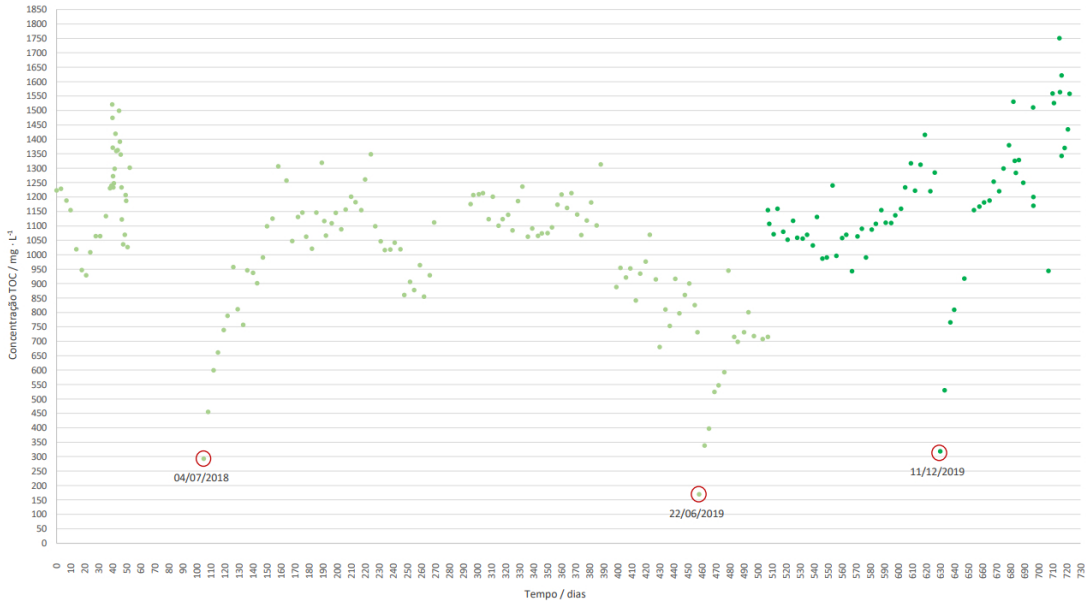


Figura 87: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_002.TK3.

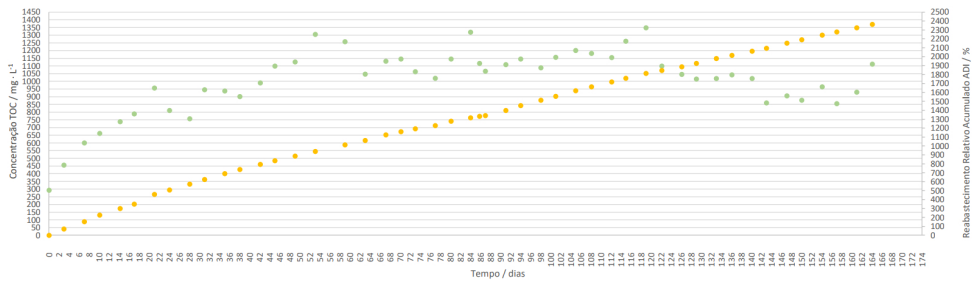


Figura 88: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 04/07/2018 na PLA_002.TK3.

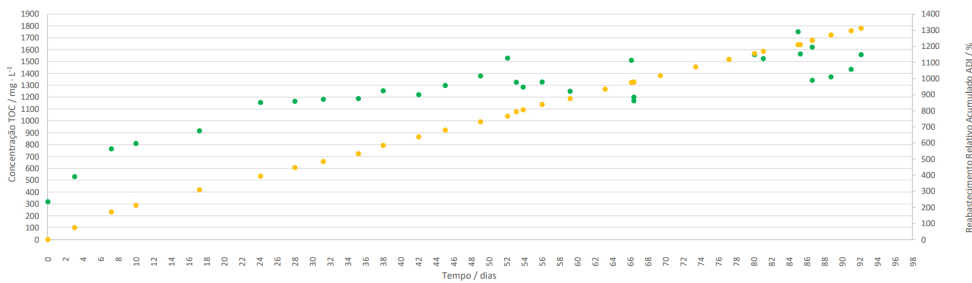


Figura 89: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 11/12/2019 na PLA_002.TK3.

A.5.5 Análise Estatística - PLA_003_TK2

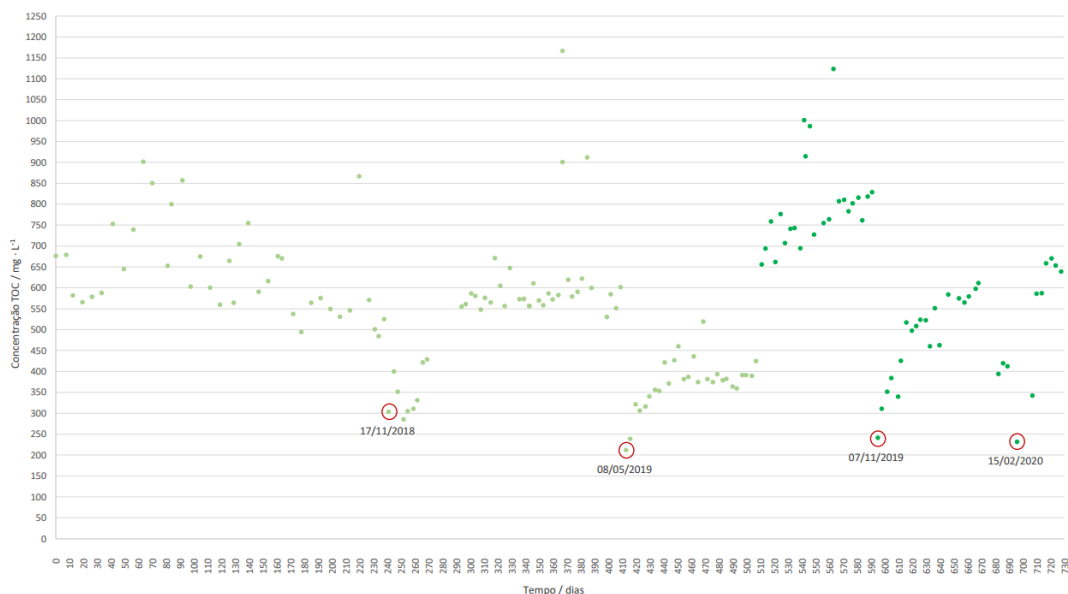


Figura 90: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA_003.TK2.

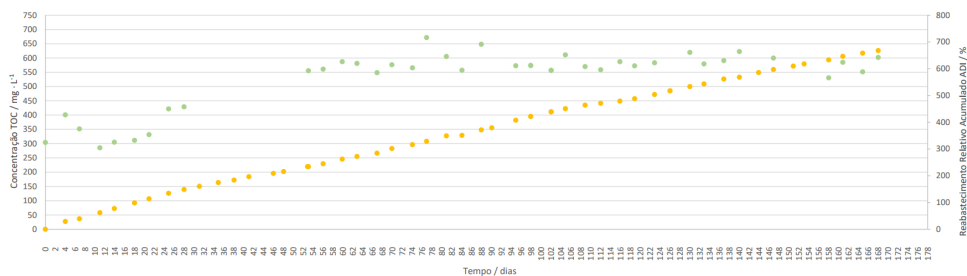


Figura 91: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 17/11/2018 na PLA_003.TK2.

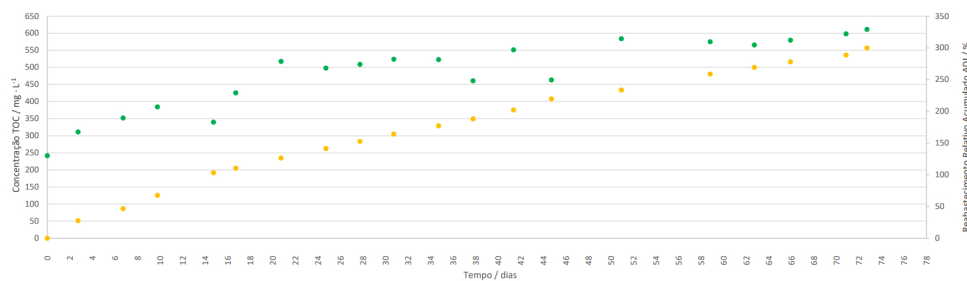


Figura 92: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (acamarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 07/11/2019 na PLA_003.TK2.

A.5.6 Análise Estatística - PLA_003_TK4

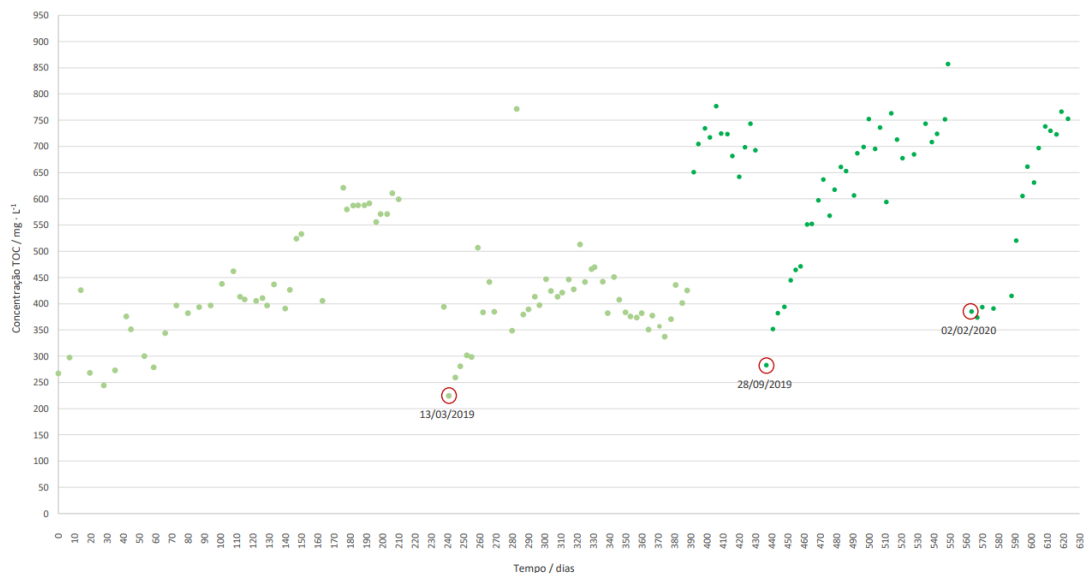


Figura 93: Registo de concentração do TOC desde janeiro 2018 até março 2020 e identificação de períodos de alteração total do banho eletrolítico na PLA.003.TK4.

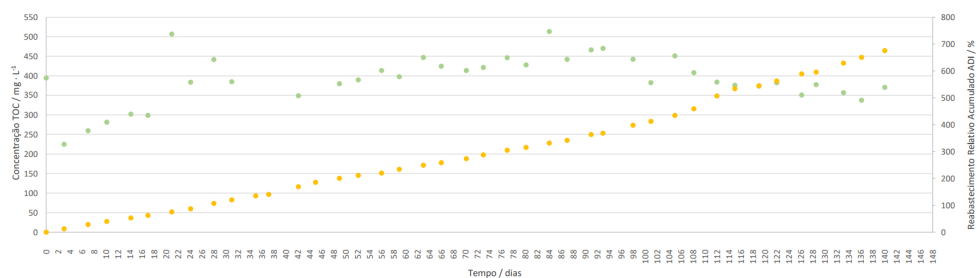


Figura 94: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2018 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 13/03/2019 na PLA.003.TK4.

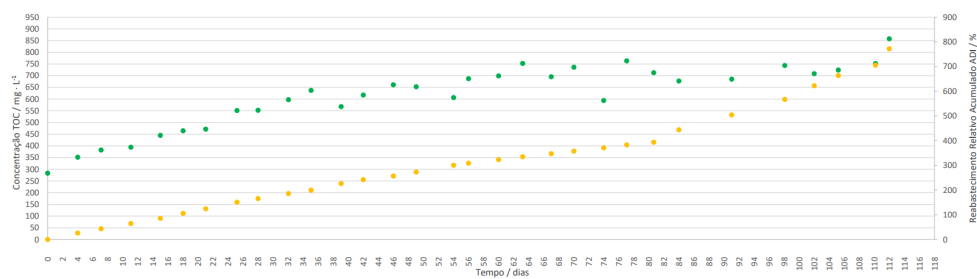


Figura 95: Comparação entre a concentração do TOC (verde) e somatório de reabastecimento relativo do aditivo (amarelo) em função do tempo, associado à reta de calibração de 2019 e iniciando após renovação do banho eletrolítico a 28/09/2019 na PLA.003.TK2.

B Apêndice

B.1 Microsoft Power BI Desktop

B.1.1 Concentração ACMS

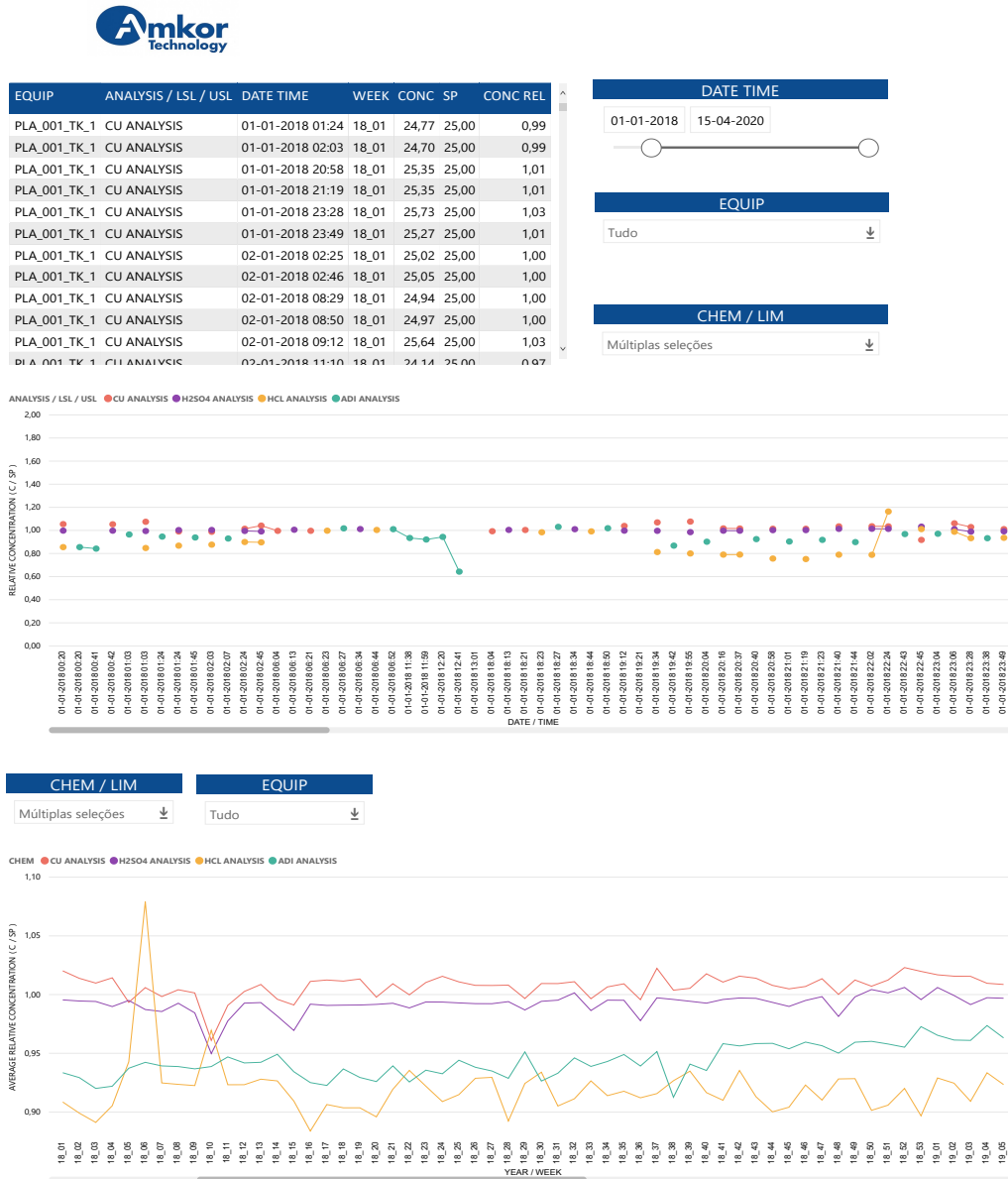


Figura 96: Interface Power BI Desktop Análise Concentração - Compilação de dados relativos a análises de concentração do Cu, H₂SO₄, HCl, aditivo pelo ACMS 1 e ACMS 2.

B.1.2 Reabastecimento ACMS

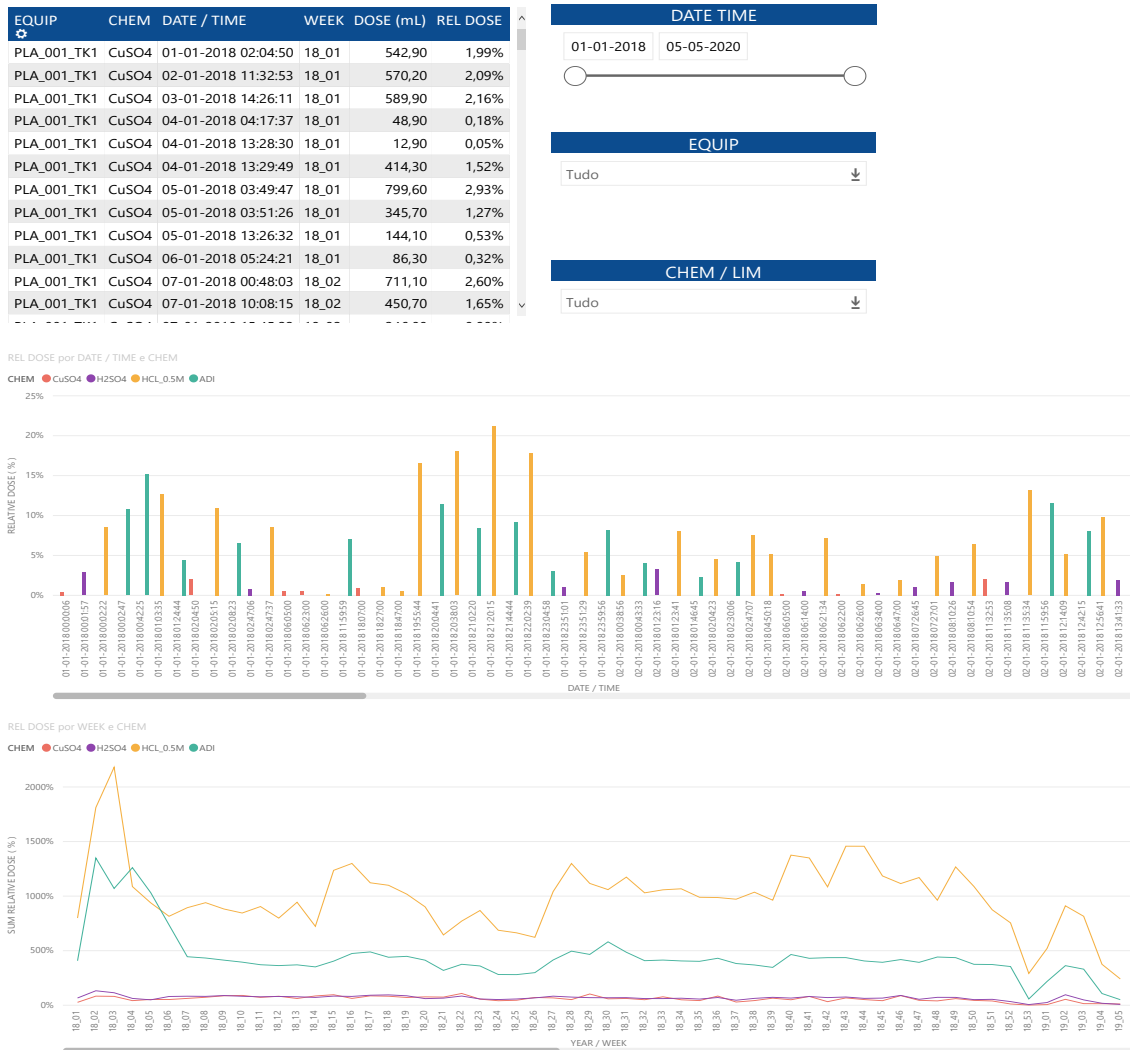


Figura 97: Interface Power BI Desktop Reabastecimento - Compilação de dados relativos ao reabastecimento do Cu, H₂SO₄, HCl, aditivo pelo ACMS 1 e ACMS 2..

B.1.3 Produção *Plating*

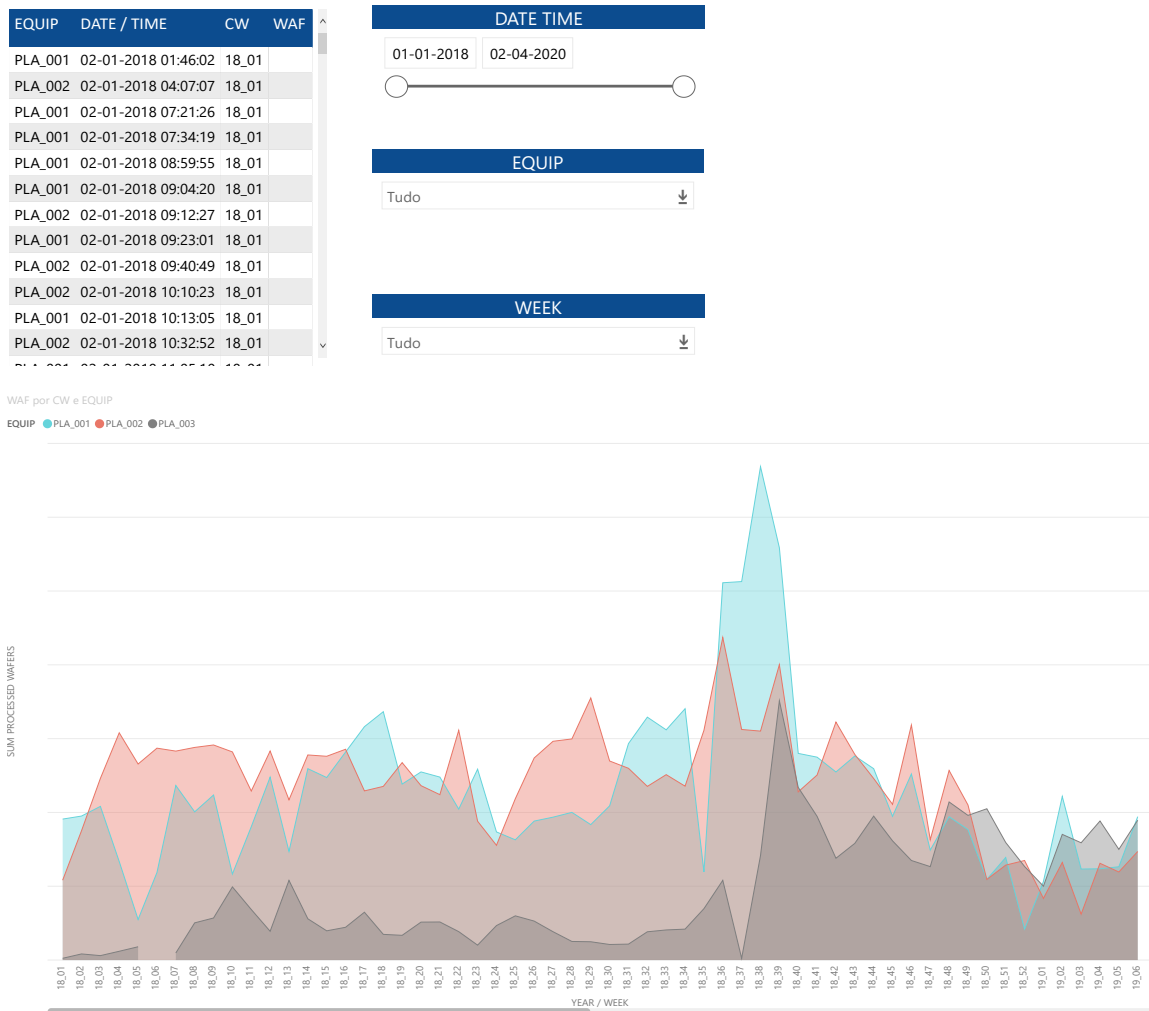


Figura 98: Interface Power BI Desktop Produção - Compilação de dados relativos à quantidade de *wafers* produzidas pelos equipamentos de *plating*.

B.1.4 Concentração TOC

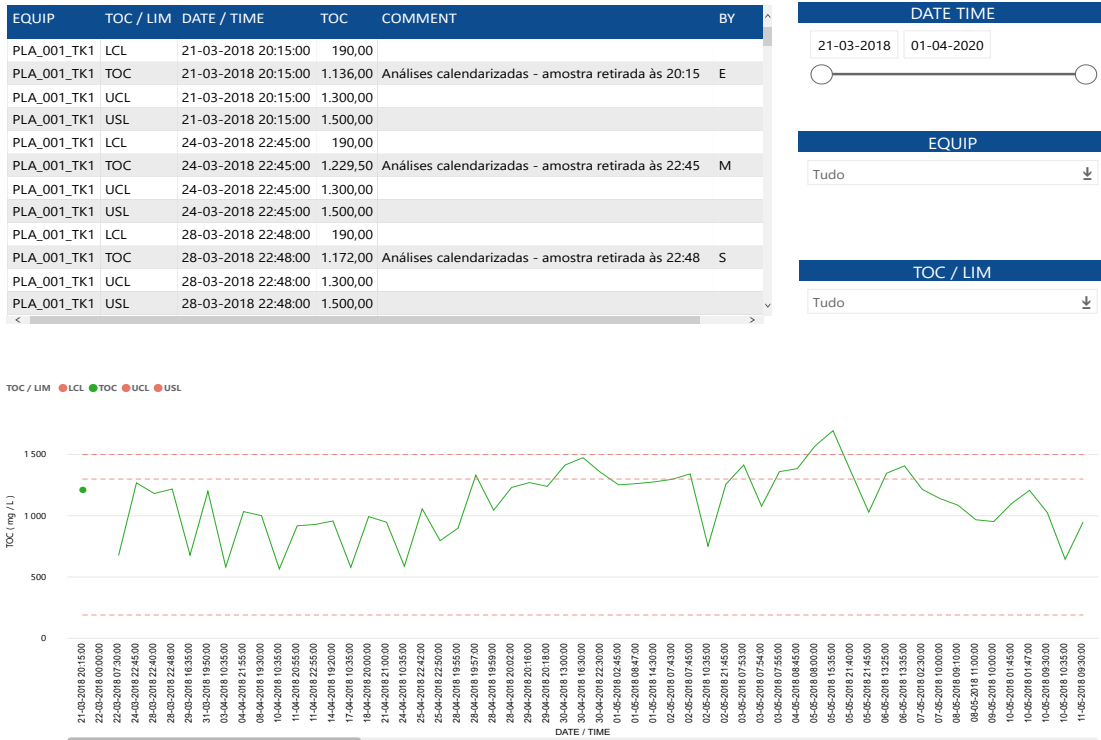


Figura 99: Interface Power BI Análise TOC - Compilação de dados relativos a análises do TOC em laboratório.

A Anexo

A.1 Otimização do Aditivo Orgânico e Distribuição de Corrente Elétrica

A seguinte Figura 100 ilustra claramente o efeito microestrutural da aplicação de um aditivo supressor. Dada a importância crescente e competitiva de soluções passíveis de alta definição de deposição e elevado *throwing power*, este permite um acompanhamento simplista e de baixo custo face aos requisitos. [53]

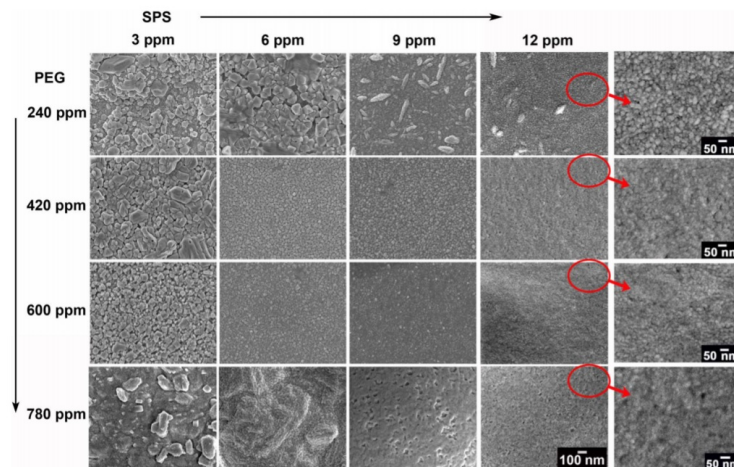


Figura 100: Imagens FE-SEM do filme de cobre após *plating* em eletrólito virgem em função da variação aditivada em SPS (inibidor) e PEG (supressor). (Extraído de [51])

Já a Figura 101 apresenta esquematicamente o benefício de um crescimento por deposição balanceado por um acelerador e nivelador. [54]

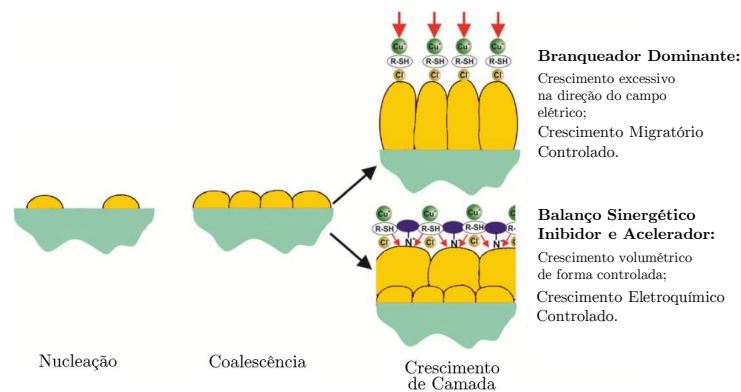


Figura 101: Representação esquemática do efeito de um aditivo acelerador face a uma combinação balanceada de acelerador e inibidor. (Adaptado de [52])

Em combinação com um ou vários aditivos, pretende-se um crescimento apropriado e controlo dos modelos de difusão, convecção (CDA, do inglês *Convection-Dependent Absorption*) e da curvatura de cobertura (CEAC, do inglês *Curvature-Enhanced Accelerator Coverage*). [55] [56] A escolha do aditivo visa uma deposição apropriada, ou seja, diminuição de defeitos, através de uma favorável densidade de distribuição de corrente, melhorando por exemplo o *throwing power*. Numericamente, pretende-se maximizar o excesso de potencial, também intitulado como sobrepotencial (*overpotential*, η_a) de modo a melhorar a densidade de distribuição de corrente. Do modelo descrito em termos adimensionais, através da relação entre a resistência do eletrólito e resistência catódica, a seguinte equação (13) retrata o número de Wagner como:

$$Wa = \frac{R_a}{R_\Omega} = \frac{\kappa}{L} \left(\frac{\partial \eta_a}{\partial i} \right) \quad (13)$$

Sendo R_a , a resistência catódica de reação e R_Ω a resistência eletrolítica, descritas como κ - condutividade da solução eletrolítica, $\left(\frac{\partial \eta_a}{\partial i} \right)$ - declive da ativação catódica sobrepotencial, η_a em função de i - densidade de corrente elétrica e L - distância característica do sistema eletrolítico, nomeadamente a distância entre ânodo e cátodo.

Para uma aproximação cinética de Tafel, descrita pela relação entre a razão de reação eletroquímica em função do sobrepotencial, a equação associada ao número de Wagner avaliada nas áreas de cátodos altamente polarizados, temos que:

$$Wa_T = \frac{\kappa \beta_c}{L i} \quad (14)$$

Desta equação (14), retiramos que β_c - declive de Tafel, ou seja, qual o aumento sobrepotencial que potencie o aumento reacional por um fator de dez. Este modelo permite otimizar a distribuição de corrente elétrica, em complemento da adição dos aditivos de interesse, finalizando numa formulação em concordância com o objetivo de deposição. [57]

B Anexo

B.1 Introdução à Estatística Correlacional - Pearson e Spearman

Além da estatística elementar utilizada, modelos de correlação como Pearson e Spearman permitem apoiar decisões qualitativas de forma quantitativa. A correlação de Pearson (r) é utilizada como indicador de força e direção associada a duas variáveis contínuas linearmente relacionadas. O seu coeficiente, toma valores entre -1, sendo uma relação linear perfeitamente negativa, até +1, sendo uma relação linear perfeitamente positiva. O valor nulo indica uma não-relação entre as duas variáveis. Contudo, o método de correlação assume quatro premissas: ambas as variáveis devem incidir num intervalo contínuo avaliado; ambas as variáveis necessitam de estabelecer uma relação linear; não devem existir *outliers* significativos; ambas as variáveis devem se aproximar à distribuição normal.

Já o modelo de Spearman (ρ), ou de correlação ranqueada, apesar de medir igualmente variáveis contínuas lineares e resultar em conclusões idênticas, não assume normalidade, apenas variáveis finitas nas variância e covariâncias, contrariamente a Pearson que assume bivariáveis normalmente distribuídas. Spearman apresenta maior utilidade em dados ordinais de variáveis categóricas com distâncias entre categorias desconhecidas e robusto a *outliers*, sendo que a sua utilização limita-se a intervalos de relações monotónicas entre variáveis. Apesar de não assumir normalidade, é apenas uma medida exaustiva de associação se a junção de distribuição for multivariável normal. Em casos particulares como ensaios laboratoriais tal que o número de amostragens é reduzido, a análise qualitativa apresenta maior valor pois a correlação resultante pode justificar erradamente comportamentos esperados.

Verbalmente a força de correlação absoluta pode descrever-se segundo os seguintes termos:

- 0,00 - 0,19 → "muito fraca"
- 0,20 - 0,39 → "fraca"
- 0,40 - 0,59 → "moderada"
- 0,60 - 0,79 → "forte"
- 0,80 - 1,00 → "muito forte"

Por exemplo, um valor de correlação de $r = 0,42$, seria considerado como uma correlação moderadamente positiva.

C Anexo

C.1 Introdução ao Microsoft Power BI Desktop - Aplicabilidade e Reconhecimento

O Power BI é um serviço da Microsoft direcionado, principalmente, a análises de negócios. Visa promover de forma interativa visualizações e capacidades de inteligência empresarial (BI, do inglês *Business Intelligence*) através de uma interface simples o suficiente para aplicabilidade do utilizador final. Disponibiliza no seu ecossistema, uma panóplia de componentes chave, de destacar, o Power BI Services como provedor de sistema nuvem e o Power BI Desktop, capaz de apoiar o sistema de nuvem ou local através, por exemplo de formato Excel, SharePoint, SQL Azure e fornecer análises avançadas com familiaridade do tradicional Office através de uma linguagem familiar como o DAX. De utilidade realçada em ambiente de exploração de dados, deteção de padrões e previsões futuras fundamentadas nas capacidades inovadores de inteligência artificial, pioneiras no Azure, aplicadas a um ambiente industrial contínuo.

Pelo 13^o ano consecutivo, a ferramenta lidera o quadrante mágico, da empresa de consultoria Gartner, na área de plataformas direcionadas a *Analytics e Business Intelligence*. De acordo com a seguinte Figura 102, A ferramenta Microsoft posiciona-se no topo da concorrência quando avaliada a sua completude de visão, bem como sua capacidade de execução.



Figura 102: Quadrante mágico de Gartner aplicado a plataformas de *Analytics e Business Intelligence*.