

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 555 140**

51 Int. Cl.:

H05K 3/42 (2006.01)

C25D 7/12 (2006.01)

C25D 5/34 (2006.01)

H01L 21/288 (2006.01)

C25D 3/38 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.05.2012 E 12719380 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.10.2015 EP 2723921**

54 Título: **Método para metalizar con cobre**

30 Prioridad:

22.06.2011 EP 11171055

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

29.12.2015

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)

Erasmusstrasse 20

10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

ROHDE, DIRK;

ROELFS, BERND y

HIGUCHI, JUN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 555 140 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para metalizar con cobre

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere al campo de la electrodeposición en placa de cobre en sustratos. En particular a composiciones de baño de metalizado de cobre ácidas acuosas, composiciones de pre-tratamiento para el metalizado con cobre y sus aplicaciones.

10

Antecedentes de la invención

Las composiciones de pre-tratamiento para el metalizado con cobre y los baños para metalizar ácidos acuosos para la deposición electrolítica de cobre se usan para la fabricación de placas de circuito impreso y sustratos IC donde estructuras delgadas como zanjas, orificios a través (TH), microvías ciegas (BMV) y rugosidades de soporte necesitan rellenarse o construirse con cobre. Otra aplicación de tal deposición electrolítica de cobre es el relleno de estructuras ahuecadas tal como vías de silicio a través (TSV) o capas de redistribución de forma (RDL) y rugosidades de soporte y en sustratos semiconductores.

15

20

Los aditivos niveladores orgánicos presentes en una composición de pre-tratamiento y/o en un baño de metalizado de cobre ácido se adsorben en la superficie del sustrato e influyen en la deposición del cobre en los mismos.

25

La solicitud de patente EP 1 249 861 A2 desvela una composición de pre-tratamiento para la deposición de cobre sobre sustratos semiconductores. La composición de pre-tratamiento comprende un aditivo de sulfuro inorgánico o disulfuro y opcionalmente un aditivo nivelador tal como tintes de azo fenazina.

30

La solicitud de patente JP 2001-152387 A desvela un proceso para cubrir en placa en el que el sustrato se (i) sumerge en una composición que contiene un aditivo que se selecciona del grupo de iones cloruro, tensioactivos y compuestos orgánicos que contienen nitrógeno, (ii) se enjuaga y (iii) se deposita cobre desde un baño de metalizado que está libre de tensioactivos.

35

El documento de patente US 2.758.076 desvela un baño de metalizado de cobre ácido que comprende 5-amino-2-mercaptobenzimidazol. Las deposiciones de cobre derivadas de un baño de metalizado tal son muy brillantes, de grano fino, suaves y bien niveladas.

40

La solicitud de patente EP 1 069 211 A2 desvela un baño de metalizado de cobre ácido que comprende un aditivo nivelador molecular bajo seleccionado de moléculas heterocíclicas de cinco miembros que contienen N y de seis miembros que contienen N tales como 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol y 4-amino-5-(4'-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol.

45

Sin embargo tales aditivos niveladores en una composición de pretratamiento y/o en baños de metalizado de cobre ácidos no son adecuados para cumplir los requisitos actuales y futuros en la fabricación de placas de circuito impreso avanzadas, sustratos IC y metalización de sustratos semiconductores. Las BMV en placas de circuito impreso y los sustratos IC necesitan rellenarse con cobre completamente y no solo de manera conforme. Los requisitos típicos para el relleno de BMV son por ejemplo: obtener una BMV completamente rellena mientras que no se depositen más de 10 a 15 μm de cobre sobre las áreas de sustrato planares vecinales y al mismo tiempo crear un hoyito en la superficie externa de la BMV rellena de no más de 0 a 5 μm .

50

En la metalización de obleas semiconductoras, el relleno de TSV debe dar lugar a un relleno con cobre completo y libre de huecos mientras que se cree no más de 1/5 de diámetro de vía de cobre sobremetalizado en las áreas planares vecinales.

55

Durante el uso de un baño de metalizado de cobre ácido los aditivos niveladores tienden a formar productos de descomposición que reducen el tiempo de vida de tales baños de metalizado.

60

Además, la inclusión de aditivos niveladores o de productos de descomposición de los mismos en el depósito de cobre durante la deposición de cobre tiene un impacto negativo en las propiedades mecánicas tal como la ductilidad del cobre depositado.

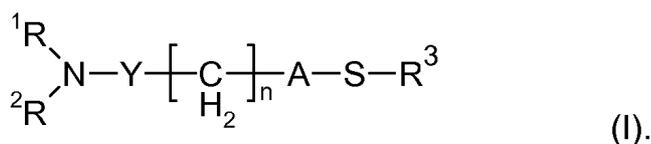
La utilización de aditivos niveladores en las composiciones de pre-tratamiento todavía no soluciona tales problemas. Especialmente las propiedades del nivelado y del relleno de TSV de tales aditivos niveladores usados en composiciones de pre-tratamiento no son suficientes para cumplir los requisitos del estado de la técnica de fabricación de placas de circuito impreso, sustratos IC y metalización semiconductoras.

Objetivo de la presente invención

De esta manera, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de pre-tratamiento y/o un baño de metalizado ácido de cobre acuoso para la deposición electrofítica de cobre que cumple los requisitos de las aplicaciones anteriormente mencionadas en el campo de las placas de circuito impreso y la fabricación de sustrato IC así como metalización de sustratos semiconductores tales como relleno de TSV, deposición de capas de redistribución o rugosidades de soporte.

Sumario de la invención

Este objetivo se consigue por un método para metalizar con cobre en un baño de metalizado en el que el sustrato se pone en contacto con un aditivo nivelador antes de y/o durante el metalizado con cobre y en el que el aditivo nivelador se selecciona de moléculas de acuerdo con la fórmula (I):



Y es $-(\text{CH}_2)-$ y n varía de 1 a 3.

R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C_1 a C_4 , lineal y ramificado. Preferentemente R^1 y R^2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo. Más preferentemente R^1 y R^2 son lo mismo y se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo.

R^3 se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1 a C_4 , lineal y ramificado, litio, sodio, potasio y amonio.

El resto heterocíclico A se selecciona de triazol no sustituido y tetrazol no sustituido.

Los aditivos niveladores orgánicos de acuerdo con la fórmula (I) presentes en la composición de pre-tratamiento acuosa y/o en el baño de metalizado de cobre ácido sobre la superficie de sustrato e influyen la deposición de cobre en el mismo

Breve descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra un micrográfico óptico de un BMV relleno obtenido del Ejemplo 1 (comparativo).

La Figura 2 muestra un micrográfico óptico de un BMV relleno obtenido del Ejemplo 2 (presente invención).

La Figura 3 muestra un micrográfico óptico de un TSV relleno de cobre obtenido del Ejemplo 7 (comparativo).

La Figura 4 muestra un micrográfico óptico de un TSV relleno de cobre obtenido del Ejemplo 8 (comparativo).

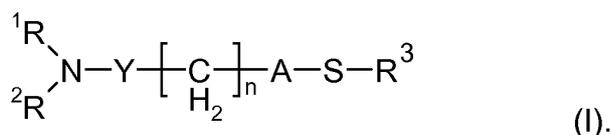
La Figura 5 muestra un micrográfico óptico de un TSV relleno de cobre obtenido del Ejemplo 9 (presente invención).

La Figura 6 muestra un micrográfico óptico de un TSV relleno de cobre obtenido del Ejemplo 10 (comparativo).

La Figura 7 muestra un micrográfico óptico de un BMV relleno de cobre obtenido del Ejemplo 11 (presente invención).

Descripción detallada de la invención

Los aditivos niveladores de acuerdo con la presente invención se seleccionan a partir de moléculas de acuerdo con la fórmula (I):



Y es $-(\text{CH}_2)-$, n varía de 1 a 3 y A es un resto heterocíclico no sustituido.

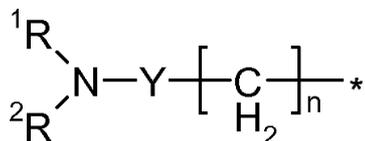
R^1 y R^2 se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C_1 a C_4 , lineal y ramificado. Preferentemente R^1 y R^2 se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo. Más preferentemente R^1 y R^2 son lo mismo y

se seleccionan del grupo que consiste en hidrógeno, metilo y etilo.

R³ se selecciona de hidrógeno, alquilo C₁ a C₄, lineal y ramificado, litio, sodio, potasio y amonio.

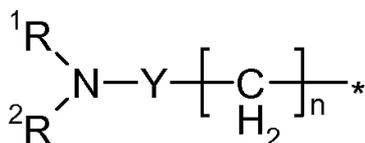
El resto heterocíclico A se selecciona de triazol no sustituido y tetrazol no sustituido.

5 El término "no sustituido" se define en el presente documento como que no tiene más sustituyentes y no distintos de hidrógeno, un resto



10 y un resto -SR³ unido al resto A heterocíclico.

Los restos -SR³ y



15 pueden unirse independientemente bien a un átomo de carbono o bien a un átomo de nitrógeno del resto A heterocíclico.

20 Más preferentemente el resto -SR³ se une a un átomo de carbono del resto heterocíclico A.

En una realización de la presente invención el sustrato se pone en contacto con una composición de pre-tratamiento acuosa que comprende el aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I).

25 La concentración del al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) en la composición de pre-tratamiento acuosa varía de 0,001 mg/l a 100 mg/l, más preferentemente de 0,005 mg/l a aproximadamente 10 mg/l y más preferentemente de 0,01 mg/l a 1 mg/l.

30 La composición de pre-tratamiento acuosa comprende adicionalmente al menos un ácido. La composición de pre-tratamiento acuosa tiene un valor de pH de ≤ 2, más preferentemente de ≤ 1.

35 La al menos una fuente de ácido se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y ácido metansulfónico y se añade en una concentración de 20 g/l a 400 g/l, más preferentemente de 50 g/l a 300 g/l.

40 La composición de pre-tratamiento acuosa contiene preferentemente al menos un aditivo acelerador-abrillantador. El al menos un aditivo acelerador-abrillantador se selecciona del grupo que comprende compuestos orgánicos tiol-, sulfuro-, disulfuro- y polisulfuro-. Los aditivos aceleradores-abrillantadores preferidos se seleccionan del grupo que comprende ácido 3-(benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditiodipropilsulfónico, bis-(p-sulfofenil)-disulfuro, bis-(ω-sulfobutil)-disulfuro, bis-(ω-sulfohidroxipropil)-disulfuro, bis-(ω-sulfopropil)-disulfuro, bis-(ω-sulfopropil)-sulfuro, metil-(ω-sulfopropil)-disulfuro, metil-(ω-sulfopropil)-trisulfuro, éster de ácido S-(ω-sulfopropil)-O-etil-ditiocarbónico, ácido tioglicólico, éster de ácido tiofosfórico-O-etil-bis-(ω-sulfopropilo), éster de ácido tiofosfórico-tris-(ω-sulfopropilo) y sus sales correspondientes. La concentración de todos los aditivos aceleradores-abrillantadores presentes en la composición de pre-tratamiento acuosa varía de 0,01 mg/l a 100 mg/l, más preferentemente de 0,05 mg/l a 10 mg/l.

45 Opcionalmente, la composición de pre-tratamiento acuosa contiene además del al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) al menos un aditivo nivelador adicional seleccionado del grupo que comprende compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tales como polietilenimina, polietilenimina alcoxilada, caprolactamos alcoxilados y polímeros de los mismos, dietilentriamina y hexametilentetramina, tintes orgánicos tales como Verde Jano B, Marrón Bismarck y Violeta Ácido 7, aminoácidos que contiene azufre tales como cisteína, sales de fenazinio y derivados de los mismos. El aditivo nivelador adicional opcional preferido se selecciona de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Dichos compuestos aditivos niveladores opcionales se añaden a la composición de pre-tratamiento acuosa en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l.

55 La composición de pre-tratamiento acuosa puede contener adicionalmente al menos un aditivo vehículo-supresor. El al menos un aditivo vehículo-supresor opcional es normalmente un compuesto de polialquilenglicol y se selecciona

- del grupo que comprende alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicoéster de ácido esteárico, naftoles alcoxlados, poliglicoéster de ácido oleico, poliglicoéter de alcohol estearílico, nonilfenolpoliglicoéter, octanolpolialquilenglicoéter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoéter), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol), poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol). La concentración de dichos aditivos vehículos-supresores opcionales en la composición de pre-tratamiento acuoso varía de 0,005 g/l a 20 g/l, más preferentemente de 0,01 g/l a 5 g/l.
- La composición de pre-tratamiento acuoso puede contener al menos una fuente de iones halogenuro, preferentemente iones cloruro en una cantidad de 20 mg/l a 200 mg/l, más preferentemente de 30 mg/l a 60 mg/l.
- La composición de pre-tratamiento acuoso puede contener al menos un agente humectante que puede ser un tensioactivo catiónico, aniónico o no iónico. Se prefieren los tensioactivos no iónicos. Los agentes humectantes aplicables y su concentración se conocen de la técnica anterior.
- El sustrato se pone en contacto con la composición de pre-tratamiento acuosa de 1 min a 25 min, más preferentemente de 3 min a 15 min. Durante el contacto la temperatura de la composición de pre-tratamiento acuosa se mantiene en un intervalo de 15 °C a 80 °C, más preferentemente de 20 °C a 60 °C.
- El sustrato puede ponerse en contacto con la composición de pre-tratamiento acuosa por ejemplo por pulverización o inmersión. Los métodos descritos en el presente documento pueden realizarse por una técnica de tanque de inmersión convencional (procesamiento vertical) o en una máquina sobre una cinta transportadora (procesamiento horizontal). Para sustratos semiconductores el pre-tratamiento del sustrato a metalizarse puede realizarse al vacío.
- Después, el sustrato se enjuaga con agua y se pone en contacto con un baño de metalizado de cobre ácido acuoso. El tipo de baño de metalizado de cobre ácido no se restringe a ciertos tipos de baños de metalizado de cobre ácidos. Se aplica una corriente eléctrica al sustrato para el fin de metalizar.
- Preferentemente, el baño de metalizado de cobre ácido acuoso no contiene un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I). Los parámetros de los baños de metalizado de cobre se conocen en la técnica y pueden aplicarse y adaptarse al proceso de acuerdo con la presente invención por un experto en la materia.
- En otra realización de la presente invención el sustrato se pone en contacto con una composición de baño de metalizado de cobre ácido acuoso que comprende un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I).
- La concentración del al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) en el baño de metalizado de cobre ácido acuoso varía de 0,001 mg/l a 100 mg/l, más preferentemente de 0,005 mg/l a aproximadamente 10 mg/l y más preferentemente de 0,01 mg/l a 1 mg/l.
- La composición del baño de metalizado de cobre ácido acuoso tiene un valor de pH de ≤ 2 , más preferentemente de ≤ 1 .
- El baño de metalizado de cobre ácido acuoso contiene adicionalmente al menos una fuente de iones cobre que se selecciona preferentemente del grupo que comprende sulfato de cobre y sulfonatos de alquilo de cobre tales como sulfonato de metano de cobre. La concentración de iones cobre normalmente varía de 15 g/l a 75 g/l.
- El baño de metalizado de cobre ácido acuoso contiene al menos una fuente de ácido que se selecciona preferentemente del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y ácido metansulfónico y se añade normalmente en una concentración de 20 g/l a 400 g/l, más preferentemente de 50 g/l a 300 g/l.
- Opcionalmente, el baño de metalizado de cobre ácido acuoso contiene además del al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) al menos un aditivo nivelador adicional seleccionado del grupo que comprende compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tales como polietilenimina, polietilenimina alcoxlada, caprolactamos alcoxlados y polímeros de los mismos, dietilentriamina y hexametilentetramina, tintes orgánicos tales como Verde Jano B, Marrón Bismarck y Violeta Ácido 7, aminoácidos que contiene azufre tales como cisteína, sales de fenazinio y derivados de los mismos. El aditivo nivelador adicional opcional preferido se selecciona de compuestos orgánicos que contienen nitrógeno. Dichos compuestos aditivos niveladores opcionales se añaden al baño de metalizado de cobre ácido acuoso en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l.
- El baño de metalizado de cobre ácido acuoso puede contener adicionalmente al menos un aditivo acelerador-abrillantador que se selecciona del grupo que comprende compuestos orgánicos tiol-, sulfuro-, disulfuro- y polisulfuro-. Los aditivos aceleradores-abrillantadores preferidos se seleccionan del grupo que comprende ácido 3-(benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditidipropilsulfónico, bis-(p-sulfofenil)-disulfuro, bis-(ω -sulfobutil)-disulfuro, bis-(ω -sulfohidroxipropil)-disulfuro, bis-(ω -sulfopropil)-disulfuro, bis-(ω -sulfopropil)-sulfuro, metil-(ω -sulfopropil)-disulfuro, metil-(ω -sulfopropil)-trisulfuro, éster de ácido S-(ω -sulfopropil)-O-etil-ditiocarbónico, ácido tioglicólico, éster de ácido tiofosfórico-O-etil-bis-(ω -sulfopropilo), éster de ácido tiofosfórico-tris-(ω -sulfopropilo) y sus sales correspondientes. La concentración de todos los aditivos aceleradores-

abrillantadores presentes en la composición de pre-tratamiento acuosa varía de 0,01 mg/l a 100 mg/l, más preferentemente de 0,05 mg/l a 10 mg/l.

5 El baño de metalizado de cobre ácido acuoso contiene al menos un aditivo vehículo-supresor que es normalmente un compuesto de polialquilenglicol y se selecciona del grupo que comprende alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicoléter de ácido esteárico, naftoles alcoxilados, poliglicoléter de ácido oleico, poliglicoléter de alcohol estearílico, nonilfenolpoliglicoléter, octanolpolialquilenglicoléter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoléter), poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol), poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol). La concentración de dichos aditivos vehículos-supresores varía de 0,005 g/l a 20 g/l, más preferentemente de 0,01 g/l a 5 g/l.

El baño de metalizado de cobre ácido acuoso contiene adicionalmente al menos una fuente de iones halogenuro, preferentemente iones cloruro en una cantidad de 20 mg/l a 200 mg/l, más preferentemente de 30 mg/l a 60 mg/l.

15 El baño de metalizado de cobre ácido acuoso funciona en el método de acuerdo con la presente invención a in intervalo de temperaturas de 15 °C a 50 °C, más preferentemente en un intervalo de 25 °C a 40 °C aplicando una corriente eléctrica al sustrato. Se aplica un intervalo de densidad de corriente catódica de 0,01 A/dm² a 12 A/dm², más preferentemente de 0,1 A/dm² a 7 A/dm².

20 Todavía en otra realización de la presente invención el sustrato a recubrirse con cobre del baño de metalizado de cobre acuoso se sumerge en una composición de pre-tratamiento acuosa antes de la inmersión en el baño de metalizado de cobre ácido. Dicha composición de pre-tratamiento comprende al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) y en la que dicha composición de pre-tratamiento no contiene iones cobre. Opcionalmente, el sustrato se enjuaga con agua después de sumergirlo en dicha composición de pre-tratamiento acuosa.

Ejemplos

30 La invención ahora se ilustrará por referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Un relleno de BMV suficiente con cobre significa que el depósito de cobre no tiene o casi no tiene los denominados hoyuelos (depresión de la superficie de cobre en el punto de la BMV). Por lo tanto, la superficie de cobre de una BMV suficientemente rellena es lo más uniforme posible.

35 Un relleno de BMV insuficiente se caracteriza por una estructura cóncava del depósito de cobre, es decir, por un hoyuelo. Los huecos en una vía rellena de cobre también son insuficientes.

Métodos (Ejemplos 1 a 6):

40 Equipo: Célula Gamell con 1,8 l de volumen, agitación del baño con una bomba, sin inyección de aire, ánodos de cobre soluble.

45 Se usó una solución madre de baño de cobre que comprende 45 g/l de iones Cu²⁺ (añadido como sulfato de cobre), 150 g/l de ácido sulfúrico, 50 mg/l de iones Cl⁻, 10 mg/l de iones Fe²⁺, 300 mg/l de polietilenglicol como aditivo vehículo-supresor y 0,5 mg/l de bis-(sodio-sulfopropil)-disulfuro (SPS) como un aditivo acelerador-abrillantador. Los aditivos niveladores se añadieron a dicha solución madre.

50 Parámetros para metalizar con cobre: corriente de célula de 2 A, tiempo de metalizado de 67 min, aproximadamente 18-20 μm de grosor de la capa de cobre en áreas de las placas de ensayo usadas para investigación adicional, 90 min de metalizado de sustrato artificial a 2 A antes de todos los experimentos.

El diseño de la placa de ensayo usada a lo largo de los ejemplos 1 a 6 comprende microvías ciegas y estructuras en zanja con dimensiones de por ejemplo 100 x 80 μm, 120 x 80 μm, 150 x 80 μm, 150 x 60 μm.

Ejemplo 1 (comparativo)

55 Se añadió 3-amino-5-mercapto-1,2,4-triazol en una concentración de 0,3 mg/l al baño de metalizado ácido acuoso como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador no son suficientes (Figura 1).

Ejemplo 2 (comparativo)

65 Se añadió 5-fenil-1H-1,2,4-triazol-3-tiol (documento EP 1 069211 A2) en una concentración de 0,3 mg/l como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador son insuficientes.

Ejemplo 3 (comparativo)

5 Se añadió 4-amino-5-(4'-piridil)-4H-1,2,4-triazol-3-tiol (documento EP 1 069 211 A2) en una concentración de 0,3 mg/l como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador son insuficientes.

Ejemplo 4 (presente invención)

10 Se añadió 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol en una concentración de 0,3 mg/l al baño de metalizado como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador son suficientes (Figura 2).

Ejemplo 5 (presente invención)

15 Se añadió 1-[2-(dimetilamino)etil]-triazol-5-tiol en una concentración de 0,3 mg/l al baño de metalizado como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador son suficientes.

Ejemplo 6 (comparativo)

20 Se añadió 1-[2-(dimetilamino)etil]-diazol-5-tiol en una concentración de 0,3 mg/l al baño de metalizado como el aditivo nivelador. Una sección transversal de una BMV después del metalizado de cobre se estudió con un microscopio óptico. Las propiedades de relleno de BMV de dicho aditivo nivelador son suficientes.

Métodos y flujo de procesos

25 Los sustratos de silicio que tienen estructuras TSV con dimensiones de 20 × 100 μm se sumergieron primero en agua DI, después se sumergieron en composiciones de pre-tratamiento acuosas de acuerdo con los ejemplos 7 a 10 durante 10 minutos, se enjuagaron con agua DI y después se sometieron a metalizado de cobre electrolítico.

30 Se usó un baño de metalizado de cobre que comprende sulfato de cobre, ácido sulfúrico, un aditivo acelerador-abrillantador, un aditivo nivelador que no es una molécula de acuerdo con la fórmula (I), un aditivo vehículo-supresor e iones cloruro para el metalizado de cobre electrolítico en la etapa (iii). Los parámetros de metalizado fueron 120 min a 0,1 A/dm² seguido de 60 min a 0,2 A/dm².

35 Equipo de metalizado: herramienta de metalizado de Nexx

Ejemplo 7 (comparativo)

40 El sustrato de silicio se sumergió en una composición de pre-tratamiento acuosa que consistía en 4 mg/l de bis-(ω-sulfopropil)-disulfuro como aditivo acelerador-abrillantador y sin aditivo nivelador durante 10 minutos antes del metalizado de cobre. La micrografía de una TSV en sección transversal después del metalizado de cobre muestra grandes huecos (Figura 3).

Ejemplo 8 (comparativo)

45 El sustrato de silicio se sumergió en una composición de pre-tratamiento acuosa que consistía en 50 mg/l de un aditivo nivelador que no es una molécula de acuerdo con la fórmula (I) y 4 mg/l de bis-(ω-sulfopropil)-disulfuro como aditivo acelerador-abrillantador durante 10 minutos, se enjuagó con agua y después se sometió a metalizado de cobre. La micrografía de una TSV en sección transversal después del metalizado de cobre muestra un hoyuelo. Por lo tanto, el relleno de la vía es insuficiente (Figura 4).

Ejemplo 9 (presente invención)

55 El sustrato de silicio se sumergió en una composición de pre-tratamiento que comprendía 50 mg/l de 1-[2-(dimetilamino)etil]-1H-tetrazol-5-tiol como aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) y 4 mg/l de bis-(ω-sulfopropil)-disulfuro como aditivo acelerador-abrillantador durante 10 minutos, se enjuagó con agua y después se sometió a metalizado de cobre. La micrografía de una TSV en sección transversal después del metalizado de cobre está libre de huecos y el relleno de la vía es suficiente (Figura 5).

Ejemplo 10 (comparativo)

60 El sustrato de silicio se sumergió en una composición de pre-tratamiento acuosa que consistía en 50 mg/l de 1-[2-(dimetilamino)etil]-diazol-5-tiol como aditivo nivelador y 4 mg/l de bis-(ω-sulfopropil)-disulfuro como aditivo acelerador-abrillantador durante 10 minutos, se enjuagó con agua y después se sometió a metalizado de cobre. La

65

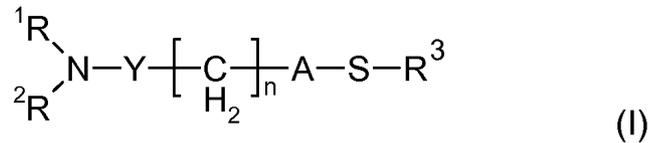
micrografía de una TSV en sección transversal después del metalizado de cobre está libre de huecos y el relleno de la vía es suficiente (Figura 6).

Ejemplo 11 (presente invención)

5 Un sustrato que comprende microvías ciegas (diámetro: 85 μm , profundidad: 50 μm) recubierto con una capa de cobre no electrolítico se sumergió en una composición de pre-tratamiento acuosa que consistía en 50 mg/l de 1-[2-(dimetilamino)etil]-tetrazol-5-tiol como aditivo nivelador, 4 mg/l de bis-(ω -sulfopropil)-disulfuro como aditivo
10 acelerador-abrillantador y ácido sulfúrico durante 10 minutos, se enjuagó con agua y después se sometió a metalizado de cobre usando la misma composición de baño de metalizado de cobre como se describe para los Ejemplos 7 a 10. La densidad de la corriente aplicada fue 1,0 A/dm². La micrografía de una BMV en sección transversal después del metalizado de cobre está libre de huecos, muestra un hoyuelo de 3,4 μm y un grosor de la capa de cobre en la parte de arriba de la superficie del sustrato de 7,1 μm (Figura 7). Por lo tanto, se logran los
15 requisitos para un relleno de BMV suficiente.

REIVINDICACIONES

5 1. Método para el metalizado de cobre en un baño de metalizado en el que el sustrato se pone en contacto con un aditivo nivelador antes de y/o durante el metalizado de cobre y en el que el aditivo nivelador se selecciona de moléculas de acuerdo con la fórmula (I)



10 en el que Y es $-(\text{CH}_2)-$;
n varía de 1 a 3;

R¹ y R² se seleccionan independientemente de hidrógeno y alquilo C₁ a C₄, lineal y ramificado,
R³ se selecciona de hidrógeno, alquilo C₁ a C₄, lineal y ramificado, litio, sodio, potasio y amonio;
A es un resto heterocíclico seleccionado de triazol no sustituido y tetrazol no sustituido.

15 2. Método para el metalizado de cobre de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de

(A) poner en contacto el sustrato con un baño de metalizado de cobre ácido acuoso que comprende

20 (i) al menos una fuente de iones cobre,
(ii) al menos un ácido y
(iii) al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I)
y

25 (B) aplicar una corriente eléctrica al sustrato.

3. Método para el metalizado de cobre de acuerdo con la reivindicación 1 que comprende las etapas de

(A1) poner en contacto el sustrato con una composición de pre-tratamiento acuosa que comprende

30 (i) al menos un ácido y
(ii) al menos un aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I),

(A2) poner en contacto el sustrato con un baño de metalizado de cobre ácido acuoso y
(B) aplicar una corriente eléctrica al sustrato.

35 4. Método para el metalizado de cobre de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones donde n varía de 1 a 3.

40 5. Método para el metalizado de cobre de acuerdo con cualquiera de las anteriores reivindicaciones, donde la concentración del aditivo nivelador de acuerdo con la fórmula (I) varía de 0,001 a 100 mg/l.

6. Método para el metalizado de cobre de acuerdo con las reivindicaciones 2 a 5 en el que el al menos un ácido se selecciona del grupo que comprende ácido sulfúrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y ácido metansulfónico.

45

Fig. 1

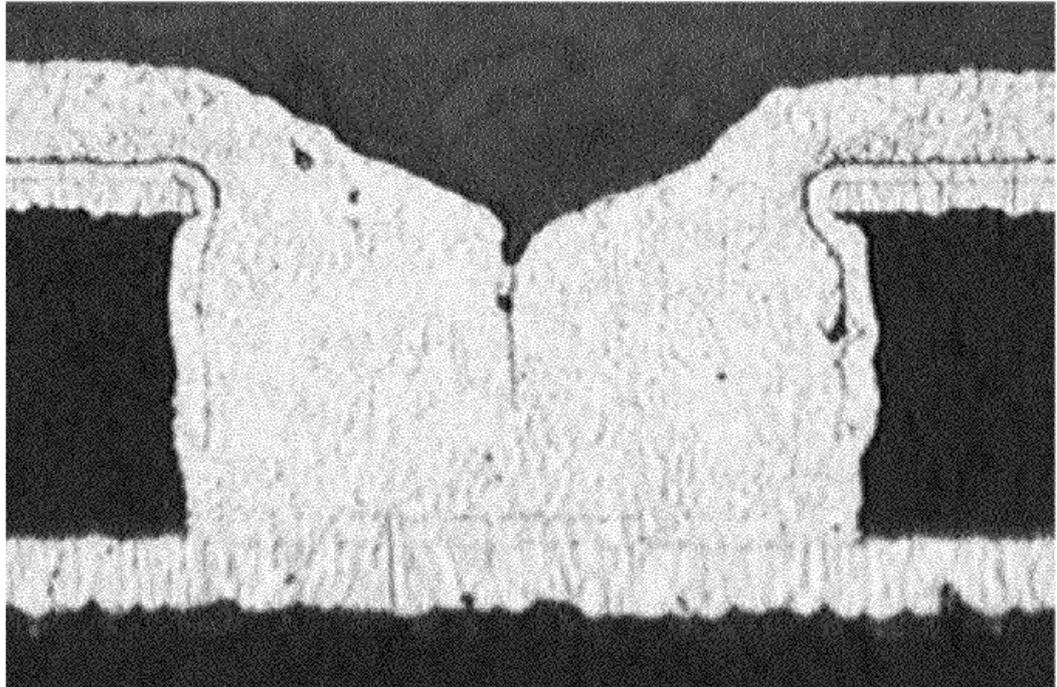


Fig. 2

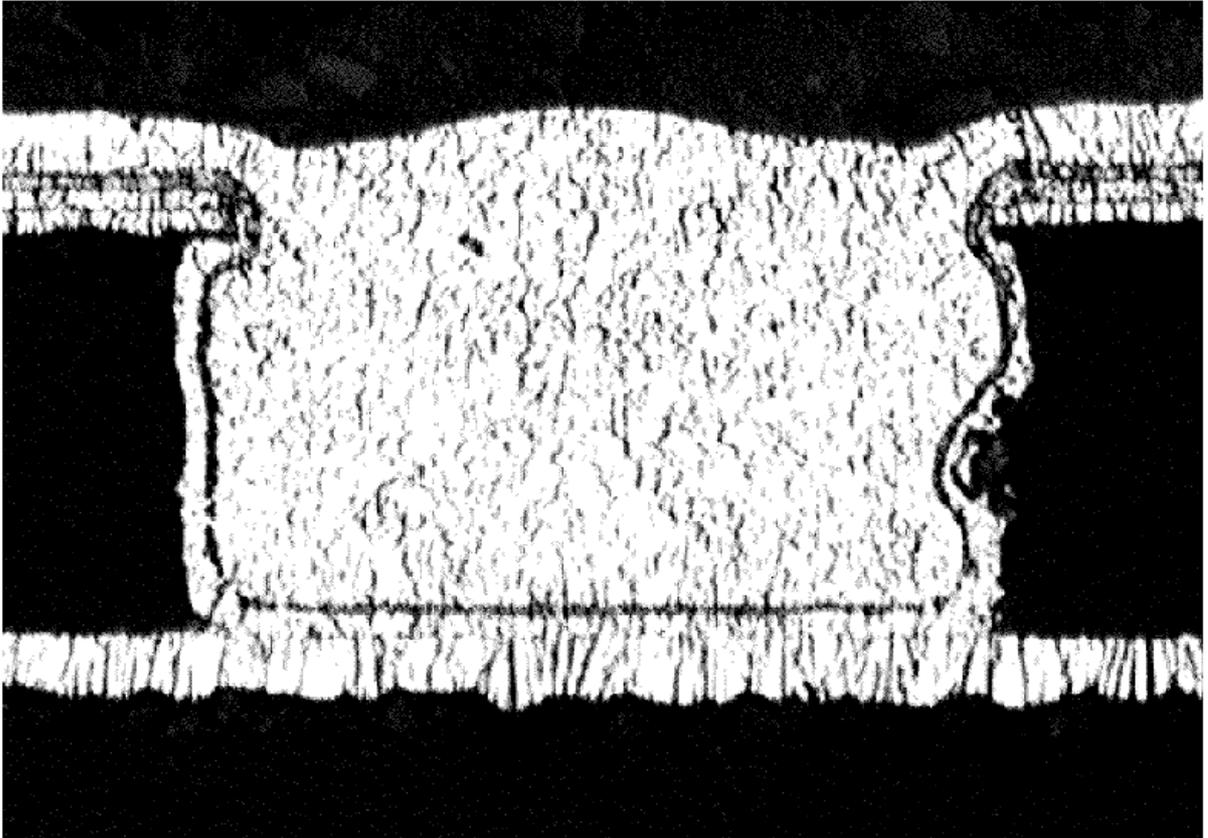


Fig. 3



Fig. 4

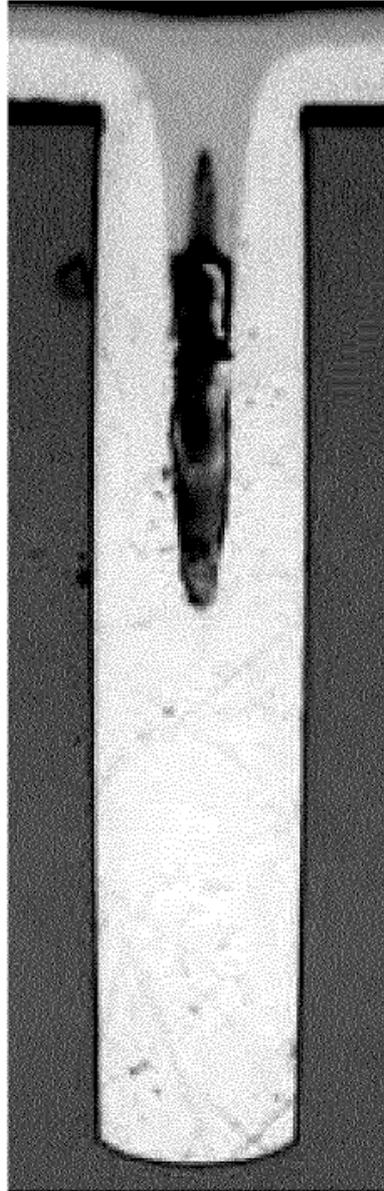


Fig. 5

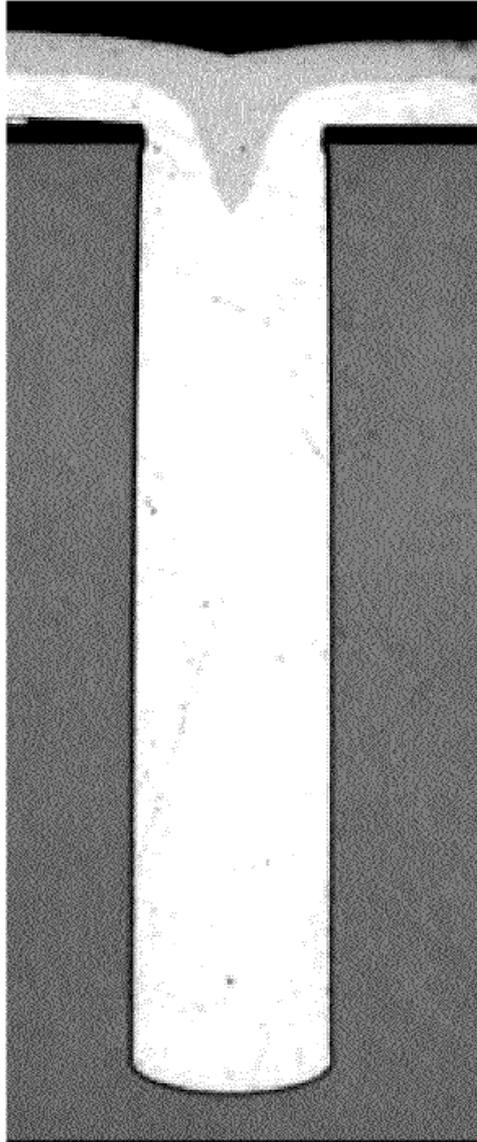


Fig. 6

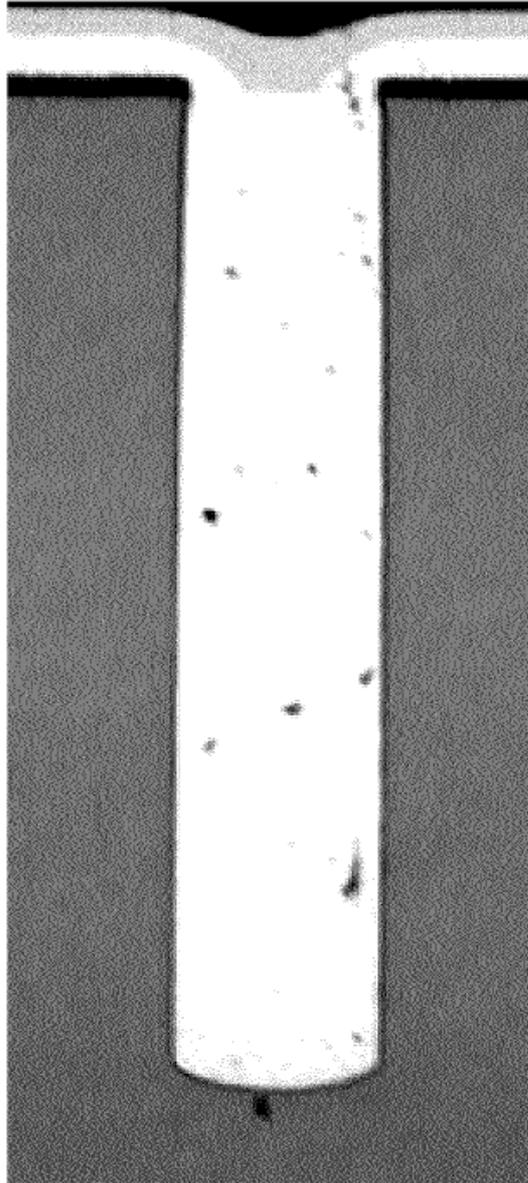


Fig. 7

