

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 639 300**

51 Int. Cl.:

C23C 18/34 (2006.01)

C23C 18/36 (2006.01)

C23C 18/40 (2006.01)

C23C 18/48 (2006.01)

C23C 18/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.12.2014** **E 14198380 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017** **EP 3034650**

54 Título: **Composiciones de baño de chapado para el chapado no electrolítico de metales y aleaciones metálicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.10.2017

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

BRUNNER, HEIKO;
KOHLMANN, LARS;
KARASAHIN, SENGÜL;
DAMMASCH, MATTHIAS;
PAPE, SIMON y
LUCKS, SANDRA

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 639 300 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

Composiciones de baño de chapado para el chapado no electrolítico de metales y aleaciones metálicas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a aditivos usados apropiadamente en baños de chapado no electrolítico de metales, usando los baños de chapado no electrolítico dichos aditivos para el chapado no electrolítico de metales tales como cobre, níquel y cobalto así como aleaciones metálicas tales como aleaciones de níquel-fósforo y de cobalto-wolframio-fósforo.

Antecedentes de la invención

10 La deposición de metales sobre superficies tiene una larga tradición en la técnica. Esta deposición se puede conseguir por medio de chapado electrolítico o no electrolítico de metales. Aunque estas técnicas de chapado se han usado durante muchas décadas hay todavía muchos retos técnicos sin resolver. Uno de tales retos sin resolver es la deposición de metales dentro de pequeñas cavidades sin producir demasiado sobrechapado.

15 La deposición de metales o aleaciones metálicas en cavidades tales como vías y surcos en la fabricación de placas de circuito impreso, substratos de IC y semiconductores se logra principalmente usando el denominado proceso de doble damasquinado. Los surcos y vías se graban en el dieléctrico antes de la deposición de capas de barrera, típicamente nitruros de titanio o tántalo, seguido del relleno electrolítico de cobre de las cavidades y la subsiguiente planarización químico-mecánica (CMP). Sin embargo, al disminuir el tamaño de tales surcos y vías, las altas velocidades de chapado dan como resultado demasiado sobrechapado del metal depositado que a continuación tiene que ser retirado mediante una costosa etapa de CMP y/o ataque químico. Esto aumenta el número de etapas del procedimiento y los residuos producidos en el procedimiento global, siendo ambos altamente indeseables. Además, los depósitos electrolíticos de cobre a menudo contienen huecos que aumentan la resistividad de las interconexiones.

25 Una alternativa a la deposición electrolítica de metales es su chapado no electrolítico. El chapado no electrolítico es la deposición autocatalítica controlada de una película continua de metal sin la ayuda de un suministro externo de electrones. Las superficies no metálicas se pueden pretratar para hacerlas receptoras o catalíticas para la deposición. Todo o porciones seleccionadas de una superficie se pueden pretratar apropiadamente. Los componentes principales de los baños no electrolíticos de metal son la sal metálica, un agente complejante, un agente reductor y, como ingredientes opcionales, un compuesto alcalino, y aditivos, como por ejemplo, agentes estabilizantes. Se usan agentes complejantes (también llamados agentes quelantes en la técnica) para quelar el metal que se está depositando y prevenir que el metal se precipite en la disolución (es decir, en forma del hidróxido y similares). La quelación del metal hace que el metal esté disponible para el agente reductor que convierte los iones metálicos a la forma metálica. Una forma adicional de deposición de metales es el chapado por inmersión. El chapado por inmersión es otra deposición de metal sin la ayuda de un suministro externo de electrones y sin agente reductor químico. El mecanismo se basa en la sustitución de metales de un substrato subyacente por iones metálicos presentes en la disolución de chapado por inmersión. En el contexto de la presente invención, el chapado no electrolítico se debe entender como deposición autocatalítica con la ayuda de un agente reductor químico (denominado aquí "agente reductor").

40 Con el fin de ajustar las propiedades del baño de chapado no electrolítico y del depósito de metal o aleación metálica que se formará cuando se usa tal baño de chapado no electrolítico, se añaden aditivos al baño de chapado no electrolítico para mejorar las propiedades tanto del baño de chapado no electrolítico como del depósito de metal o aleación metálica formado.

Se conocen β -aminoácidos o amidas derivadas de los mismos como agentes estabilizantes para baños de chapado no electrolítico del documento WO 2011/003116. Sin embargo, tales β -aminoácidos no alteran la velocidad de chapado (véase el Ejemplo de Aplicación 1).

45 El documento US 7.220.296 B1 describe un procedimiento para la deposición no electrolítica de cobre en cavidades de circuitos integrados para formar interconexiones. Se pueden añadir aditivos tales como polietilenglicoles al baño de chapado no electrolítico de cobre descrito para depositar más selectivamente cobre en las cavidades. Aunque se sabe que estos aditivos tienen efectos de completitud en baños de chapado electrolítico, no tienen ningún efecto substancial sobre la velocidad de chapado o la estabilidad de los baños de chapado no electrolítico (véase el Ejemplo de Aplicación 6). Además, tales aditivos son sólo para mejorar la humectabilidad de la superficie según las enseñanzas del documento US 2005/0161338 en el caso del chapado de cobalto.

55 El documento JP 2007-254793 enseña que los polímeros que contienen nitrógeno hechos de monómeros tales como dicianidamida, lisina y mono- o di-alilaminas son agentes estabilizantes apropiados para baños de chapado no electrolítico de níquel. Asimismo, el documento US 2014/0087560 A1 describe polímeros que contienen nitrógeno tales como polivinilaminas para ser usados en la deposición no electrolítica de níquel y cobalto. Estos últimos baños de chapado son particularmente apropiados para formar capas de barrera en cavidades antes de la deposición electrolítica de cobre sobre las mismas a medida que se reducen las velocidades de chapado. El uso de polímeros

que contienen altas cantidades de aminas no es deseable porque dichos polímeros son altamente peligrosos para el agua y pueden dar como resultado una decoloración de las capas metálicas depositadas.

Objetivo de la presente invención

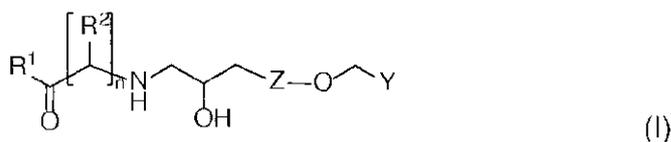
5 Un objetivo de la presente invención es proporcionar un baño de chapado no electrolítico para la deposición de cobre, níquel, cobalto o aleaciones de los anteriormente mencionados con una velocidad de chapado reducida.

Un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar baños de chapado no electrolítico de metales para la deposición de cobre, níquel, cobalto y aleaciones de los anteriormente mencionados que permitan que se formen depósitos de metal o aleaciones metálicas lisos y brillantes.

10 Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar un baño de chapado no electrolítico estable que sea estable frente a la precipitación de sales metálicas durante un periodo de tiempo prolongado.

Sumario de la invención

15 Estos objetivos se resuelven mediante un baño de chapado no electrolítico para la deposición de cobre, níquel, cobalto o sus aleaciones, que comprende por lo menos una fuente de iones metálicos y por lo menos un agente reductor, caracterizado por el hecho de que el baño de chapado no electrolítico comprende además un modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (I)

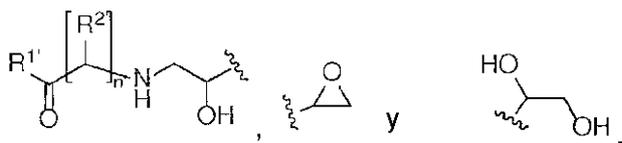


en la que los restos monovalentes de R¹ a R², el grupo terminal Y y un grupo separador divalente Z y un índice n se seleccionan de los siguientes grupos

20 - R¹ se selecciona del grupo que consiste en -O-R³ y -NH-R⁴ en la que R³ se selecciona de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, alquilo, arilo y R⁴ se selecciona de hidrógeno, alquilo y arilo;

- R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilarilo y arilo;

- Y se selecciona del grupo que consiste en



25 en la que el resto monovalente R¹ se selecciona del grupo que consiste en -O-R³ y -NH-R⁴ en la que R³ se selecciona de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, alquilo, arilo y R⁴ se selecciona de hidrógeno, alquilo y arilo y el resto monovalente R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilarilo y arilo y n es un número entero que varía de 1 a 2;

30 - Z es $\left[\text{O-R}^5 \right]_p \left[\text{O-R}^6 \right]_q \left[\text{O-R}^7 \right]_r \left[\text{O-R}^8 \right]_s$ en la que de R⁵ a R⁸ son restos alquilenos saturados no ramificados en los que el hidrógeno individual unido a dichos restos alquilenos saturados no ramificados en cada caso están opcionalmente substituidos con un grupo funcional seleccionado de alquilo, arilo e hidroxilo (-OH); preferentemente, los substituyentes se seleccionan de alquilo de C₁ a C₄, fenilo e hidroxilo, y más preferentemente los substituyentes se seleccionan de metilo, etilo, hidroxilo; en la que p es un número entero que varía de 1 a 100, q es un número entero que varía de 0 a 99, r es un número entero que varía de 0 a 99, s es un número entero que varía de 0 a 99 con la condición de que la suma de (p + q + r + s) varía de 1 a 100, preferentemente de 1 a 50; y

35 - n es un número entero que varía de 1 a 2.

Estos objetivos también se resuelven mediante el procedimiento de la invención para la deposición de un metal o aleación metálica, que comprende las etapas de

(i) proporcionar un sustrato;

(ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño de chapado no electrolítico que comprende por lo menos una fuente de iones metálicos, por lo menos un agente reductor y por lo menos un modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (I); y depositar por ello una capa de metal o aleación metálica sobre por lo menos una porción de dicho sustrato.

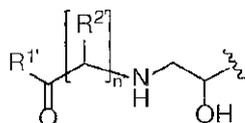
Descripción detallada de la invención

Los objetivos antes mencionados se resuelven usando un modificador de la velocidad de chapado de la invención según la fórmula (I) en un baño de chapado no electrolítico apropiado para depositar cobre, níquel, cobalto y aleaciones de cualquiera de los anteriormente mencionados.

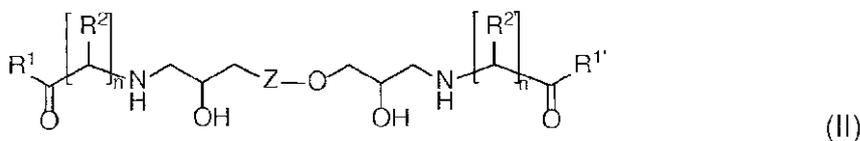
El modificador de la velocidad de chapado de la invención según las fórmulas (I) y (II) se abreviará como "modificador de la velocidad de chapado" en las reivindicaciones y descripción. Los términos chapado y deposición se usan como sinónimos aquí.

Z puede ser, por ejemplo, un resto divalente derivado de un homopolímero formado de óxido de etileno o óxido de polipropileno, un copolímero de óxido de etileno y óxido de butileno, o un terpolímero de óxido de etileno, óxido de propileno y óxido de estireno o puede ser 2-hidroxiopropano-1,3-diilo (-CH₂-CH(OH)-CH₂-), un dímero u oligómero derivado de cualquiera de los anteriormente mencionados.

En una realización preferida de la presente invención Y en el modificador de la velocidad de chapado según la



fórmula (I) es y el modificador de la velocidad de chapado da como resultado el modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (II)



en las que los restos monovalentes R¹, R^{1'}, R², R^{2'} y el grupo separador divalente Z (incluyendo los restos de R⁵ a R⁸ y los índices p, q, r, s contenidos en el mismo) y los índices n y n' se seleccionan de los mismos grupos que se describen para la fórmula (I). Ejemplarmente, R¹ en las fórmulas (I) y (II) se selecciona del grupo que consiste en -O-R³ y -NH-R⁴ en la que R³ se selecciona de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, alquilo, arilo, y R⁴ se selecciona de hidrógeno, alquilo y arilo.

En una realización más preferida de la presente invención, los restos de R⁵ a R⁸ en el modificador de la velocidad de chapado según las fórmulas (I) y (II) son restos alqueno de C₁ a C₆ saturados no ramificados, incluso más preferentemente alqueno de C₂ a C₄ saturado no ramificado, en los que el hidrógeno individual unido a dichos restos alqueno saturados no ramificados en cada caso está opcionalmente substituido con un grupo funcional seleccionado de alquilo, arilo e hidroxilo (-OH); preferentemente, los substituyentes se seleccionan de alquilo de C₁ a C₄, fenilo e hidroxilo, y más preferentemente los substituyentes se seleccionan de metilo, etilo e hidroxilo.

En una realización incluso más preferida de la presente invención, los restos de R⁵ a R⁸ en el modificador de la velocidad de chapado según las fórmulas (I) y (II) se seleccionan del grupo que consiste en etano-1,2-diilo (-CH₂-CH₂-), propano-1,2-diilo (-CH(CH₃)-CH₂-), butano-1,2-diilo (-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-) y 2-hidroxiopropano-1,3-diilo (-CH₂-CH(OH)-CH₂-).

Se prefiere particularmente que los restos monovalentes R¹ y R^{1'} sean iguales en el modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (II), R² y R^{2'} son iguales en el modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (II) y n y n' son iguales en el modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (II) porque esto facilita la síntesis del modificador de la velocidad de la placa.

En la medida en que se usa el término "alquilo" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a un radical hidrocarbonado con la fórmula química general C_mH_{2m+1}, siendo m un número entero de 1 a alrededor de 50. Los restos alquilo según la presente invención pueden ser lineales y/o ramificados y pueden ser saturados y/o insaturados. Si los restos alquilo son insaturados, la fórmula química general correspondiente se tiene que ajustar en consecuencia. Preferentemente, m varía de 1 a 12, más preferentemente de 1 a 8. El alquilo de C₁-C₈, por ejemplo, incluye, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, terc-butilo, n-pentilo, sec-pentilo, terc-

pentilo, neo-pentilo, hexilo, heptilo y octilo. El alquilo se puede substituir reemplazando un hidrógeno en cada caso por un grupo funcional, por ejemplo amino, hidroxilo, tiol, haluros tales como flúor, cloro, bromo, yodo, carbonilo, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico etc.

5 En la medida en que se usa el término "alquileo" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a un dirradical hidrocarbonado con la fórmula química general C_kH_{2k} , siendo k un número entero de 1 a alrededor de 50. A menos que se indique lo contrario, los restos alquileo según la presente invención pueden ser lineales (no ramificados) y/o ramificados y pueden ser saturados y/o insaturados. Si los restos alquileo son insaturados, la fórmula química general correspondiente se tiene que ajustar en consecuencia. El alquileo de C_1 - C_4 , por ejemplo incluye, entre otros, metano-1,1-diilo, etano-1,2-diilo, etano-1,1-diilo, propano-1,3-diilo, propano-1,1-diilo, butano-1,4-diilo, butano-1,3-diilo, butano-1,2-diilo, butano-1,1-diilo, butano-2,2-diilo, butano-2,3-diilo. El alquileo se puede substituir reemplazando un hidrógeno en cada caso por un grupo funcional, por ejemplo, amino, hidroxilo, haluros tales como flúor, cloro, bromo, yodo, carbonilo, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico, etc.

15 En la medida en que se usa el término "alquilarilo" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a combinaciones de radicales alquilo y arilo tales como restos bencilo. Los sitios de unión en el grupo terminal Y se enfatizan mediante una línea ondulada ("~").

Los modificadores de la velocidad de chapado se pueden preparar por medios conocidos en la técnica. Ejemplarmente, pero no limitadamente, se pueden obtener por una reacción de un éter diglicidílico y un aminoácido apropiado o uno de sus derivados respectivos. Los aminoácidos apropiados son, sin limitación, histidina, isoleucina, leucina, lisina, metionina, fenilalanina, treonina, triptófano, valina, alanina, arginina, asparagina, ácido aspártico, cisteína, ácido glutámico, glutamina, ornitina, serina, tirosina, y sus β -derivados específicos. Los derivados apropiados de aminoácidos pueden ser ésteres de aminoácido o amidas de aminoácido. La conversión de los materiales de partida se puede llevar a cabo en uno o más disolventes polares y/o próticos, siendo el agua el más preferido. También es útil añadir una o más bases a los materiales de partida ya que se obtienen entonces mejores rendimientos. Tales bases pueden ser donantes de hidróxido tales como hidróxidos alcalinos, hidróxidos alcalinotérreos, apropiados carbonatos, bicarbonatos, alcoxilatos o aminas. Los materiales de partida se hacen reaccionar a una temperatura de 20 a 100°C, preferentemente a una temperatura de 30 a 90°C, más preferentemente a una temperatura de 50 a 70°C durante un tiempo dado. Preferentemente, se mantienen a dicha temperatura hasta que los materiales de partida se consumen completamente o hasta que la reacción no continúe más. La duración de la síntesis depende de los materiales de partida individuales, la temperatura y otros parámetros tales como la velocidad de agitación, las concentraciones y similares. Los modificadores de la velocidad de chapado se pueden usar tal como se recibieron del método del subtítulo anterior, se pueden diluir con uno o más disolventes o concentrar mediante la evaporación del disolvente o se pueden purificar por medios conocidos en la técnica.

35 El baño de chapado no electrolítico según la invención es una disolución acuosa. La expresión "disolución acuosa" quiere decir que el medio líquido predominante, que es el disolvente en la disolución, es agua. Se pueden añadir otros líquidos, que son miscibles con agua, como por ejemplo alcoholes y otros líquidos orgánicos polares, que son miscibles con agua.

El baño de chapado no electrolítico según la invención se puede preparar disolviendo todos los componentes en medio líquido acuoso, preferentemente en agua.

40 El modificador de la velocidad de chapado está contenido en el baño de chapado no electrolítico en una concentración de 0,1 a 1.500 $\mu\text{mol/l}$, preferentemente de 1 a 1.000 $\mu\text{mol/l}$, más preferentemente de 5 a 500 $\mu\text{mol/l}$, lo más preferido de 10 a 200 $\mu\text{mol/l}$. El baño de chapado no electrolítico puede comprender opcionalmente además un agente estabilizante.

45 La por lo menos una fuente de iones metálicos presente en el baño de chapado no electrolítico según la invención se selecciona de sales de cobre, níquel y cobalto solubles en agua y compuestos de cobre, níquel y cobalto solubles en agua.

En una realización de la presente invención, la por lo menos una fuente de iones metálicos comprendida en el baño de chapado no electrolítico es una fuente de iones de cobre. Dicho baño de chapado no electrolítico se denominará en lo sucesivo "baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención".

50 La por lo menos una fuente de iones de cobre puede ser cualquier sal de cobre soluble en agua u otro compuesto de cobre soluble en agua. Preferentemente, la fuente de iones de cobre se selecciona del grupo que comprende sulfato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, metanosulfonato de cobre $((\text{CH}_3\text{O}_3\text{S})_2\text{Cu})$ o sus hidratos y mezclas de los anteriormente mencionados.

La concentración de iones de cobre en el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención varía preferentemente de 0,1 a 5 g/l, que corresponde a de 0,0016 a 0,079 mol/l.

55 El baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención comprende por lo menos un agente reductor. Los agentes reductores apropiados se pueden seleccionar preferentemente del grupo que consiste en formaldehído, paraformaldehído, ácido glioxílico, fuentes de ácido glioxílico, aminoboranos tales como dimetilaminoborano,

borohidruros alcalinos tales como NaBH_4 , KBH_4 , hidrazina, polisacáridos, azúcares tales como glucosa, ácido hipofosfórico, ácido glicólico, ácido fórmico, sales de los ácidos antes mencionados y sus mezclas. Si el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención contiene más de un agente reductor, es preferible que el agente reductor adicional sea un agente que actúe como agente reductor pero que no se pueda usar como único agente reductor (véase, el documento US 7.220.296, columna 4, l. 20-43 y 54-62). Dicho agente reductor adicional se denomina en este sentido también "potenciador".

La expresión "fuente de ácido glioxílico" abarca ácido glioxílico y todos los compuestos que se pueden convertir en ácido glioxílico en disolución acuosa. En disolución acuosa el ácido que contiene el aldehído está en equilibrio con su hidrato. Una fuente apropiada de ácido glioxílico es ácido dihaloacético, tal como ácido dicloroacético, que se hidrolizará en un medio acuoso al hidrato de ácido glioxílico. Una fuente alternativa de ácido glioxílico es el aducto de bisulfito como es un éster hidrolizable u otro derivado de ácido. El aducto de bisulfito se puede añadir a la composición o formar in situ. El aducto de bisulfito se puede preparar de glioxilato y bisulfito, sulfito o metabisulfito.

La concentración del agente reductor en el agente de baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención varía preferentemente de 2 a 20 g/l. En una realización de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención comprende uno o más agentes reductores en sus concentraciones totales (es decir, con respecto a esto la cantidad total de agentes reductores) que varía de 0,027 a 0,270 mol/l, preferentemente de 0,054 a 0,2 mol/l.

El baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención que usa agentes reductores mencionados anteriormente emplea preferentemente un pH relativamente alto, usualmente entre 11 y 14, o 12,5 y 14, preferentemente entre 12,5 y 13,5, o 12,8 y 13,3. El pH se ajusta generalmente mediante ajustadores de pH tales como hidróxido de potasio (KOH), hidróxido de sodio (NaOH), hidróxido de litio (LiOH), hidróxido de cesio (CsOH), hidróxido de rubidio (RbOH), hidróxido de amonio (NH_4OH), hidróxido de tetrametilamonio (TMAH) o hidróxido de tetrabutilamonio (TBAH) y sus mezclas. Se prefieren hidróxido de cesio (CsOH), hidróxido de rubidio (RbOH) y sus mezclas para ajustar el pH. De este modo, el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención puede contener una fuente de iones hidróxido, como por ejemplo y sin limitación, uno o más de los compuestos listados anteriormente.

El baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención comprende por lo menos un agente complejante (a veces denominado agente quelante en la técnica). Los agentes complejantes apropiados son, por ejemplo, sin limitación, alcanolaminas tales como trietanolamina, ácidos hidroxicarboxílicos tales como ácido glicólico o ácido tartárico, ácido poliaminomonosuccínico, ácidos poliaminodisuccínicos como se describe en el documento WO 2014/154702 tal como ácido etilendiamino-N,N-disuccínico, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), ácido N'-(2-hidroxi-etil)-etilendiamino-N,N'-triacético (HEDTA), ácido ciclohexanodiaminotetracético, ácido dietiltriainopentacético y tetrakis-(2-hidroxi-propil)-etilendiamina o sales y mezclas de cualquiera de los anteriormente mencionados.

El por lo menos un agente complejante se selecciona más preferentemente del grupo que comprende ácido poliaminomonosuccínico, ácido poliaminodisuccínico, tartrato, N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxi-propil)-etilendiamina, N'-(2-hidroxi-etil)-etilendiamino-N,N'-triacético, ácido etilendiaminotetracético (EDTA), sus sales y mezclas.

La concentración del por lo menos un agente complejante en el chapado no electrolítico de cobre de la invención varía preferentemente de 5 a 50 g/l. En una realización adicional, la relación molar de agente complejante, que significa en este caso la cantidad total de agente(s) complejante(s) a iones de cobre es de 2:1 a 5:1, más preferentemente de 2,5:1 a 5:1. Esta realización es particularmente ventajosa si el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención se agita durante la deposición, preferentemente se agita con un gas tal como nitrógeno, y cuando se usa un agente reductor adicional (también llamado "potenciador") además de un primer agente reductor tal como ácido glioxílico, en el que el agente reductor adicional se selecciona preferentemente de ácido glicólico, ácido hipofosfórico o ácido fórmico, lo más preferentemente ácido glicólico.

Un agente estabilizante opcional puede extender adicionalmente la vida útil del baño de chapado no electrolítico de cobalto y puede ayudar a prevenir la descomposición no deseada del baño de chapado. Los agentes estabilizantes también se denominan estabilizantes en la técnica. Ambos términos se usan indistintamente aquí. La reducción del cobre (II) sólo debe ocurrir sobre la deseada superficie del sustrato y no inespecíficamente en todo el baño. Una función estabilizante se puede, por ejemplo, conseguir por substancias que actúan como veneno de catalizador (por ejemplo azufre u otros compuestos que contienen calcogenuro) o por compuestos que forman complejos de cobre (I), inhibiendo de este modo la formación de óxido de cobre (I). El modificador de la velocidad de chapado proporciona también tal efecto estabilizante sobre un baño de chapado no electrolítico de cobre (véase el Ejemplo de Aplicación 7).

Los agentes estabilizantes apropiados que pueden estar opcionalmente contenidos en el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención son, sin limitación, dipiridilos (2,2'-dipiridilo, 4,4'-dipiridilo), fenantrolina, mercaptobenzotiazol, tiourea o sus derivados como dietiltiourea, cianuros como NaCN , KCN , ferrocianuros tales como $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, tiocianatos, yoduros, etanolaminas, mercaptobenzotriazol, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, polímeros como poliacrilamidas, poliácridatos, polietilenglicoles o polipropilenglicoles y sus copolímeros, en los que 2,2'-dipiridilo,

dietiltiourea, $K_4[Fe(CN)_6]$, NaCN y mercaptobenzotiazol son particularmente apropiados. Además, el oxígeno molecular se utiliza a menudo como un aditivo del agente estabilizante haciendo pasar una corriente constante de aire a través del electrolito de cobre (ASM Handbook, Vol. 5: Surface Engineering, págs. 311-312). En una realización, el agente estabilizante se elige, principalmente por razones medioambientales y de salud ocupacional, de un agente estabilizante que está libre de cianuros. De este modo, la disolución de la presente invención está preferentemente libre de cianuros. Con respecto a esto, el 2,2'-dipiridilo es un agente estabilizante preferido. El dipiridilo se añade preferentemente en una cantidad de 1-10 mg/l.

Los acelerantes se denominan a veces exaltantes en la técnica (G. O. Mallory, J. B. Hajdu, Electroless Plating: Fundamentals And Applications, Reprint Edition, American Electroplaters and Surface Finishers Society, págs. 289-295). Estos compuestos se pueden añadir para incrementar la velocidad de chapado sin disminuir la estabilidad del baño de chapado. Los exaltantes apropiados son, sin limitación, propionitrilo y O-fenantrolina. Es posible dentro de los medios de la presente invención combinar exaltantes y el modificador de la velocidad de chapado para ajustar la velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención. Sin embargo, es posible ajustar la velocidad de chapado de cualquier baño de chapado no electrolítico, tal como los apropiados para depositar cobre, níquel, cobalto o sus aleaciones, modificando la concentración del modificador de la velocidad de chapado en el mismo. Se prefiere no añadir ningún acelerador al baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención.

El baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención puede comprender opcionalmente otros componentes, como por ejemplo tensioactivos, agentes humectantes, aditivos tales como aditivos de refinado de grano y tampones de pH. Tales componentes adicionales se describen por ejemplo en los siguientes documentos, que se incorporan como referencia en su totalidad: los documentos US 4.617.205 (particularmente la descripción en la columna 6, l. 17-col 7, l. 25), US 7.220.296 (particularmente la columna 4, l. 63-columna 6, l. 26), US 2008/0223253 (véanse particularmente los párrafos 0033 y 0038).

En una realización de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención además de los componentes mencionados anteriormente comprende una segunda fuente para iones metálicos distintos de los iones de cobre. La segunda fuente de iones metálicos son por ejemplo sales solubles en agua y compuestos hidrosolubles de metales tales como níquel y cobalto. Las fuentes de ion de níquel y las fuentes de ion de cobalto apropiadas se pueden seleccionar de las descritas a continuación. En el caso de que una segunda fuente de iones metálicos esté comprendida en el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención, se obtiene una aleación de cobre/segundo metal secundaria tal como aleación de cobre/níquel.

La cantidad de segundos iones metálicos en el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención puede ser suficiente para alcanzar una concentración de 0,1 a 2% en peso de segundo metal en la aleación de cobre depositada.

Un baño de chapado no electrolítico de cobre preferido para la deposición de cobre y aleaciones de cobre comprende una fuente de iones de cobre y, opcionalmente, una fuente de iones del segundo metal, una fuente de formaldehído o ácido glioxílico como agente reductor, y por lo menos un ácido poliaminodisuccínico, o por lo menos un ácido poliaminomonosuccínico, o una mezcla de por lo menos un ácido poliaminodisuccínico y por lo menos un ácido poliaminomonosuccínico, o tartrato, una mezcla de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxiopropil)-etilendiamina y ácido N'-(2-hidroxietyl)-etilendiamina-N,N,N'-triacético, o una mezcla de N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxiopropil)-etilendiamina y ácido etilendiaminotetracético y sus sales como agente complejante y por lo menos un modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (I). Dichos agentes complejantes son particularmente preferidos en combinación con ácido glioxílico como agente reductor.

En una realización de la presente invención, la por lo menos una fuente de iones metálicos comprendida en el baño de chapado no electrolítico de la invención es una fuente de iones de níquel. Dicho baño de chapado no electrolítico se denominará en lo sucesivo "baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención".

La por lo menos una fuente de iones de níquel puede ser cualquier sal soluble en agua u otro compuesto de níquel soluble en agua. Las fuentes preferidas de iones de níquel se seleccionan del grupo que comprende cloruro de níquel, sulfato de níquel, acetato de níquel, metanosulfonato de níquel y carbonato de níquel.

La concentración de iones de níquel en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención varía preferentemente de 0,1 a 60 g/l (0,0017 a 1 0,022 mol/l), más preferentemente de 2 a 50 g/l (0,034 a 0,852 mol/l), incluso más preferentemente de 4 a 10 g/l (0,068 a 0,170 mol/l).

El baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención contiene además un agente reductor que se selecciona de compuestos de hipofosfito, tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de amonio, agentes reductores basados en boro tales como aminoboranos como dimetilaminoborano (DMAB), borohidruros alcalinos como $NaBH_4$, KBH_4 , formaldehído, hidrazina y sus mezclas. La concentración de agente reductor (que significa en este caso la cantidad total de agentes reductores) en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención varía típicamente de 0,05 a 1,5 mol/l. Se prefieren los compuestos de hipofosfito como agentes reductores.

El valor del pH del baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención varía preferentemente de 3,5 a 6,5,

más preferentemente de 4 a 6. Dado que la disolución de chapado tiene una tendencia a volverse más ácida durante su funcionamiento debido a la formación de iones H_3O^+ , el pH se puede ajustar periódicamente o continuamente mediante la adición de sustancias alcalinas solubles en el baño y compatibles con el baño, tales como hidróxidos, carbonatos y bicarbonatos de sodio, potasio o amonio. La estabilidad del pH de funcionamiento de las disoluciones de chapado se puede mejorar mediante la adición de diversos compuestos tampón tales como ácido acético, ácido propiónico, ácido bórico o similares, en cantidades de hasta 30 g/l, más preferentemente de 2 a 10 g/l.

En una realización de la presente invención, se seleccionan como agentes complejantes ácidos carboxílicos, poliaminas y ácidos sulfónicos o sus mezclas. Los ácidos carboxílicos útiles incluyen ácidos mono-, di-, tri- y tetra-carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden estar substituidos con diversos restos substituyentes tales como grupos hidroxilo o amino y los ácidos se pueden introducir en los baños de chapado no electrolítico de níquel de la invención en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio. Algunos agentes complejantes tales como ácido acético, por ejemplo, también pueden actuar como un agente tampón, y la concentración apropiada de tales componentes aditivos se puede optimizar para cualquier disolución de chapado teniendo en consideración su doble funcionalidad.

Los ejemplos de tales ácidos carboxílicos que son útiles como agentes complejantes incluyen: ácido iminosuccínico, ácido iminodisuccínico, sus derivados y sus sales como se describe en el documento WO 2013/113810, ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido hidroxiaacético, ácido aminoacético, ácido 2-aminopropanoico, ácido 2-hidroxipropanoico, ácido láctico; ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido aminosuccínico, ácido hidroxisuccínico, ácido propanodioico, ácido hidroxibutanodioico, ácido tartárico, ácido málico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido 2-hidroxil-1,2,3-propanotricarboxílico; y ácidos tetracarboxílicos tales como ácido etilendiaminotetracético (EDTA).

Los agentes complejantes más preferidos se seleccionan del grupo que consiste en ácidos monocarboxílicos y ácidos dicarboxílicos. En una realización, se usan mezclas de dos o más de los agentes complejantes anteriores.

La concentración del agente complejante presente en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención o, en caso de que se use más de un agente complejante, la concentración de todos los agentes complejantes juntos varía preferentemente de 0,01 a 2,5 mol/l, más preferentemente de 0,05 a 1,0 mol/l.

El baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención contiene opcionalmente por lo menos un agente estabilizante. Tal agente estabilizante se requiere para proporcionar una vida útil del baño suficiente, una velocidad de chapado razonable y para controlar el contenido de fósforo en la aleación de fósforo y níquel depositada. Dado que el modificador de la velocidad de chapado actúa como agente estabilizante, no es necesario un agente estabilizante adicional. Los agentes estabilizantes opcionales apropiados son, sin limitación, iones de metales pesados tales como iones de cadmio, talio, bismuto, plomo y antimonio, compuestos que contienen yodo, tales como yoduro y yodato, compuestos que contienen azufre tales como tiocianato, tiourea y ácidos mercaptoalcanosulfónicos como ácido 3-mercaptopropanosulfónico o los respectivos disulfuros derivados de los mismos como se describe en el documento WO 2013/013941 y ácidos orgánicos insaturados tales como ácido maleico y ácido itáconico o alquinos apropiadamente substituidos como los enseñados por el documento EP 2 671 969 A1. También está dentro del alcance de la presente invención usar combinaciones de agentes estabilizantes tales como iones de bismuto y ácidos mercaptobenzoicos, ácidos mercaptocarboxílicos y/o ácidos mercaptosulfónicos como se enseña en el documento WO 2013/113810.

La concentración del por lo menos un agente estabilizante opcional en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención varía de 0,1 a 100 mg/l, preferentemente de 0,5 a 30 mg/l.

El baño de chapado no electrolítico de níquel puede comprender - pero no necesariamente comprende - aditivos adicionales tales como agentes humectantes, tensioactivos, acelerantes, abrillantadores, aditivos de refinado de grano, etc. Estos componentes son conocidos en la técnica. Como se ha indicado anteriormente para el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención, la velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de níquel se puede ajustar añadiendo acelerantes; sin embargo, es posible ajustar la velocidad de chapado exclusivamente usando el modificador de la velocidad de chapado. Se prefiere no añadir ningún acelerante al baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención.

En el caso de que se use un compuesto de hipofosfito como agente reductor para níquel, se obtienen depósitos de aleación que contienen níquel y fósforo. La cantidad de fósforo en dicho depósito de aleación depende entre otros de la concentración de hipofosfito e iones de níquel en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención y del agente estabilizante opcional. Preferentemente, la cantidad de fósforo en dicho depósito de aleación varía de 5 a 15% en peso siendo el resto níquel, mas preferentemente varía de 10,5 a 5% en peso siendo el resto níquel ya que estos denominados revestimientos con alto contenido de fósforo son paramagnéticos.

En el caso de que se use un agente reductor basado en boro como agente reductor para depósitos de níquel y aleaciones que contienen níquel y boro. La cantidad de boro en dicho depósito de aleación depende entre otras cosas de la concentración de agente reductor basado en boro y de iones de níquel en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención y del agente estabilizante opcional. Preferentemente, la cantidad de boro en dicho depósito de aleación varía de 1 a 20% en peso, siendo el resto níquel.

En el caso de que se use uno o más de hidrazina o formaldehído como agentes reductores para níquel, se obtienen depósitos de níquel puro.

5 El baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención puede comprender opcionalmente una segunda fuente de iones metálicos tales como iones de molibdeno o de wolframio. Estos segundos iones metálicos se pueden añadir preferentemente en forma de sales solubles en agua o compuestos solubles tales como $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, Na_2MoO_4 y Na_2WO_4 y sus respectivos hidratos.

10 La cantidad de segundos iones metálicos añadidos al baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención varía preferentemente de 0,01 a 0,2 mol/l, más preferentemente de 0,05 a 0,15 mol/l. La cantidad de segundos iones metálicos en el baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención puede ser suficiente para alcanzar una concentración de 4 a 20% en peso del segundo metal en la aleación de níquel depositada.

En una realización preferida de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico de níquel comprende una fuente de iones de níquel tal como sulfato de níquel, como fuente de iones hipofosfito tal como hipofosfito de sodio, por lo menos dos ácidos dicarboxílicos y por lo menos un ácido monocarboxílico como agentes complejantes, y por lo menos un modificador de la velocidad de chapado.

15 En una realización de la presente invención, la por lo menos una fuente de iones metálicos comprendida en el baño de chapado no electrolítico es una fuente de iones de cobalto. Dicho baño de chapado no electrolítico se denominará en lo sucesivo "baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención".

20 La fuente de iones de cobalto puede ser cualquier sal de cobalto soluble en agua u otro compuesto de cobalto soluble en agua. Preferentemente, la fuente de iones cobalto se selecciona del grupo que comprende cloruro de cobalto, sulfato de cobalto y sus respectivos hidratos.

La concentración de iones de cobalto en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención varía de 0,6 a 35,4 g/l (0,01 a 0,6 mol/l), más preferentemente de 3,0 a 17,7 g/l (0,05 a 0,3 mol/l).

25 Un agente complejante o una mezcla de agentes complejantes se incluye en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención. En una realización, los ácidos carboxílicos, los ácidos hidroxilcarboxílicos, los ácidos aminocarboxílicos y las sales de los mencionados anteriormente o sus mezclas se pueden emplear como agentes complejantes o quelantes. Los ácidos carboxílicos útiles incluyen los ácidos mono-, di-, tri- y tetra-carboxílicos. Los ácidos carboxílicos pueden estar substituidos con varios restos substituyentes tales como grupos hidroxilo o amino y los ácidos se pueden introducir en el baño de chapado en forma de sus sales de sodio, potasio o amonio. Algunos agentes complejantes tales como ácido acético, por ejemplo, también pueden actuar como un agente tampón de pH, y la concentración apropiada de tales componentes aditivos se puede optimizar para cualquier baño de chapado teniendo en consideración su doble funcionalidad.

35 Los ejemplos de tales ácidos carboxílicos que son útiles como agentes complejantes o quelantes en el baño de chapado de la presente invención incluyen: ácidos monocarboxílicos tales como ácido acético, ácido hidroxiacético (ácido glicólico), ácido aminoacético (glicina), ácido 2-aminopropanoico (alanina); ácido 2-hidroxiopropanoico (ácido láctico); ácidos dicarboxílicos tales como ácido succínico, ácido aminosuccínico (ácido aspártico), ácido hidroxisuccínico (ácido málico), ácido propanodioico (ácido malónico), ácido tartárico; ácidos tricarboxílicos tales como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (ácido cítrico); y ácidos tetracarboxílicos tales como ácido etilendiaminotetraacético (EDTA). En una realización, se utilizan mezclas de dos o más de los agentes complejantes anteriores en el baño de chapado según la presente invención.

40 La concentración del agente complejante presente en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención o, en caso de que se use más de un agente complejante, la concentración de todos los agentes complejantes juntos varía preferentemente de 0,01 a 2,0 mol/l, más preferentemente de 0,05 a 1,5 mol/l.

El agente reductor presente en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención se selecciona de compuestos de hipofosfito, agentes reductores basados en boro, formaldehído, hidrazina y sus mezclas.

45 En una realización de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico de cobalto contiene un compuesto de hipofosfito que proporciona iones hipofosfito derivados de ácido hipofosforoso o una de sus sales solubles en el baño tales como hipofosfito de sodio, hipofosfito de potasio e hipofosfito de amonio como agente reductor.

La concentración de iones hipofosfito en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención varía preferentemente de 0,01 a 0,5 mol/l, más preferentemente de 0,05 a 0,35 mol/l.

50 En otra realización de la presente invención, el baño de chapado contiene un agente reductor basado en borano. Los agentes reductores basados en borano apropiados son, por ejemplo, dimetilaminaborano (DMAB) y compuestos de borohidruro solubles en agua tales como NaBH_4 o KBH_4 .

La concentración del agente reductor basado en borano varía preferentemente de 0,01 a 0,5 mol/l, más preferentemente de 0,05 a 0,35 mol/l.

En otra realización más de la presente invención, se emplea una mezcla de iones hipofosfito y un agente reductor basado en borano en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención.

5 En el caso de que se use un compuesto de hipofosfito como agente reductor, se obtiene un depósito de aleación que contiene cobalto y fósforo. Un compuesto basado en borano como agente reductor da como resultado un depósito de aleación que contiene cobalto y boro y una mezcla de hipofosfito y compuestos basados en borano como agentes reductores conduce a un depósito de aleación que contiene cobalto, fósforo y boro.

10 El baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención contiene opcionalmente un agente estabilizante. Dado que el modificador de la velocidad de chapado actúa como agente estabilizante, no es necesario un agente estabilizante adicional. Los agentes estabilizantes opcionales apropiados pueden ser, sin limitación, ácidos alquinosulfónicos como se describe en el documento WO 2013/135396, imidazol, tiazol, triazol, disulfuros, compuestos acetilénicos tales como alcohol propargílico.

El agente estabilizante opcional puede extender adicionalmente la vida útil del baño de chapado no electrolítico de cobalto y puede ayudar a prevenir la descomposición no deseada del baño de chapado.

15 La concentración del agente estabilizante varía preferentemente de 0,05 a 5,0 mmol/l, más preferentemente de 0,1 a 2,0 mmol/l.

El baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención según la presente invención preferentemente tiene un valor de pH de 7,5 a 12, más preferentemente de 8 a 11. Es posible utilizar ajustes de pH tales como los descritos anteriormente.

20 El baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención puede comprender, pero no comprende necesariamente, aditivos adicionales tales como tampones de pH, agentes humectantes, tensioactivos, acelerantes, abrillantadores, aditivos de refinado de grano, depuradores de oxígeno, etc. Algunos compuestos apropiados se describen en los documentos US 2007/0167857 (párrafos 20 a 23) y US 2005/0161338 (párrafos 46 a 55). Como se indicó anteriormente para el baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención, la velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de cobalto se puede ajustar añadiendo acelerantes; sin embargo, es posible ajustar la velocidad de chapado únicamente usando el modificador de la velocidad de chapado. Se prefiere no añadir ningún acelerante al baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención.

25 El baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención puede comprender opcionalmente una segunda fuente de iones metálicos tales como iones de molibdeno o wolframio, preferentemente iones de wolframio. Estos segundos iones metálicos se pueden añadir preferentemente en forma de sales o compuestos solubles en agua tales como $\text{MoO}_2(\text{OH})_2$, $\text{WO}_2(\text{OH})_2$, Na_2MoO_4 y Na_2WO_4 y sus respectivos hidratos.

30 La cantidad de segundos iones metálicos añadidos al baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención varía preferentemente de 0,001 a 0,1 mol/l, más preferentemente de 0,005 a 0,06 mol/l. La cantidad de segundos iones metálicos en el baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención puede ser suficiente para alcanzar una concentración de 4 a 50% en peso de segundo metal en la aleación de cobalto depositada.

35 En una realización preferida de la presente invención, el baño de chapado no electrolítico de cobalto comprende una fuente de iones de cobalto, una fuente de iones de wolframio, una fuente de iones hipofosfito tal como hipofosfito de sodio y uno o más agentes complejantes tales como ácido cítrico, ácido láctico, ácido málico, ácido malónico o sus sales.

El procedimiento de la invención para la deposición de un metal o una aleación metálica, comprende las etapas de

40 (i) proporcionar un sustrato;

(ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño de chapado no electrolítico que comprende por lo menos una fuente de iones metálicos, por lo menos un agente reductor y por lo menos un modificador de la velocidad de chapado; y depositar por ello una capa de metal o aleación metálica sobre por lo menos una porción de dicho sustrato.

45 El procedimiento de la invención es particularmente apropiado para la deposición no electrolítica de cobre, níquel, cobalto y sus aleaciones.

50 Los sustratos a usar en el contexto de la presente invención se pueden seleccionar del grupo que comprende sustratos no conductores y sustratos conductores. Los sustratos no conductores pueden ser plásticos, vidrio, silicio tal como obleas semiconductoras y sustratos dieléctricos tales como los hechos de resinas epoxi y composites de vidrio epoxi. También se pueden usar preferentemente sustratos que se usan en la industria electrónica tales como placas de circuito impreso, portadores de chips, sustratos de IC o portadores de circuitos y dispositivos de interconexión y dispositivos de visualización. Los sustratos conductores son sustratos metálicos tales como láminas de aluminio usadas para la fabricación de discos rígidos de memoria.

El baño de chapado no electrolítico según la invención y el procedimiento según la invención se usan

preferentemente para el revestimiento de placas de circuito impreso, portadores de chips, sustratos de IC y obleas semiconductoras (soportes semiconductores) o portadores de circuitos y dispositivos de interconexión. El baño de chapado no electrolítico se usa en particular en placas de circuito impreso, sustratos de CI y soportes de chips, pero también en obleas de semiconductor, para superficies de placa, surcos, microvías ciegas, vías a través de orificios (orificios pasantes) y estructuras similares con metales tales como cobre, níquel, cobalto o sus aleaciones.

En particular, el baño de chapado no electrolítico de la invención o el procedimiento de la invención se puede usar para la deposición de metal o aleaciones metálicas sobre superficies, en surcos, microvías ciegas, vías de orificios pasantes y estructuras comparables en placas de circuito impreso, sustratos de IC y obleas semiconductoras (sustratos semiconductores), circuitos portadores y dispositivos de interconexión. La expresión "vías de orificio pasante" o "orificios pasantes", tal como se usa en la presente invención, abarca todos los tipos de vías de orificios e incluye las denominadas "vías a través de silicio" en obleas de silicio. Los surcos, microvías ciegas, vías de orificios y estructuras comparables se denominan sumariamente aquí cavidades.

Otra aplicación que se prevé para los baños de chapado no electrolítico es la metalización de dispositivos de visualización. A este respecto, se depositan uno o más metales o aleaciones metálicas, preferentemente cobre, particularmente sobre sustratos de vidrio, particularmente superficies de vidrio planas o sustratos de plástico, particularmente láminas de poliimida (PI) o poli(tereftalato de etileno) (PET). El procedimiento de la invención sobre dichos sustratos es beneficioso en comparación con los procedimientos de pulverización catódica de metales que se han usado hasta ahora. Los beneficios que se pueden alcanzar con el procedimiento de la invención en comparación con las técnicas de pulverización catódica son, entre otras cosas, una reducción de la tensión interna y una reducción de la flexión de dichos sustratos, un mantenimiento reducido del equipo, un uso efectivo del metal, un material de desecho reducido.

El procedimiento según la invención puede comprender etapas adicionales

(i.a) pretratar el sustrato.

Preferentemente, la etapa (i.a) se lleva a cabo entre las etapas (i) y (ii). Las etapas de pretratamiento apropiadas se conocen en la técnica y ejemplarmente, pero no limitantemente, se describen a continuación. Es conocido por los expertos en la técnica que los sustratos a veces están contaminados con residuos del procesado, contacto humano o con el medioambiente tal como, por ejemplo, grasa, sebo o residuos de cera. Los residuos que pueden ser perjudiciales para el chapado son, por ejemplo, productos de oxidación, grasa o cera. Por lo tanto, comúnmente una o más etapas de pretratamiento son ventajosas en esos casos con el fin de obtener resultados de chapado óptimos. Estas etapas de pretratamiento se conocen en la técnica y se denominan a veces ataque químico, reducción o limpieza. Estas etapas incluyen, entre otras, la retirada de dichos residuos con disolventes orgánicos, disoluciones acuosas ácidas o alcalinas o disoluciones que comprenden tensioactivos, agentes reductores y/o agentes de oxidación. También es posible dentro del alcance de la presente invención combinar las etapas antes mencionadas para obtener sustratos limpiados. También es posible incluir etapas de lavado adicionales antes, entre o después de estas etapas de pretratamiento. A veces, se incluye una etapa de ataque químico en el pretratamiento del sustrato para aumentar su superficie específica. Esto se consigue comúnmente tratando el sustrato con una disolución acuosa que comprende ácidos fuertes como ácido sulfúrico y/o agentes de oxidación como peróxido de hidrógeno.

Los sustratos de plástico a menudo - pero no siempre - requieren ser tratados con un tratamiento oxidativo antes de la activación. Estos métodos son bien conocidos en la técnica. Los ejemplos de dicho tratamiento incluyen ataque con disoluciones ácidas o alcalinas que comprenden agentes oxidantes adicionales tales como ácido crómico, ácido sulfúrico, peróxido de hidrógeno, permanganato, peryodato, bismutato, oxocompuestos halogenados tales como clorito, cloro, clorato, perclorato, sus sales respectivas o los derivados de bromo y yodo respectivos. Los ejemplos de tales disoluciones de ataque químico se describen, por ejemplo, en los documentos EP 2 009 142 B1, EP 1 001 052 A2 y US 4.629.636. Este último describe también un método de pretratamiento de una superficie de plástico que incluye una etapa de activación (Ejemplos I y II en ellos). Los sustratos de plástico en el contexto de la presente invención se seleccionan de un grupo que consiste en copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno (copolímero ABS), poliamida (PA), policarbonato (PC), poliimida (PI), poli(tereftalato de etileno) (PET) y mezclas de los anteriormente mencionados.

Los sustratos no conductores que se van a poner en contacto con un baño de chapado no electrolítico, particularmente superficies no metálicas, se pueden pretratar adicionalmente por medios dentro de la experiencia de la técnica (como se describe, por ejemplo, en el documento US 4.617.205, columna 8) para hacerlos (más) receptivos o autocatalíticos para la deposición de metales o aleaciones metálicas. Esta etapa de pretratamiento se denomina activación. Todo o las porciones seleccionadas de una superficie pueden ser activados. Esta activación de sustratos de vidrio, sustratos de silicio y sustratos de plástico por un metal tal como cobre, plata, oro, paladio, platino, rodio, cobalto, rutenio, iridio, polímeros conductores o negro de carbono conductor de electricidad, preferentemente por un metal, más preferido por uno de paladio, rutenio y cobalto, se lleva a cabo entre las etapas (i) y (ii).

Dentro de la activación, es posible sensibilizar sustratos antes de la deposición del metal o aleación metálica sobre

ellos. Esto se puede conseguir por la adsorción de un metal catalizador sobre la superficie del sustrato.

El baño de chapado no electrolítico de cobre de la invención se mantiene preferentemente a una temperatura en el intervalo de 20 a 60°C, más preferentemente de 30 a 55°C y lo más preferentemente de 33 a 40°C durante la etapa (ii).

- 5 El baño de chapado no electrolítico de níquel de la invención se mantiene preferentemente a una temperatura en el intervalo de 25 a 100°C, más preferentemente de 35 a 95°C y lo más preferentemente de 70 a 90°C durante la etapa (ii).

- 10 El baño de chapado no electrolítico de cobalto de la invención se mantiene preferentemente a una temperatura en el intervalo de 35 a 95°C, más preferentemente de 50 a 90°C y lo más preferentemente de 70 a 85°C durante la etapa (ii).

- 15 El sustrato se pone en contacto preferentemente con el baño de chapado no electrolítico durante de 0,5 a 30 min, más preferentemente de 1 a 25 min y lo más preferentemente de 2 a 20 minutos durante la etapa (ii). El tiempo de chapado también puede estar fuera de dichos intervalos en el caso de que se desee una capa de metal o aleación de metal particularmente delgada o gruesa. El tiempo de chapado apropiado se puede determinar entonces mediante experimentos de rutina.

El sustrato o por lo menos una porción de su superficie se puede poner en contacto con el baño de chapado no electrolítico según la invención mediante pulverización, pasada con un trapo, baño, inmersión o por otros medios apropiados.

- 20 Por ello, se obtiene una capa de metal o aleación metálica sobre por lo menos una porción de la superficie del sustrato que tiene una superficie brillante del color del respectivo metal o aleación metálica y una alta reflectividad óptica. En el caso de que se deposite cobre sobre por lo menos una porción de la superficie del sustrato, se obtiene un color de cobre. En el caso de que un metal o una aleación metálica, preferentemente cobre o aleación de cobre, se deposite en cavidades de placa de circuito impreso, sustratos de IC o los sustratos semiconductores se obtiene uno o más circuitos hechos de metal o aleación metálica, preferentemente cobre o una aleación de cobre.

- 25 Es preferencial agitar el baño de chapado no electrolítico durante el procedimiento de chapado, es decir, la deposición de metal o aleación metálica. La agitación se puede realizar, por ejemplo, mediante el movimiento mecánico del baño de chapado no electrolítico, tal como agitación, mezcla o bombeo continuo de los líquidos o por tratamiento ultrasónico, temperaturas elevadas o alimentaciones de gas (tal como purgar el baño de chapado no electrolítico con aire o un gas inerte tal como argón o nitrógeno).

- 30 El procedimiento según la invención puede comprender etapas adicionales de limpieza, ataque químico, reducción, lavado y/o secado, todas las cuales son conocidas en la técnica. Los métodos apropiados para la limpieza, reducción y ataque químico dependen del sustrato a usar y se han descrito anteriormente para la etapa opcional de pretratamiento (i.a). El secado del sustrato se puede llevar a cabo sometiendo el sustrato a temperaturas elevadas y/o presión y/o flujos de gas reducidos.

- 35 El chapado no electrolítico según la etapa (ii) en el procedimiento según la presente invención se puede realizar en un equipo de chapado horizontal, de bobina a bobina, vertical y verticalmente transportable. Una herramienta de chapado particularmente apropiada que se puede usar para llevar a cabo el procedimiento según la presente invención, se describe en el documento US 2012/0213914 A1.

- 40 Está dentro del alcance de la presente invención usar dos o más baños de chapado no electrolítico de la invención en un procedimiento. Es posible depositar primero una capa de níquel o de aleación de níquel en cavidades para formar una capa de barrera, a continuación rellenar las cavidades con cobre o aleaciones de cobre y a continuación proporcionar una capa de revestimiento sobre el cobre o aleaciones de cobre formadas con un baño de chapado no electrolítico de cobalto según la invención.

- 45 También es posible dentro del alcance de la presente invención añadir uno o más modificadores de la velocidad de chapado a cualquier baño de chapado no electrolítico de metal o aleación metálica con el fin de disminuir su velocidad de chapado o para lograr cualquiera de las ventajas antes mencionadas. La adición de un modificador de la velocidad de chapado a un baño de chapado no electrolítico de cobre, níquel, cobalto, aleación de cobre, aleación de níquel o aleación de cobalto da como resultado una velocidad de chapado reducida de la misma. Tal modificador de la velocidad de chapado también aumenta la estabilidad de los baños de chapado no electrolítico antes mencionados, especialmente la estabilidad de los baños de chapado no electrolítico de cobre y de aleación de cobre. Los depósitos de metales o aleaciones metálicas formados con un baño de chapado no electrolítico que contiene un modificador de la velocidad de chapado son brillantes y lisos. Cualquier baño de chapado no electrolítico de metal o aleación metálica en este contexto puede ser uno según la presente invención o tal vez cualquier otro baño de chapado no electrolítico de metal o aleación metálica apropiado para depositar cualquiera de los metales o aleaciones metálicas antes mencionados.

Es ventajoso de la presente invención que el metal y las aleaciones metálicas se puedan depositar con velocidades

de chapado reducidas (véase los Ejemplos de Aplicación 1 a 6) que permiten la deposición de un metal o una aleación metálica, especialmente en cavidades. Idealmente, tal deposición de metal o aleación metálica omite por completo el requisito de una etapa de CMP subsecuente (o por lo menos reduce el tiempo necesario para ello). Es una ventaja adicional de la presente invención que se puedan formar depósitos de metal o aleaciones metálicas que tengan superficies brillantes (véase el Ejemplo de Aplicación 3). El modificador de la velocidad de chapado permite además obtener superficies metálicas lisas (véase el Ejemplo de Aplicación 3). Además, los modificadores de la velocidad de chapado mejoran la estabilidad de los baños de chapado no electrolítico (véanse los Ejemplos de Aplicación 6 y 7).

Ejemplos

10 La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

Substratos

Los substratos usados para depositar un metal o una aleación metálica sobre ellos eran substratos de oblea hechos de silicio que tienen un conjunto de capas en ellos que consisten en este orden en dióxido de silicio (de 5 a 500 nm), nitruro de tántalo (de 3 a 30 nm), tántalo (30 nm), y una capa final de revestimiento de rutenio (de 2 a 10 nm). Dicha capa final de revestimiento de rutenio se reduce con un agente reductor apropiado (una disolución que consiste en 2 g/l de dimetilaminoborano (DMAB) como agente reductor en dietilenglicol ($t = 5$ min, $T = 70^{\circ}\text{C}$)).

Determinación del grosor de los depósitos de metal o aleación metálica y velocidad de chapado

El contenido de fósforo y el grosor del depósito se midieron en 5 puntos de cada substrato mediante XRF usando el instrumento de XRF Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Alemania). Suponiendo una estructura en capas del depósito, el grosor de capa se puede calcular a partir de tales datos de XRF. La velocidad de chapado se calculó dividiendo el grosor de la capa obtenida entre el tiempo necesario para obtener dicho grosor de capa.

Determinación del brillo

El brillo de los depósitos de metal y aleación metálica se determinó por inspección visual.

Investigación de la uniformidad superficial de las capas de metal o aleación metálica

25 La uniformidad de la superficie exterior de las capas de metal o aleación metálica se determinó con un microscopio de fuerza atómica de barrido (Digital Instruments, Nano-Scope equipado con un PointProbe® de Nanosensors con un radio de punta inferior a 7 nm), tamaño de barrido $5 \times 5 \mu\text{m}$, barrido en modo de contacto intermitente. Se obtuvieron valores de S_Q (rugosidad media cuadrática) mediante estas medidas y se proporcionan con los respectivos ejemplos a continuación.

30 Datos analíticos

Se obtuvieron espectros de masas en un dispositivo de LC-MS Bruker MicroTOF II (eluyente A: 5 mmol de formiato de amonio en agua, eluyente B: acetonitrilo, gradiente del sistema: eluyente A:eluyente B = 95:5 (v/v), detector: ESI-TOF MS, calibrado con formiato de litio y/o formiato de sodio (dependiente de la masa)).

35 La masa molecular promedio en peso M_w y la masa molar promedio en número M_n de los polímeros se determinaron por cromatografía de permeación de gel (GPC) usando un aparato de GPC SECurity GPC System PSS equipado con un analizador de peso molecular RI (BI-MwA) de Brookhaven, una columna TSK Oligo +3000, y estándares de PEG y PSS con $M_w =$ de 100 a 6.000 g/mol. El disolvente usado era acetonitrilo con 0,1% en volumen de ácido acético y 65% en volumen de Na_2SO_4 0,1 M.

40 Las concentraciones de metal en los baños de chapado no electrolítico se determinaron por ICP-OES en un Modell Optima 3000 DV de Perkin Elmer.

Ejemplo de síntesis 1:

45 En un reactor de vidrio se disolvieron 10,55 g (17 mmol) de β -alanina en 72,74 g de agua antes de la adición de 4,74 g (118,5 mmol) de hidróxido de sodio a la disolución. Después de la disolución completa de ambos compuestos, la disolución homogénea e incolora se calentó a 60°C . En 11 minutos, se añadieron gota a gota a la disolución 11,97 g (58,6 mmol) de éter glicéridiglicídilico. A continuación, la mezcla de reacción se calentó a 60°C durante 39 horas más antes de enfriar a 25°C . Después de reponer el agua para dar 100 g de masa total, se obtuvo una disolución al 25 por ciento en peso del modificador de la velocidad de chapado en agua.

Datos analíticos: espectro de masas $[M+H]^+ = 426,16$

Ejemplo de síntesis 2:

50 Se cargó un reactor de vidrio con 8,16 ml de agua. Se disolvieron lentamente en el disolvente 23,47 g (78 mmol) de

5 una disolución al 50 por ciento en peso de hidróxido de cesio en agua. En 7 minutos más, se añadieron 10,37 g (78 mmol) de leucina, por lo que se obtuvo una disolución transparente e incolora. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y en 19 minutos se añadieron gota a gota 78 g (39,1 mmol, 50 por ciento en peso en agua, Mn = 1.000 Da) de éter polietilenglicídico. La mezcla de reacción se agitó durante 5,5 horas más a la temperatura dada antes de enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvieron 120 g de una disolución amarilla transparente y brillante del modificador de la velocidad de chapado (40 por ciento en peso en agua).

Datos analíticos: Mn = 1.300 Da; Mw = 1.700 Da; polidispersidad (Mw/Mn) = 1,3

Ejemplo de síntesis 3:

10 Se cargó un reactor de vidrio con 65,58 ml de agua. Se disolvieron lentamente en el disolvente 23,47 g (78 mmol) de una disolución al 50 por ciento en peso de hidróxido de cesio en agua. En 7 minutos más, se añadieron 10,37 g (78 mmol) de leucina, por lo que se obtuvo una disolución transparente e incolora. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y en 14 minutos se añadieron gota a gota 20,58 g (39,1 mmol, Mn = 526 Da) de éter polietilenglicídico. La mezcla de reacción se agitó durante 5,5 horas más a la temperatura dada antes de enfriar a temperatura ambiente. Se obtuvieron 120 g de una disolución transparente y ligeramente amarilla del modificador de la velocidad de chapado (40 por ciento en peso en agua).

Datos analíticos: Mn = 700 Da; Mw = 900 Da, polidispersidad (Mw/Mn) = 1,4.

Ejemplo de síntesis 4:

20 Se cargó un reactor de vidrio con 30,37 ml de agua. Se disolvieron lentamente en el disolvente 33,0 g (10 mmol) de una disolución al 50 por ciento en peso de hidróxido de cesio en agua. En 5 minutos más, se añadieron 14,6 g (110 mmol) de leucina, por lo que se obtuvo una disolución transparente e incolora. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y en 20 minutos se añadieron gota a gota 22,03 g (55,1 mmol, Mn = 200 Da) de éter polietilenglicídico. La mezcla de reacción se agitó durante una hora más a la temperatura dada antes de enfriar a temperatura ambiente. Se añadió agua en suficiente cantidad para obtener 100 g de disolución transparente y amarilla del modificador de la velocidad de chapado (34,7 por ciento en peso en agua).

25 Datos analíticos: espectro de masas $[M+H]^+$ = 569,36 y $[M+2H]^{++}$ = 329,1

Ejemplo de síntesis 5:

30 Se cargó un reactor de vidrio con 30,76 ml de agua. Se disolvieron lentamente en el disolvente 34,2 g (114 mmol) de una disolución al 50 por ciento en peso de hidróxido de cesio en agua. En 5 minutos más, se añadieron 15,14 g (114 mmol) de leucina, por lo que se obtuvo una disolución transparente e incolora. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y en 20 minutos se añadieron gota a gota 19,90 g (57,1 mmol) de éter etilenglicídico. La mezcla de reacción se agitó durante una hora más a la temperatura dada antes de enfriar a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se diluyó con 300 ml de agua y se obtuvo una disolución transparente incolora del modificador de la velocidad de chapado (9,7 por ciento en peso en agua).

Datos analíticos: espectro de masas $[M+2H]^{++}$ = 516,36

35 Ejemplo de síntesis 6:

40 Se cargó un reactor de vidrio con 26,69 ml de agua. Se disolvieron lentamente en el disolvente 33,0 g (10 mmol) de una disolución al 50 por ciento en peso de hidróxido de cesio en agua. En 5 minutos, se añadieron 9,41 g (71 mmol) de leucina, por lo que se obtuvo una disolución transparente e incolora. La mezcla de reacción se calentó a 60°C y en 16 minutos se añadieron gota a gota 42,6 g (35,5 mmol, Mn = 600 Da) de éter polipropilendiglicídico. La mezcla de reacción se agitó durante una hora más a la temperatura dada antes de enfriar a temperatura ambiente. Se añadió agua en cantidad suficiente para obtener 100 g de disolución transparente y amarilla del modificador de la velocidad de chapado (42,1 por ciento en peso en agua).

Datos analíticos: espectro de masas $[M+H]^+$ = 861,346

Ejemplo de aplicación 1: chapado de níquel (comparativo)

45 Los baños de chapado no electrolítico de níquel se han preparado disolviendo una sal de níquel, varias concentraciones c de β-alanina y otros aditivos como se listan a continuación en agua.

NiSO ₄ .6H ₂ O	26,28 g/l,	0,1 mol/l
Agente complejante		0,255 mol/l
Hipofosfito de sodio monohidrato	31,8 g/l	0,3 mol/l

50 El pH del baño de chapado era 4,8 y se calentó a 88°C para la deposición de aleaciones de níquel y fósforo sobre

substratos. Los substratos se sumergieron en los baños de chapado durante 120 minutos. Durante la deposición se purgó aire a través del baño de chapado. Se determinó la velocidad de chapado en relación con la concentración de la β -alanina aditiva y se puede encontrar en la Tabla 1.

5 Tabla 1: velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de níquel y fósforo en relación con la concentración de β -alanina.

c (β -alanina) [$\mu\text{mol/l}$]	Velocidad de chapado [$\mu\text{m/h}$]
0	12
10	12
100	12
1.000	10

La velocidad de chapado del baño de níquel y fósforo no cambia en un amplio intervalo de concentraciones de β -alanina. Sólo a concentraciones más altas de dicho aditivo se observó una ligera reducción de la velocidad de chapado.

10 Ejemplo de aplicación 2: deposición de capas de níquel y fósforo (de la invención)

Los experimentos como se describe en el Ejemplo de Aplicación 1 se repitieron con el modificador de la velocidad de chapado del Ejemplo de síntesis 1. Se determinó la velocidad de chapado obtenida en relación con la concentración del modificador de la velocidad de chapado y se puede encontrar en la siguiente Tabla 2.

15 Tabla 2: velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de níquel y fósforo en relación con la concentración del modificador de la velocidad de chapado.

c (aditivo) [$\mu\text{mol/l}$]	Velocidad de chapado [$\mu\text{m/h}$]
0	12
10	10,3
100	7,0
1.000	4,5

20 Se puede ver fácilmente que el modificador de la velocidad de chapado del Ejemplo de síntesis 1 reduce la velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de níquel y fósforo ya en concentraciones muy pequeñas. La reducción de la velocidad de chapado es aún más pronunciada a mayores concentraciones del modificador de la velocidad de chapado.

Ejemplo de aplicación 3 - Velocidad de chapado de baños de chapado no electrolítico de cobre

25 Los baños de chapado no electrolítico de cobre se han preparado disolviendo una sal de cobre, varias concentraciones c de modificadores de la velocidad de chapado y bases (hidróxido de sodio e hidróxido de cesio) y agentes complejantes típicos en agua. La concentración de iones de cobre en dicho baño de chapado no electrolítico de cobre era 3,25 g/l. Se usó ácido glioxílico como agente reductor, se añadió ácido fórmico como potenciador. El pH de los baños de chapado estaba entre 12 y 13 con la base dada en la Tabla 3 y se calentaron a 35°C para la deposición de cobre sobre substratos. Los substratos se sumergieron en los baños de chapado durante 20 minutos. Durante la deposición se purgó con nitrógeno a través de los baños de chapado. La tasa de chapado en relación con la concentración de los aditivos y bases se puede encontrar en la Tabla 3.

30

Tabla 3: Velocidad de chapado de los baños de chapado no electrolítico de cobre.

Aditivo, base usada para el ajuste de pH	Grosor del depósito [nm] después de 20 min	Rugosidad de la superficie S_q [nm]
Substrato (sin depósito)	-	0,72
Sin aditivo (comparativo), NaOH	626±9	140
Sin aditivo (comparativo), CsOH	337±12	96
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 1, CsOH	86±2	10,97
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 2, NaOH	109±5	4,83
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 2, CsOH	68,8±1,1	10,14
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 3, CsOH	70,9±1,1	6,95
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 4, CsOH	75,5±1,6	6,75
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 5, CsOH	81,7±1,6	7,05
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 6, CsOH	84±3	6,72
Mezcla de los Ejemplos de síntesis 2 (10 mg/l) y 6 (10 mg/l), dipiridilo (5 mg/l), CsOH	68±7	6,02
100 mg/l de Ejemplo de síntesis 2, CsOH	80±3	6,93

5 La adición de modificadores de la velocidad de chapado al baño de chapado de cobre descrito anteriormente permite una velocidad de chapado reducida y mejora la uniformidad de los depósitos de cobre en comparación con un baño sin ningún modificador de la velocidad de chapado. Esto es casi independiente de la base usada en los experimentos. Sin embargo, el hidróxido de cesio como base parece aumentar ligeramente el efecto del modificador de la velocidad de chapado. Además, son suficientes pequeñas concentraciones de modificadores de la velocidad de chapado tales como 10 mg/l para conseguir dichos efectos. Los depósitos de cobre son brillantes y de un típico color de cobre.

10 Ejemplo de aplicación 4 - Velocidad de chapado de baños de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio.

Se preparó un baño de chapado de cobalto y wolframio disolviendo los siguientes componentes en agua

CoSO₄.7H₂O 12,5 g/l 0,045 mol/l

Na₂WO₄.2H₂O 16,5 g/l 0,050 mol/l

15 Agente complejante 0,945 mol/l

Hipofosfito de sodio monohidrato 29,8 g/l 0,176 mol/l

El baño de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio se calentó a 77°C y los substratos se sumergieron en dicho baño durante 20 min.

Tabla 4: velocidad de chapado de un baño de chapado no electrolítico de aleación de cobalto.

Aditivo	Grosor de la capa de CoWP [nm]	Desviación estándar del grosor [nm]	Grosor relativo [%]
Sin aditivo (comparativo)	169	10	100
100 mg/l del Ejemplo de síntesis 2 (de la invención)	126	9	74,6

20 Se puede observar claramente que el modificador de la velocidad de chapado en el baño de chapado no electrolítico

de cobalto y wolframio permite una velocidad de chapado reducida de la deposición de cobalto y wolframio.

Ejemplo de aplicación 5 - Velocidad de chapado de baños de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio

5 Se han añadido 100 mg/l del Ejemplo de Síntesis 1 al baño de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio como se describe en el Ejemplo de Aplicación 4. Similarmente, se ha usado el mismo sustrato que el usado en el ejemplo anterior para chapar sobre él. La velocidad de chapado relativa del baño de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio se redujo en un 20,2% (en comparación con un baño de chapado no electrolítico de cobalto y wolframio sin ningún aditivo). Por consiguiente, la velocidad de chapado se redujo de manera decisiva mediante el modificador de la velocidad de chapado.

10 Ejemplo de aplicación 6 - Comparación de la velocidad de chapado de baños de chapado no electrolítico que contienen PEGs y modificadores de la velocidad de chapado

15 Los baños de chapado no electrolítico de cobre como se describe en el Ejemplo de Aplicación 3 (que contiene una fuente de hidróxido) se usaron para comparar el efecto de los polietilenglicoles y los modificadores de la velocidad de chapado sobre la velocidad de chapado y la estabilidad del baño de chapado. El modificador de la velocidad de chapado del Ejemplo de síntesis 2 (de la invención) y polietilenglicol PEG 600 (comparativo) se disolvieron por lo tanto en los baños de chapado. A continuación, los sustratos se sumergieron en el chapado ($T = 35^{\circ}\text{C}$, $t = 20 \text{ min}$). La velocidad de chapado obtenida en relación con los aditivos se puede encontrar en la Tabla 5.

Tabla 5: velocidad de chapado del baño de chapado no electrolítico de cobre que contiene PEGs y modificadores de la velocidad de chapado.

	Grosor del depósito [nm]	Velocidad de chapado [nm/h]
Sin aditivo (comparativo)	287±15	861±45
83,3 µmol/l de modificador de la velocidad de chapado del ejemplo de síntesis 2 (de la invención)	121,5±6	364,5±18
83,3 µmol/g de PEG 600 (comparativo)	255±3	765±9

20 Se puede deducir sin ambigüedad que el modificador de la velocidad de chapado reduce la velocidad de chapado significativamente más que el polietilenglicol (PEG 600). Por lo tanto, los modificadores de la velocidad de chapado proporcionan un efecto mucho más pronunciado que los aditivos descritos en la técnica anterior (documento US 7.220.296 B1). Además, los baños de chapado que contenían polietilenglicol no eran estables y precipitaron sales de
25 cobre en el baño en 3 días, mientras que el baño de chapado que contenía el modificador de la velocidad de chapado era estable durante el mismo período de tiempo (es decir, no mostró ninguna precipitación).

Ejemplo de aplicación 7 - Estabilidad de los baños de chapado no electrolítico de cobre

30 Se preparó un baño de chapado no electrolítico de cobre tal como se describe en el Ejemplo de Aplicación 3 (que contiene una fuente de hidróxido). El baño de chapado no electrolítico que contiene diferentes modificadores de la velocidad de chapado se dejó reposar durante 24 horas y a continuación se inspeccionó visualmente para detectar cualquier precipitado. Además, se investigaron las concentraciones de cobre restantes de dos baños de chapado ejemplares.

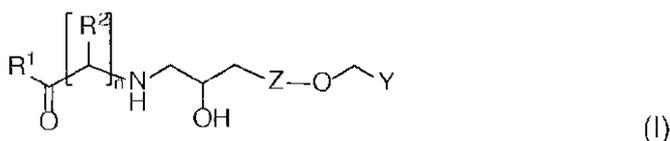
Tabla 6: estabilidad de baños de chapado no electrolítico de cobre que contienen modificadores de la velocidad de chapado.

c (aditivo) [µmol/l]	Estabilidad visual después de 24 h	c (iones Cu) [g/l]
Sin aditivo (comparativo)	Precipitado substancial	0,3
Ejemplo de síntesis 2 (de la invención)	Sin precipitado, disolución azul oscuro	3,2
Ejemplo de síntesis 3 (de la invención)	Sin precipitado, disolución azul oscuro	No determinada

35 La adición de modificadores de la velocidad de chapado incrementa substancialmente la vida útil de un baño de chapado no electrolítico de cobre. Esto se puede ver ya en la inspección visual de tales baños de chapado después de 24 h. La concentración restante de iones cobre es 10 veces mayor si se ha añadido un modificador de la velocidad de chapado al baño de chapado. Por lo tanto, no se requiere un agente estabilizante típico.

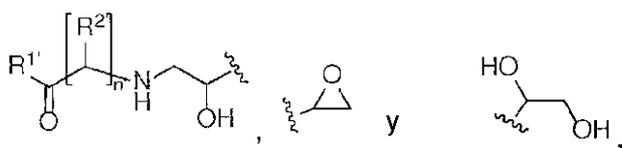
REIVINDICACIONES

1. Un baño de chapado no electrolítico para la deposición de cobre, níquel, cobalto o sus aleaciones que comprende por lo menos una fuente de iones metálicos y por lo menos un agente reductor, caracterizado por el hecho de que el baño de chapado no electrolítico comprende además un modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (I)

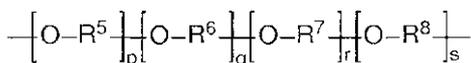


en la que los restos monovalentes de R¹ a R², el grupo terminal Y y un grupo separador divalente Z y un índice n se seleccionan de los siguientes grupos

- R¹ se selecciona del grupo que consiste en -O-R³ y -NH-R⁴ en la que R³ se selecciona de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, alquilo, arilo, y R⁴ se selecciona de hidrógeno, alquilo y arilo;
- R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilarilo y arilo;
- Y se selecciona del grupo que consiste en

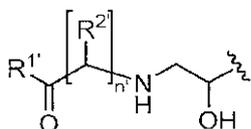


en la que el resto monovalente R¹ se selecciona del grupo que consiste en -O-R³ y -NH-R⁴ en la que R³ se selecciona de hidrógeno, litio, sodio, potasio, rubidio, cesio, amonio, alquilo, arilo y R⁴ se selecciona de hidrógeno, alquilo y arilo y el resto monovalente R² se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo, alquilarilo y arilo y n es un número entero que varía de 1 a 2;



- Z es en la que de R⁵ a R⁸ son restos alquilenos saturados no ramificados en los que el hidrógeno individual unido a dichos restos alquilenos saturados no ramificados en cada caso está opcionalmente substituido con un grupo funcional seleccionado de alquilo, arilo e hidroxilo (-OH); en la que p es un número entero que varía de 1 a 100, q es un número entero que varía de 0 a 99, r es un número entero que varía de 0 a 99, s es un número entero que varía de 0 a 99 con la condición de que la suma de (p + q + r + s) varíe de 1 a 100; y
- n es un número entero que varía de 1 a 2.

2. Un baño de chapado no electrolítico según la reivindicación 1, caracterizado por el hecho de que Y es



3. Un baño de chapado no electrolítico según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por el hecho de que los restos de R⁵ a R⁸ en el modificador de la velocidad de chapado son restos alquilenos de C₁ a C₆ saturados no ramificados en los que el hidrógeno individual unido a dichos restos alquilenos saturados no ramificados en cada caso opcionalmente está substituido con un grupo funcional seleccionado de alquilo, arilo e hidroxilo.

4. Un baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los restos de R⁵ a R⁸ en el modificador de la velocidad de chapado se seleccionan del grupo que consiste en etano-1,2-diilo (-CH₂-CH₂-), propano-1,2-diilo (-CH(CH₃)-CH₂-), butano-1,2-diilo (-CH(CH₂-CH₃)-CH₂-) y 2-hidroxiopropano-1,3-diilo (-CH₂-CH(OH)-CH₂-).

5. Un baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado

por el hecho de que el modificador de la velocidad de chapado según la fórmula (I) está contenido en el baño de chapado no electrolítico en una concentración de 0,1 a 1.500 $\mu\text{mol/l}$.

5 6. El baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que la fuente de iones metálicos se selecciona de sales solubles en agua de cobre, níquel y cobalto y compuestos solubles en agua de cobre, níquel y cobalto.

7. El baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que el baño de chapado no electrolítico comprende además un agente estabilizante.

10 8. El baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que la fuente de iones metálicos es una fuente de iones níquel seleccionada de sales de níquel solubles en agua y compuestos de níquel solubles en agua y en el que el agente reductor se selecciona de compuestos de hipofosfito, agentes reductores basados en boro, formaldehído, hidracina y sus mezclas.

15 9. El baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que la fuente de iones metálicos es una fuente de iones cobalto seleccionada de sales de cobalto solubles en agua y compuestos de cobalto solubles en agua y en el que el agente reductor se selecciona de compuestos de hipofosfito, agentes reductores basados en boro, formaldehído, hidracina y sus mezclas.

20 10. El baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones 6 y 7, en el que la fuente de iones metálicos es una fuente de iones cobre seleccionada de sales de cobre solubles en agua y compuestos de cobre solubles en agua y el por lo menos un agente reductor se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, paraformaldehído, ácido glioxílico, fuentes de ácido glioxílico, aminoboranos, borohidruros alcalinos, hidracina, polisacáridos, azúcares, ácido hipofosfórico, ácido glicólico, ácido fórmico, sales de los ácidos antes mencionados y sus mezclas.

11. Un procedimiento para la deposición de un metal o aleación metálica, que comprende las etapas de

(i) proporcionar un sustrato;

25 (ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño de chapado no electrolítico según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10; y depositar por ello un metal o aleación metálica sobre por lo menos una porción de dicho sustrato.

12. El procedimiento para la deposición de un metal o aleación metálica según la reivindicación 11, en el que el procedimiento comprende además la etapa de

(i.a) pretratar el sustrato.

30 13. El procedimiento para la deposición de un metal o aleación metálica según la reivindicación 11 o 12, en el que los sustratos se seleccionan del grupo que consiste en vidrio, plástico, silicio, dieléctricos y sustratos metálicos.

35 14. El procedimiento para la deposición de un metal o aleación metálica según la reivindicación 13, en el que los sustratos se seleccionan de placas de circuito impreso, soportes de chips, obleas de semiconductor, soportes de circuitos y dispositivos de interconexión.

15. El procedimiento para la deposición de un metal o aleación metálica según la reivindicación 13, en el que los sustratos se seleccionan de láminas de poliimida (PI) y poli(tereftalato de etileno) (PET).