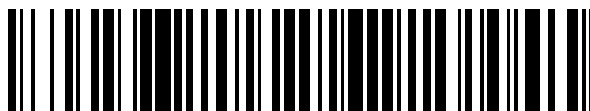


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 644 268**

51 Int. Cl.:

C25D 5/18	(2006.01)
C25D 7/12	(2006.01)
H01L 21/768	(2006.01)
H01L 21/288	(2006.01)
C25D 5/02	(2006.01)
C25D 3/38	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.01.2012 PCT/US2012/022758**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.08.2012 WO12103357**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.01.2012 E 12703929 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2668317**

54 Título: **Proceso para rellenar surcos de contacto en microelectrónica**

30 Prioridad:

26.01.2011 US 201161436569 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.11.2017

73 Titular/es:

**MACDERMID ENTHONE INC. (100.0%)
245 Freight Street
Waterbury, CT 06702, US**

72 Inventor/es:

**RICHARDSON, THOMAS, B.;
ABYS, JOSEPH, A.;
SHAO, WENBO;
WANG, CHEN;
PANECCASIO, JR., VINCENT;
WANG, CAI;
LIN, XUAN y
ANTONELLIS, THEODORE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 644 268 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

Proceso para rellenar surcos de contacto en microelectrónica

5 La presente invención se refiere a la creación de rutas conductoras en la fabricación de dispositivos microelectrónicos, y más particularmente a un método para rellenar surcos de contacto, especialmente surcos de contacto que son relativamente profundos y/o que tienen una dimensión de entrada relativamente pequeña.

10 Entre las aplicaciones de la invención se encuentra la creación de las denominadas interconexiones de "surco de contacto a través de silicio" de chips de circuitos integrados. La demanda de dispositivos de circuitos integrados (CI) semiconductores tales como chips de ordenador con alta velocidad de circuito y alta densidad de circuito requiere el escalado decreciente de los tamaños de los elementos en las estructuras de integración a ultraalta escala (ULSI) y de integración a muy alta escala (VLSI). La tendencia hacia menores tamaños de dispositivo y mayor densidad de circuito requiere la disminución de las dimensiones de los elementos interconectados y el aumento de su densidad.

15 Un elemento interconectado es un elemento que tiene un surco de contacto o zanja formado en un sustrato dieléctrico que a continuación se rellena con metal, por lo general cobre, para producir una interconexión eléctricamente conductora. El cobre, que tiene mejor conductividad que cualquier metal excepto la plata, es el metal de elección dado que la metalización del cobre permite elementos menores y usa menos energía para hacer pasar electricidad. En el procesamiento de damasquinado, los elementos de interconexión de los dispositivos CI semiconductores se metalizan usando deposición electrolítica de cobre.

20

Un sustrato de dispositivo de circuito integrado semiconductor con patrones, por ejemplo, una oblea o matriz de dispositivo, puede comprender elementos de interconexión tanto pequeños como grandes. Por lo general, una oblea tiene capas de circuitería integrada, por ejemplo, procesadores, dispositivos programables, dispositivos de memoria, y similares, construidos en un sustrato de silicio. Los dispositivos de circuito integrado (CI) se han fabricado para contener surcos de contacto de pequeño diámetro y zanjas de tamaño submicrométrico que forman las conexiones eléctricas entre las capas de la estructura de interconexión. Estos elementos tienen dimensiones del orden de aproximadamente 150 nanómetros o menos, tal como aproximadamente 90 nanómetros, 65 nanómetros, o incluso 45 nanómetros.

25

30 Se ha desarrollado la suficiente química de revestimiento metálico para metalizar cobre en elementos de surco de contacto y zanja de pequeño tamaño y encuentra uso en el método de damasquinado de cobre. La metalización de damasquinado de cobre depende de aditivos de superrelleno, es decir, una combinación de aditivos que se denominan en la técnica aceleradores, niveladores, y supresores. Estos aditivos actúan conjuntamente de un modo tal que se puede rellenar cobre sin defectos en los elementos de interconexión (también denominado "superrelleno" o crecimiento "de abajo hacia arriba"). Véanse, por ejemplo, Too *et al.*, documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.776.893, Panecasio *et al.*, documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.303.992, y Commander *et al.*, documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.316.772. Los sistemas deposición electrolítica de cobre disponibles en la actualidad dependen de aditivos de superrelleno que pueden rellenar elementos de pequeño tamaño con intensidades de corriente tan altas como 6 A/dm² y en tan poco tiempo como 20 segundos, 10 segundos, o menos. Rozalia Beica, Charles Sharbono y Tom Ritzdorf desvelan en "Through Silicon Via Copper Electrodeposition for 3D Integration", Electronic Components and Technology Conference 2008, páginas 577 a 583 que mediante la aplicación apropiada de la forma de onda, se pueden conseguir mejoras en el rendimiento de relleno. La deposición inversa de pulso, implica la aplicación de una corriente directa seguida de un pulso inverso corto de alta energía, interpuesto periódicamente. El documento de Patente de Estados Unidos n.º 2010/0206737 A1 desvela un proceso de electrodeposición de cobre de alta pureza, en un surco de contacto, en un sustrato de silicio, para formar un surco de contacto a través de silicio (TSV), que incluye la inmersión del sustrato de silicio en un baño electrolítico en un sistema de revestimiento metálico electrolítico de cobre, en el que el baño electrolítico incluye un ácido, una fuente de iones de cobre, una fuente de iones ferrosos y/o férricos, y al menos un aditivo para controlar las propiedades físicas y mecánicas del cobre depositado; y la aplicación de una tensión eléctrica durante un tiempo suficiente para electrodepositar cobre de alta pureza para formar un TSV, en el que se establece un sistema redox Fe⁺²/Fe⁺³ en el baño para proporcionar iones de cobre adicionales que se electrodepositan por disolución de iones de cobre desde una fuente de cobre metálico. El documento de Patente WO2009/018581 A1 desvela un método para metalizar un elemento de surco de contacto a través de silicio en un sustrato de dispositivo de circuito integrado semiconductor que comprende sumergir el sustrato de dispositivo de circuito integrado semiconductor en una composición de deposición electrolítica de cobre que comprende una fuente de iones de cobre, un ácido sulfónico orgánico o un ácido inorgánico, o uno o más compuestos orgánicos seleccionados entre polarizadores y/o despolarizadores, e iones cloruro.

35

40

45

50

55

60 En otra forma, se puede construir una oblea para comprender uno o más surcos de contacto muy profundos. Este tipo de arquitectura de surco de contacto se conoce en la técnica como "surco de contacto a través de silicio" (TSV). En algunos dispositivos, los surcos de contacto a través de silicio permiten la interconexión eléctrica entre 2 o más obleas unidas entre sí en un apilamiento de obleas tridimensional. Después de formarse, el apilamiento de obleas 3D se puede conformar en matrices de matrices apiladas ("chips"), teniendo cada chip apilado múltiples pisos ("capas") de circuitería integrada. Dependiendo de cuándo y dónde se fabrican los surcos de contacto, se pueden caracterizar como "Surco de contacto primero - Antes FEOL" o "Surco de contacto primero - Después BEOL". En

65

ambos casos, los surcos de contacto se fabrican antes de la adhesión o unión de oblea/matriz. La tercera categoría de TSV es el surco de contacto al final, lo que significa que el surco de contacto se construye después de la adhesión o unión de oblea/matriz.

- 5 Los surcos de contacto a través de silicio son componentes críticos de los circuitos integrados tridimensionales, y se pueden encontrar en dispositivos RF, MEM, sensores de imagen CMOS, memorias Flash, DRAM, SRAM, dispositivos analógicos, y dispositivos lógicos.

10 La profundidad de un TSV depende del tipo de surco de contacto (surco de contacto primero o surco de contacto al final), y la aplicación. La profundidad del surco de contacto puede variar del orden de 20 micrómetros a aproximadamente 500 micrómetros, por lo general entre aproximadamente 50 micrómetros y aproximadamente 250 micrómetros o entre aproximadamente 25 y aproximadamente 200 micrómetros, por ejemplo, entre aproximadamente 50 y aproximadamente 125 micrómetros. Las aberturas de surco de contacto en TSV han tenido dimensiones de entrada, tales como el diámetro, del orden de entre aproximadamente 200 nm a aproximadamente 200 micrómetros, tal como entre aproximadamente 1 y aproximadamente 75 micrómetros, por ejemplo, entre aproximadamente 2 y aproximadamente 20 micrómetros. En ciertos montajes de chip de circuito integrado altamente densos, la dimensión de entrada del surco de contacto es preferente o necesariamente pequeña, por ejemplo, en el intervalo de 2 micrómetros a 20 micrómetros.

20 Algunos surcos de contacto a modo de ejemplo para los que se adapta el proceso de la invención incluyen 5 μ de ancho x 40 μ de profundidad, 5 μ de ancho x 50 μ de profundidad, 6 μ de ancho x 60 μ de profundidad, y 8 μ de ancho x 100 μ de profundidad. De ese modo, se puede observar que el proceso de la invención se adapta para rellenar surcos de contacto que tienen una relación de aspecto $> 3:1$, por lo general mayor de 4:1, ventajosamente en el intervalo entre aproximadamente 3:1 y aproximadamente 100:1 o entre 3:1 y 50:1, más habitualmente en el intervalo entre aproximadamente 4:1 y aproximadamente 20:1, aún más habitualmente en el intervalo entre aproximadamente 5:1 y aproximadamente 15:1. Sin embargo, se ha de entender que el proceso es bastante eficaz para rellenar surcos de contacto de relación de aspecto muy inferior, por ejemplo, 3:1, 2:1, 1:1, 0.5:1 o incluso 0.25:1 o inferior. De ese modo, aunque el nuevo proceso ofrece ventajas particulares en el caso de relaciones de aspecto elevadas, la aplicación del proceso al relleno de surcos de contacto de relación de aspecto inferior está completamente dentro de la contemplación de la invención.

35 Se ha descubierto que en el relleno de surcos de contacto profundos, y especialmente surcos de contacto profundos con dimensiones de entrada relativamente pequeñas, son difíciles de mantener tasas de deposición satisfactorias durante todo el proceso de llenado. A medida que el grado de llenado excede de un 50 %, por lo general la tasa de deposición disminuye, y la tasa continúa disminuyendo en función del grado de llenado. La sobrecarga puede ser más espesa como resultado. Además, debido a la absorción de nivelador sobre la superficie de cobre de las paredes laterales y el fondo como se discute posteriormente en el presente documento, el contenido de impurezas del depósito también puede tender a aumentar. Los surcos de contacto profundos también son vulnerables a la formación de juntas y vacíos, una tendencia que también se puede agravar cuando la dimensión de entrada es pequeña y la relación de aspecto es alta.

45 Se conoce en la técnica el uso de corrientes de pulso, que incluyen por lo general pulsos inversos en los que el sustrato de electrodeposición se vuelve anódico durante parte del ciclo de deposición. Como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.793.795, las corrientes de pulso con inversión son ventajosas ya que permiten el uso de ánodos insolubles dimensionalmente estables en el proceso de revestimiento metálico sin polarización del ánodo debido a la liberación de oxígeno en la superficie del ánodo.

50 Los pulsos inversos y los períodos de desconexión y también la transferencia masa de los iones de cobre de la solución electrolítica de revestimiento metálico en masa son útiles para reponer la concentración de iones de cobre en la capa límite adyacente a la superficie de metalización, evitando y remediando de ese modo la polarización del cátodo y asegurando que la deposición de cobre transcurre con preferencia con respecto a las reacciones catódicas no deseadas tales como generación de hidrógeno y combustión.

Sumario de la Invención

55 En resumen, la invención se refiere un proceso para metalizar elementos de surcos de contacto a través de silicio en un dispositivo de circuito integrado semiconductor. El dispositivo comprende una superficie que tiene un elemento de surco de contacto en la misma, comprendiendo el elemento de surco de contacto una pared lateral que se extiende desde dicha superficie, y un fondo. La pared lateral, el fondo y dicha superficie tienen un sustrato de metalización sobre la misma para deposición de cobre, comprendiendo dicho sustrato de metalización una capa de semilla. El proceso comprende sumergir dicho sustrato de metalización en una composición de deposición electrolítica de cobre, en el que el elemento de surco de contacto a través de silicio tiene una dimensión de entrada entre 1 micrómetro y 25 micrómetros, una dimensión de profundidad entre 50 micrómetros y 300 micrómetros, y una relación de aspecto mayor de aproximadamente 2:1. El sustrato de metalización proporciona un cátodo para la deposición electrolítica de cobre sobre el mismo. En el proceso, el sustrato de metalización está en contacto con una composición de deposición electrolítica de cobre. La composición de deposición comprende una fuente de iones de

cobre, un componente ácido seleccionado entre un ácido inorgánico, un ácido sulfónico orgánico, y las mezclas de los mismos, un acelerador, un supresor, un nivelador, e iones cloruro. Se establece un circuito de electrodeposición que comprende un ánodo, la composición electrolítica, el cátodo mencionado anteriormente, y una fuente de energía. Se aplica un potencial entre el ánodo y el cátodo, que establece una polaridad positiva en dicho ánodo y una polaridad negativa en dicho cátodo, durante un ciclo de relleno del surco de contacto para generar una corriente de electrodeposición catódica que causa la reducción de iones de cobre en el cátodo, revistiendo cobre de ese modo sobre el sustrato de metalización en el fondo y la pared lateral del surco de contacto, revistiendo preferentemente con metal el surco de contacto sobre el fondo y la pared lateral inferior para causar el relleno del surco de contacto desde el fondo con cobre. Durante el ciclo de relleno, la polaridad del circuito se invierte durante una pluralidad de intervalos para generar un potencial anódico en el sustrato de metalización y desorber el nivelador de la superficie de cobre dentro del surco de contacto. La deposición de cobre se reanuda restableciendo la superficie de cobre dentro del surco de contacto como el cátodo del circuito, produciendo de ese modo un elemento de surco de contacto relleno de cobre, en el que la relación de duración acumulada de corriente catódica durante la deposición de cobre en dicho ciclo de relleno con respecto a la duración acumulada de todos los intervalos de potencial anódico en dicho sustrato de metalización es al menos 80:1; en el que el ciclo de relleno del surco de contacto comprende una pluralidad de intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales en cada uno de los cuales la transferencia de carga anódica media es al menos 3×10^4 culombios/cm² integrada sobre el área superficial electródica total de dicho sustrato de metalización, y en el que entre los intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales, la transferencia de carga de corriente catódica media integrada sobre el área superficial electródica total de dicho sustrato de metalización es al menos $1,5 \times 10^2$ culombios/cm².

La invención se refiere además a un proceso tal en el que al menos un intervalo de potencial anódico prevalece hasta el grado de una transferencia de carga media de al menos aproximadamente 3×10^4 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total de dicho sustrato de metalización.

La invención se refiere además a un proceso tal en el que el ciclo de relleno comprende una pluralidad de intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales en cada uno de los cuales la transferencia de carga anódica media es al menos aproximadamente 3×10^4 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total de dicho sustrato de metalización, y en el que, entre intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales sucesivos, la transferencia de carga de corriente directa (catódica) neta media integrada sobre dicha área superficial total del sustrato de metalización es al menos aproximadamente 1×10^2 culombios/cm².

En otra realización, la invención se refiere a un proceso tal en el que la relación de la transferencia de carga acumulada en el circuito durante la deposición de cobre en el ciclo de relleno con respecto a la transferencia de carga acumulada durante la suma de todos los intervalos de potencial anódico es al menos aproximadamente 50:1 y al menos un intervalo de potencial anódico prevalece hasta el grado de una transferencia de carga media de al menos aproximadamente 5×10^5 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total de dicho sustrato de metalización.

Otros elementos serán en parte evidentes y en parte se señalarán posteriormente del presente documento.

Breve descripción de las figuras

Las Figuras 1A a 1D son ilustraciones esquemáticas del efecto de la difusión en el mecanismo de electrodeposición de cobre sobre el fondo y la pared lateral de un surco de contacto a partir de una solución electrolítica que contiene iones de cobre, un acelerador, un supresor y un nivelador.

Las Figuras 1E y 1F muestran el efecto de un intervalo de potencial anódico en la superficie de metalización en el reestablecimiento de tasas de electrodeposición satisfactorias en el relleno del fondo de un surco de contacto después de que se haya inhibido significativamente la difusión de nivelador de la electrodeposición de abajo a arriba.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un aparato y un proceso para el revestimiento metálico de cobre de surcos de contacto través de silicio de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3A es una micrografía de una sección de un chip integrado que muestra surcos de contacto rellenos mediante un proceso de revestimiento metálico de acuerdo con un proceso comparativo que no incluye los intervalos de potencial anódico del proceso de la invención; y

La Figura 3B es una micrografía de una sección de un chip integrado que muestra surcos de contacto rellenos mediante el proceso de revestimiento metálico de la presente invención.

Descripción de realizaciones preferidas

En las Figuras 1A a 1F se ilustra de forma esquemática el mecanismo de deposición de cobre sobre un sustrato de metalización que comprende la superficie 3 de un chip integrado 1 que tiene un surco 5 de contacto en la superficie.

Se aplica una capa de semilla al fondo y la pared lateral del surco de contacto y la superficie exterior del chip que define conjuntamente el sustrato de metalización. La capa de semilla se aplica mediante medios convencionales tales como deposición física o química de vapor. El chip que comprende el sustrato de metalización se sumerge en una composición electrolítica que comprende iones de cobre, un contraión para los iones de cobre, un ácido, un acelerador, un supresor, un nivelador, y por lo general otros aditivos de baño electrolítico tal como una sal de cloruro.

En la electrodeposición de cobre sobre el sustrato de metalización, los componentes de acelerador y supresor, y nivelador del baño electrolítico cooperan para estimular el relleno del fondo del surco de contacto. Este efecto se ilustra en las Figuras 1A a 1D.

Antes de la inmersión en el baño electrolítico de revestimiento metálico, el chip integrado u otro dispositivo electrónico preferentemente se "humedece previamente" con agua u otra solución en la que la concentración de nivelador y supresor es generalmente menor que la concentración de estos componentes en el baño electrolítico. El humedecimiento previo ayuda a evitar la introducción de burbujas de aire arrastradas cuando el dispositivo se sumerge en el baño electrolítico. El humedecimiento previo también se puede usar para acelerar el relleno de huecos. Para este fin, la solución de humedecimiento previo puede contener un electrolito de cobre, con o sin aditivos. Alternativamente, la solución puede contener solo el componente de acelerador, o una combinación de todos los aditivos.

Preferentemente, el dispositivo se humedece previamente con agua, por ejemplo, un medio acuoso desprovisto de concentraciones funcionales de componentes activos, lo más preferentemente agua desionizada. De ese modo, a medida que el dispositivo humedecido se sumerge en el baño electrolítico, la película de agua permanece como capa de difusión (capa límite) entre la solución electrolítica en masa y el sustrato de metalización sobre el campo (exterior) del dispositivo y dentro del surco de contacto. Para que funcione el proceso electrolítico, los iones de cobre se deben difundir desde la solución en masa a través de la capa límite al sustrato de metalización. Cada uno de los demás componentes activos, con el fin de proporcionar su función, también se deben difundir a través de la capa límite a la superficie catódica. Después de la inmersión inicial, comienza la difusión y está conducida por el gradiente de concentración a través de la capa límite. Después de que se aplique un potencial, los iones de cobre y otros componentes cargados positivamente también se conducen al cátodo mediante el campo eléctrico. A medida que transcurre el proceso electrolítico y los componentes del baño de revestimiento metálico en masa se retiran de la capa límite, la composición de la capa límite cambia, pero siempre está presente una capa límite relativamente quiescente como barrera a la transferencia de masa a través del proceso electrolítico.

El acelerador es por lo general una molécula orgánica relativamente pequeña que funciona como un agente de transferencia de electrones y que se difunde fácilmente y se une por sí misma al sustrato de metalización incluso en ausencia de un potencial aplicado. Los iones de cobre, que son móviles y están presentes habitualmente en el baño a concentraciones considerablemente mayores que los demás componentes, también se difunden fácilmente a través de la capa límite y entran en contacto con el sustrato de metalización. A medida que se aplica un potencial catódico al sustrato de metalización, se acelera la difusión de los iones de cobre bajo la influencia del campo eléctrico. Inicialmente, las concentraciones de supresor y nivelador en el sustrato de metalización y en la capa límite permanecen relativamente bajas, especialmente dentro del surco de contacto. En las superficies del exterior del chip, la transferencia de masa de supresor y nivelador a través de la capa límite se estimula por convección y por lo general se estimula además por agitación. Pero a causa de que el surco de contacto es muy pequeño, se mitigan el grado de convección y el efecto de la agitación, de un modo tal que la transferencia de supresor y nivelador a la superficie de cobre dentro del surco de contacto se retarda con respecto a la tasa de transferencia de masa de estos componentes en el sustrato de metalización en el campo o en los tramos superiores del surco de contacto. En efecto, se podría considerar que el contenido completo del surco de contacto constituye una capa límite entre la solución en masa fuera de la entrada del surco de contacto y la pared interior (la pared lateral y el fondo) del surco de contacto.

La Figura 1A ilustra los perfiles de concentración para acelerador, supresor, y nivelador en y por encima del surco de contacto después de un periodo relativamente corto de operación después de la aplicación de una corriente catódica al sustrato de metalización. Como se ilustra, el acelerador A se difunde rápidamente desde la superficie exterior del chip al fondo del surco de contacto, estimulando continuamente de ese modo la electrodeposición de cobre en el fondo y a lo largo de la pared lateral inferior del surco de contacto. Los iones cloruro también se difunden en la capa límite a pesar del efecto de retardo del campo eléctrico que tira de los iones de cobre hacia el cátodo. El supresor S es una molécula relativamente mayor que retarda moderadamente la transferencia de carga e inhibe la deposición de cobre, tendiendo de ese modo a requerir un potencial relativamente más negativo para la deposición de cobre. A causa de su tamaño relativo, el supresor se difunde en el surco de contacto más lentamente que el acelerador, dando como resultado un gradiente de concentración de supresor en el que la concentración de supresor en la capa límite en el sustrato de metalización disminuye con la profundidad en el surco de contacto. Estos efectos se ilustran tanto en la Figura 1A como en la Figura 1B. La Figura 1A representa los patrones de concentración poco después de la fase de inicio en la que se ha aplicado una corriente catódica con una densidad relativamente baja para estimular el revestimiento metálico de un revestimiento conformal más delgado sobre el depósito de semilla con el fin de aumentar la conductividad en la capa de metalización, mientras que la Figura 1B representa el perfil del surco de contacto a medida que progresa el relleno del fondo. Como resultado e inverso al gradiente de

concentración de supresor se produce un gradiente de potencial de electrodeposición en el que el potencial de electrodeposición negativo requerido para la deposición de cobre disminuye con la profundidad en el surco de contacto, es decir, el potencial de electrodeposición se vuelve más positivo a medida que aumenta la distancia desde la entrada del surco de contacto. De ese modo, con el potencial aplicado, la fuerza impulsora para la deposición de cobre aumenta con la profundidad, haciendo que la tasa de deposición sea la mayor en el fondo y que disminuya progresivamente a medida que disminuye la profundidad. Preferentemente, la corriente electrolítica total se mantiene a un nivel constante incluso a medida que la resistencia aumenta a lo largo de las rutas de conducción en el campo y los tramos superiores del surco de contacto debido a la adsorción de nivelador y supresor en estas superficies. Dado que esto deja a la ruta de conducción en el fondo del surco de contacto como la ruta de la menor resistencia, se estimula la deposición de cobre en el fondo del surco de contacto con respecto a la deposición en la parte superior o sobre el campo. Esto estimula un relleno ordenado del surco de contacto desde el fondo hasta la parte superior sin la formación de juntas o vacíos. Además, a causa de que el flujo de corriente total en el circuito se mantiene constante durante cualquier período definido de operación, la densidad de corriente en el fondo del surco de contacto, y la consecuente tasa de relleno, en realidad aumentan a medida que transcurre la operación y aumenta la oclusión de nivelador en las superficies del campo y las partes superiores del surco de contacto.

Como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.670.950, el potencial de deposición también se ve básicamente influido por el grado de agitación, y más particularmente por el grado de turbulencia o flujo relativo en la superficie del sustrato. Una mayor turbulencia en, y/o flujo relativo a lo largo de, el sustrato tiene el efecto de requerir un potencial de electrodeposición más negativo para la deposición de cobre. De ese modo, en las superficies que se ven influidas por la agitación, la agitación suprime la tasa de electrodeposición de cobre por estimulación de la adsorción de nivelador y/o supresor desde el baño electrolítico que contiene estos componentes. Aunque la turbulencia y el flujo relativo tienden a aumentar los coeficientes de transferencia de masa a través de la capa límite para todos los componentes activos de la solución electrolítica, la agitación tiene un efecto desproporcionado en la transferencia de masa de otro modo lenta de supresor y nivelador con respecto a la transferencia comparativamente rápida de iones de cobre y acelerador, es decir, la agitación tiende a estimular la transferencia de masa de supresor y nivelador en un mayor grado que los iones de cobre y el acelerador a causa de que los iones de cobre y el acelerador tienen un tamaño pequeño y se difunden relativamente rápido bajo la influencia del campo eléctrico incluso en ausencia de turbulencia. En la mayoría de los baños electrolíticos comerciales, los iones de cobre también están presentes en concentraciones sustancialmente mayores que los demás componentes de la solución, lo que contribuye además a la disponibilidad de los iones de cobre para la electrodeposición independientemente de la agitación. Como consecuencia, la agitación del baño electrolítico puede mejorar la selectividad de la electrodeposición en el fondo del surco de contacto.

De ese modo, cuando se agita el baño electrolítico, la mayor turbulencia o flujo relativo se produce en el sustrato a lo largo de la superficie del dispositivo de circuito integrado, disminuyendo el grado de turbulencia con la profundidad en el surco de contacto. Como consecuencia de este gradiente de turbulencia descendente, la agitación aumenta la pendiente del gradiente de potencial de electrodeposición de la parte superior al fondo del surco de contacto, reforzando el efecto de las difusividades relativas de los iones de cobre y el acelerador con respecto al supresor y el nivelador para dirigir el proceso de deposición para que comience en el fondo del surco de contacto y progrese hacia arriba de una forma ordenada hasta que se rellene el surco de contacto.

Expresado de otra forma, la transferencia de masa acelerada de nivelador y supresor a la superficie catódica a lo largo de la cara del campo y las regiones superiores del surco de contacto con respecto al fondo del surco de contacto, que se induce mediante agitación, mejora la diferencia de conductividad entre la ruta eléctrica desde el ánodo al fondo del surco de contacto con respecto a las rutas eléctricas en el campo y las regiones superiores del surco de contacto. En otras palabras, la agitación mejora la selectividad frente al relleno del fondo. Además, en las condiciones de corriente constante de que se mantienen preferentemente durante cualquier fase dada del proceso de deposición, la mejora de selectividad también contribuye a un aumento en la densidad de corriente absoluta en el fondo del surco de contacto, no solo a un aumento con respecto a la densidad de corriente en las otras regiones.

De nuevo por referencia a las Figuras 1A y 1B, el nivelador L es una molécula muy grande que porta una fuerte carga positiva. Las moléculas de nivelador habituales tienen un peso molecular en el intervalo de aproximadamente 100 g/mol a aproximadamente 500.000 g/mol, por ejemplo. A causa de su tamaño, el nivelador se difunde muy lentamente, mucho más lentamente que el supresor S. Su lenta tasa de difusión asociada a su fuerte carga hace que el nivelador se concentre en las áreas del sustrato de metalización en la superficie del chip de circuito integrado y en los tramos muy superiores del surco de contacto. Cuando el nivelador se une al sustrato, no se desplaza fácilmente ni por el acelerador A ni por el supresor S. En esencia, el sistema se conduce hacia un equilibrio de fase entre la solución electrolítica y la superficie de metalización en el que la concentración de nivelador es mucho mayor que la de acelerador o supresor en la superficie. Como consecuencia adicional de su tamaño y carga, el nivelador exhibe un efecto fuertemente supresor sobre la electrodeposición, requiriendo un potencial de electrodeposición incluso más negativo que el requerido por la presencia del supresor. Siempre que el nivelador se concentre en la superficie exterior (el campo) del chip (u otro dispositivo microelectrónico) y los tramos superiores del surco de contacto, es eficaz para retardar la electrodeposición en estas superficies, minimizando de ese modo la sobrecarga indeseable y evitando el pellizcamiento y la formación de vacíos en o cerca de la entrada del surco de contacto. Una concentración demasiado elevada de nivelador en el surco de contacto puede retardar básicamente la capacidad de

relleno de abajo hacia arriba al redireccionar la ruta de corriente de menor resistencia y aumentar de ese modo la tasa de revestimiento metálico en el campo con respecto al fondo del surco de contacto y comprometer de ese modo el relleno de abajo hacia arriba deseado.

5 Cuando se inicia la electrodeposición, el nivelador L no alcanza inmediatamente una concentración significativa en la carta límite. Bajo la influencia de convección y agitación, se atrae de forma bastante rápida a la superficie de metalización del campo, pero no penetra inmediatamente en el surco de contacto hasta un grado significativo. Sin embargo, a medida que el ciclo de relleno progresa, el nivelador de difusión lenta trabaja finalmente a su modo en los tramos superiores del surco de contacto. Dado que el surco de contacto se rellena preferentemente desde el fondo, la presencia de nivelador cerca de la parte superior del surco de contacto no presenta un obstáculo en el proceso de relleno desde el fondo; y con una corriente constante en el circuito electrolítico, la adsorción del nivelador en las regiones superiores del surco de contacto redirige la corriente al fondo del surco de contacto mediante lo cual realmente se acelera la tasa de llenado en el fondo. A medida que el surco de contacto se llena progresivamente con cobre, el nivelador continúa difundirse hacia abajo en el surco de contacto. En las ubicaciones donde el nivelador se une a la pared lateral del surco de contacto y de abajo hacia arriba la superficie de cobre, se requiere un potencial de electrodeposición claramente más negativo para la deposición de cobre. A medida que transcurre la electrodeposición, el nivel de relleno (es decir, el frente de relleno de cobre) y la ubicación a la que se ha difundido el frente de nivelador se aproximan progresivamente entre sí, como se muestra en la Figura 1C. A medida que el nivel de relleno y el frente de nivelador entran en proximidad cercana, y especialmente a medida que el nivelador se adsorbe hasta un grado significativo sobre la superficie superior de cobre que rellena el surco de contacto (véase la Figura 1D), el resultado inevitable es una disminución pronunciada en la velocidad de abajo hacia arriba, redirigiéndose la corriente al campo, con el efecto adverso adicional del aumento de la sobrecarga de cobre. Como resultado, después de esto se requiere un potencial aplicado claramente mayor para impulsar el proceso hacia delante, y en estas circunstancias el patrón de deposición de cobre que resulta de forzar la corriente no es favorable. Con un potencial aplicado dado, la tasa de deposición de abajo hacia arriba disminuye significativamente y la deposición de cobre se redirige a la superficie superior, prolongando el ciclo de deposición y reduciendo claramente la productividad del proceso de relleno del surco de contacto. La difusión de nivelador en el surco de contacto retarda el proceso de llenado hacia arriba hasta un grado en que puede tardar dos horas o más completar el relleno del surco de contacto con cobre, y de ese modo aumenta la sobrecarga.

De acuerdo con la invención, se ha descubierto que el efecto adverso de la difusión de nivelador se puede resolver interrumpiendo el flujo de corriente directa durante el ciclo de relleno mediante uno o más intervalos de potencial anódico en el sustrato de metalización dando como resultado la desorción anódica del nivelador y con la mayor probabilidad del supresor como se muestra en la Figura 1E. Los intervalos de potencial anódico tienen una duración y una densidad de transferencia de carga suficientes para inhibir la adsorción incipiente de nivelador en la superficie de cobre en las regiones inferiores del surco de contacto y mantener de ese modo una tasa de relleno satisfactoria; y/o desorber el nivelador que se ha unido al sustrato de metalización, restableciendo de ese modo el acceso al sustrato de los iones de cobre y los adyuvantes que estimulan la deposición de cobre (por ejemplo, Cl^- y acelerador), y restableciendo la tasa de relleno a un valor objetivo satisfactorio. La desorción de nivelador (y supresor) bajo la influencia de un intervalo de potencial anódico se ilustra de forma esquemática en la Figura 1E. Mediante la aplicación del proceso de la invención, se ha descubierto que el revestimiento metálico de chips, sustratos de CI, PWB y otros dispositivos microelectrónicos, incluyendo el relleno de surcos de contacto, se puede llevar a cabo a una tasa de electrodeposición consistente y relativamente rápida, equiparándose a la alta productividad en un proceso de fabricación de circuito electrónico semiconductor. La Figura 1F es un esquema que muestra la desorción durante un intervalo de corriente inversa posterior al intervalo de potencial anódico ilustrado en la Figura 1E. La Figura 1F muestra que el relleno del fondo exento de juntas y exento de vacíos ha progresado hasta un grado considerable más allá del nivel conseguido en la Figura 1E. Los intervalos de potencial anódico recurrentes mantienen una tasa de electrodeposición satisfactoria y aseguran que el surco de contacto se llene por completo.

La Figura 2 es una ilustración esquemática de un proceso para rellenar surcos de contacto. La oblea 1 humedecida previamente se sumerge en una solución electrolítica acuosa 7 contenida dentro de una celda 9. Aquí, se ilustra que la oblea 1 tiene un único surco de contacto por simplicidad; en la práctica real la oblea tiene un diámetro, por ejemplo, de 4-5", 200 mm o 300 mm, y cientos de surcos de contacto y zanjás. La solución electrolítica comprende iones de cobre, un contraión para los iones de cobre, iones cloruro, un ácido, un acelerador, un supresor, y un nivelador. Opcionalmente, la solución electrolítica comprende además otros aditivos tales como un ion cloruro, otros haluros tales como bromuros, y agentes humectantes. La solución electrolítica 7 también está en contacto con un ánodo 11 sumergido en la solución. Como se indica, la oblea 1 comprende una superficie 3 que contiene un surco 5 de contacto. Se deposita una capa 13 de semilla en el fondo y a lo largo de la pared lateral del surco 5 de contacto, y sobre el área designada D de la superficie 3 de la oblea. Se establece un circuito electrolítico a medida que transcurre la electrolisis que comprende el ánodo 11, la solución 7, una fuente 15 de energía, y una superficie de metalización que es cobre que se deposita como la capa 13 y 13A de semilla. Durante el curso del flujo de corriente directa, el cobre de la capa de semilla y el cobre electrolítico depositado sobre la capa de semilla funcionan como un cátodo en el circuito electrolítico. Opcionalmente, se puede interponer una membrana divisoria de celda (no se muestra) entre el ánodo y el sustrato de metalización que funciona como el cátodo.

65

Para facilitar el relleno del fondo del surco de contacto, el baño electrolítico en el que se sumerge la oblea 1 humedecida previamente se agita, por ejemplo, mediante la circulación de la solución electrolítica entre la celda 9 y el vaso 17 de suministro de solución electrolítica a través de una bomba 19 de circulación, o alternativamente o además mediante el efecto de un agitador mecánico 21. Con la aplicación de un potencial de corriente continua suficiente desde la fuente 15 de energía, se deposita cobre desde la solución electrolítica sobre el sustrato de metalización. Debido al gradiente de potencial de electrodeposición en el surco de contacto que surge del gradiente de concentraciones de supresor y nivelador que se desarrolla como resultado de la diferencia entre las tasas de difusión de acelerador y supresor, y se acentúa mediante el efecto de la agitación, el surco 5 de contacto se rellena preferentemente desde el fondo.

Durante el ciclo de relleno, de acuerdo con la presente invención, la polaridad de la fuente de energía se invierte para establecer un potencial anódico en el sustrato de metalización durante al menos una pequeña pluralidad tal como de dos a cinco intervalos, con el fin de desorber y repeler considerablemente el nivelador y/o el supresor que se puedan haber difundido en el surco de contacto, lo que tiende a aumentar el potencial negativo de electrodeposición requerido, y retarda la tasa de deposición. Se mantiene un potencial anódico durante un periodo que sea eficaz para desorber y repeler considerablemente el nivelador y/o el supresor, detener y/o invertir el aumento del potencial de electrodeposición requerido, preferentemente mantener y/o restablecer una tasa favorable de electrodeposición sin disolución apreciable de cobre desde los laterales del surco de contacto, y lo más preferentemente para redirigir la distribución de corriente de un modo tal que la densidad de corriente en el fondo del surco de contacto aumente con respecto a la densidad de corriente sobre el campo y los tramos superiores del surco de contacto. Durante el intervalo anódico, las moléculas de nivelador y/o supresor cargadas positivamente se impulsan hacia afuera y se repelen a una distancia considerable de la nueva superficie electródica cargada positivamente del sustrato de metalización, preferentemente hasta un grado suficiente que, cuando se restablezca la corriente catódica, las concentraciones de nivelador y supresor en la superficie metálica y en la capa limítrofe no vuelvan inmediatamente a los niveles que prevalecían justo antes del intervalo anódico, y prevalezca una distribución más favorable de densidad de corriente durante un tiempo razonable después del final del pulso anódico. Por ejemplo, durante un periodo de al menos 30 segundos, preferentemente al menos 60 segundos después del intervalo anódico, la proporción de corriente total distribuida en el fondo del surco de contacto puede exceder la proporción de corriente distribuida en esta ubicación durante el intervalo catódico justo antes del intervalo anódico; y la densidad de corriente absoluta en el fondo también aumenta por lo general durante al menos un periodo similar en comparación con la densidad de corriente del fondo justo antes del intervalo anódico.

El efecto del potencial anódico se puede equiparar a la "repulsión magnética". La redirección favorable de la corriente también puede estar asociada a una disminución en el potencial del circuito requerido para mantener una densidad de corriente de circuito total constante, o a una densidad de corriente de circuito global mayor para un potencial constante, y estos efectos también pueden ser medibles y persistir durante un periodo similar de tiempo. Sin embargo, el fin del intervalo anódico es principalmente la redirección de la densidad de corriente en lugar de una reducción en la impedancia global del circuito que incluye los elementos resistivos distintos de las capas limítrofes y la oclusión de nivelador del sustrato de metalización.

Después de cada intervalo de potencial anódico, se reestablece la polaridad normal de la fuente de energía de un modo tal que el sustrato de metalización funciona una vez más como un cátodo y se reanuda la electrodeposición a una tasa restablecida o mejorada. Si el intervalo de potencial anódico tiene una duración y una densidad de transferencia de cargas suficientes, la corriente directa no solo se restituye sino que se conserva a un nivel razonablemente productivo durante un intervalo significativo antes de que sea necesario o deseable cualquier otro intervalo de potencial anódico.

Se debería entender que el proceso de deposición de cobre en el relleno de surcos de contacto a través de silicio es un proceso impulsado por nivelador. De ese modo, es necesaria cierta cantidad de nivelador para rellenar el hueco de forma satisfactoria. Sin embargo, una sobreabundancia o acumulación de nivelador en el fondo del surco de contacto, o en el frente de cobre metálico a medida que el depósito de cobre crece hacia arriba desde el fondo, puede ser perjudicial en el relleno de TSV de forma satisfactoria.

Es necesario más de un pulso anódico corto en el intervalo de milisegundos para conseguir la despolarización y la repulsión de nivelador deseadas del sustrato de metalización para funcionar además como un cátodo cuando la polaridad de la fuente de energía vuelva a su orientación normal para la deposición de cobre. De ese modo, los intervalos de potencial anódico contemplados por el proceso de la invención difieren considerablemente de los pulsos inversos que se conocen en la técnica en los procesos de electrodeposición de corriente de pulso convencionales. El modo de operación y la eficacia de un proceso de electrodeposición requieren un tiempo y una transferencia de cargas suficientes para desorber y repeler de forma apreciable las moléculas grandes de nivelador altamente cargadas que de otro modo ralentizarían considerablemente las tasas de deposición de cobre. La duración del intervalo de potencial anódico también es preferentemente suficiente para desorber y repeler significativamente el supresor que, a diferencia de nivelador, no adquiere una carga positiva sin equilibrar, pero que se puede polarizar bajo la influencia del campo eléctrico. No se ha descubierto que los breves aunque frecuentes pulsos inversos que se aplican convencionalmente para resolver la polarización de concentración en el ánodo o el cátodo en la técnica anterior sean eficaces para la retirada y la repulsión significativa del nivelador adsorbido.

Aunque los pulsos breves de los procesos convencionales pueden ser suficientes para la alteración transitoria de la unión fisisortiva y/o electrostática de las moléculas de nivelador (y/o supresor) a la superficie de cobre, tales pulsos breves generalmente no son suficientes para prevenir la resorción instantánea al final del pulso, o para reestablecer las condiciones de densidad de corriente diferenciales que favorecen el relleno selectivo y rápido del fondo que se consiguen usando el proceso de la invención. Además de la duración, los intervalos anódicos del presente proceso difieren de los pulsos de los procesos de pulso inverso convencionales con respecto a la frecuencia, regularidad (periodicidad), y en relación al flujo de corriente directa (catódica) que se expresa en términos de duración o transferencia de carga.

Por lo general, los procesos de pulso inverso de la técnica anterior se han concebido para evitar la polarización del ánodo debido a la liberación de oxígeno u otros gases producidos por la oxidación de aniones de la solución electrolítica, y/o para evitar o invertir la polarización de concentración del cátodo. Como se conoce en la técnica, el ánodo puede estar constituido opcionalmente por un material que es soluble en la solución electrolítica en las condiciones de la electrólisis; por ejemplo, se puede usar un ánodo de cobre que se oxida durante la electrólisis para formar iones de cobre que se depositan sobre el sustrato de metalización que suministrar electrones a la solución durante las operaciones de corriente directa. Sin embargo, a causa de que un ánodo soluble se consume en el proceso electrolítico, sus dimensiones cambian, su área por lo general disminuye, y su capacidad para mantener la corriente que electrolítica se ve perjudicada.

En numerosas aplicaciones, es preferente usar un ánodo constituido por un material, o al menos revestido con un material, que sea insoluble en las condiciones electrolíticas actuales. Tal ánodo dimensionalmente estable conserva una capacidad predecible de suministrar y conducir corriente, y de mantener líneas de campo eléctrico estables, durante el revestimiento metálico y el ciclo de relleno del surco de contacto. Sin embargo, una desventaja de los ánodos dimensionalmente estables es la tendencia polarizarse debido a la liberación de gases, lo más habitualmente oxígeno, en el curso de la reacción de oxidación que tiene lugar necesariamente en el ánodo para equilibrar la reacción de reducción que ocurre en el cátodo. Como se describe, por ejemplo, en referencias tales como Meyer *et al.*, documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.793.795, los pulsos inversos muy breves y regulares ayudan a prevenir la acumulación de gas y la polarización del ánodo.

Como se ha discutido anteriormente, los pulsos inversos breves, periódicos y frecuentes de la técnica anterior también son eficaces para resolver la polarización de concentración en el cátodo al mantener o restablecer la concentración de iones de metal y adyuvantes en la capa limitrofe.

Aunque eficaces para limitar o prevenir la polarización en el ánodo, no se ha descubierto que los pulsos breves y regulares que se describen en Meyer *et al.* y en las referencias similares sean eficaces para despolarizar un cátodo en el que el potencial de electrodeposición se haya visto afectado de forma adversa por la difusión y la adsorción de un nivelador de alto peso molecular altamente cargado. Con el fin de conseguir de forma fiable el resultado proporcionado por el proceso de la invención, los presentes inventores han descubierto que los intervalos de potencial anódico deben ser considerablemente más largos (uno, dos, o más órdenes de magnitud más largos) que la duración habitual de milisegundos de los pulsos inversos de los procesos de pulso inverso convencionales. Además, se ha descubierto adicionalmente que, para que la desorción de nivelador despolarice un cátodo que se haya polarizado por oclusión de un exceso de nivelador, el número requerido de intervalos de potencial anódico es muchas veces inferior que el número de pulsos inversos que se imponen en la forma de onda con el fin de despolarizar el ánodo de acuerdo con un proceso tal como el que se describe por Meyer *et al.*

El número de intervalos anódicos impuestos es variable dentro de un intervalo amplio. Con el fin de minimizar cualquier sacrificio en la eficacia de energía, es generalmente preferente implementar no más intervalos anódicos de los necesarios; sin embargo, para cualquier sistema, se puede conseguir una excelente productividad global mediante combinaciones particulares del número y la duración de los intervalos anódicos. De ese modo, una programación de intervalos anódicos relativamente frecuente puede tender a maximizar la densidad de corriente directa (catódica) media durante los intervalos catódicos, especialmente la densidad de corriente en el fondo de los surcos de contacto a los que se dirige preferentemente la corriente mediante el efecto de los intervalos anódicos, mientras que un número menor de intervalos anódicos tiende a aumentar la proporción de tiempo en la que prevalece la corriente catódica, y de ese modo maximizar la duración acumulada de la corriente catódica sobre cualquier ciclo electrolítico de revestimiento metálico dado. Para cualquier circuito dado, el número, la duración y la frecuencia de los intervalos anódicos son objeto de optimización *sui generis* (específica del sistema).

Por lo general, se ha descubierto que son suficientes de solo uno hasta la unos cientos, tal como de uno a diez, intervalos de potencial anódico. Por ejemplo, se ha descubierto que pueden ser suficientes tan pocos como de uno a cinco, o incluso de uno a tres intervalos de potencial anódico. Sin embargo, en otros sistemas puede ser preferente un gran número. Los operadores experimentados pueden conseguir fácilmente una programación que consiga los beneficios saludables del proceso de la invención. En cualquier caso, no parece existir ninguna barrera para usar varias decenas o incluso varios cientos de tales intervalos anódicos, que en algunas aplicaciones de hecho pueden demostrarse tolerables o incluso eficaces. Sin embargo, a causa de que los intervalos anódicos representan una breve interrupción en la deposición directa de metal, no parece existir una motivación técnica para usar más intervalos anódicos o intervalos anódicos más largos de los requeridos para conseguir la desorción y repulsión

deseadas. Más intervalos e intervalos más largos e incluso intervalos de transferencia de corriente acumulativamente mayores pueden dar como resultado hasta cierto punto la disolución indeseable del cobre disuelto. El proceso puede transcurrir de forma satisfactoria con intervalos sustanciales de operación de corriente directa entre intervalos de potencial anódico sucesivos.

5 En un proceso en el que el flujo de corriente directa está, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 100 mA/cm², preferentemente de 0,25 a 10 mA/cm², la corriente anódica durante los intervalos de potencial anódicos está preferentemente en el intervalo de solo 0,1 a 10 mA/cm², preferentemente de 0,2 a 1,0 mA/cm². Se pueden tolerar densidades de corriente anódica mayores pero pueden no ser necesarias. Si la densidad de corriente anódica es mayor de la necesaria, o el intervalo de potencial anódico es más largo de lo necesario, se produce la disolución no deseada de la capa de cobre y/o semilla, con la prolongación consecuente del ciclo de relleno y/o la formación de vacíos. La disolución limitada de cobre durante un intervalo de potencial anódico puede ser aceptable, pero no preferente, y no necesaria para conseguir el grado deseado de desorción de nivelador.

10 De acuerdo con la invención, se ha descubierto que cada intervalo de potencial anódico debería tener una duración de al menos aproximadamente 0,01 segundos, más normalmente al menos aproximadamente 0,1 segundos, tal como al menos aproximadamente 0,5 segundos o al menos aproximadamente 2 segundos y no mayor de aproximadamente 100 segundos, lo más preferentemente no mayor de aproximadamente 30 segundos, por ejemplo, en el intervalo de entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 100 segundos, entre 0,5 y aproximadamente 100 segundos, entre 1 y aproximadamente 100 segundos, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 30 segundos, entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 30 segundos, o entre aproximadamente 2 y aproximadamente 30 segundos. De forma convencional y ventajosa, en algunas realizaciones la duración de un intervalo de potencial anódico individual está entre aproximadamente 2 y aproximadamente 10 segundos, lo que proporciona una densidad de transferencia de carga de corriente anódica media de al menos aproximadamente 5 x 10⁻⁵ culombios/cm², preferentemente entre aproximadamente 3 x 10⁻⁴ y aproximadamente 0,3 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total de la superficie de metalización.

15 Se padece un sacrificio muy pequeño de la energía con los intervalos de corriente anódica que se proporcionan en el proceso de la invención. Casi nunca existe la necesidad de un intervalo de corriente anódica mayor de aproximadamente 15 segundos, y ninguno de los intervalos de corriente anódica necesita prevalecer hasta el grado de una densidad de transferencia de carga media mayor de aproximadamente 0,3 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total de dicho sustrato de metalización. A modo de ejemplo adicional, la infrecuencia relativa y duración modesta de los intervalos de corriente anódica se traduce en una relación de densidad de transferencia de carga acumulada en el circuito electrolítico durante la deposición de cobre en el ciclo de relleno de surco de contacto catódico con respecto a la densidad de transferencia de carga acumulada durante la suma de todos los intervalos de corriente anódica durante el ciclo que es al menos aproximadamente 50:1, más preferentemente al menos aproximadamente 80:1, aún más preferentemente al menos aproximadamente 100:1, lo más preferentemente al menos aproximadamente 300:1, o incluso más de aproximadamente 1000:1. La relación de densidad de transferencia de carga habitual está entre aproximadamente 500:1 y aproximadamente 100.000:1, preferentemente entre aproximadamente 1.000:1 y aproximadamente 50.000:1, lo más habitualmente entre aproximadamente 3.000:1 y aproximadamente 30.000:1.

20 De forma análoga, la relación de la duración de corriente directa (catódica) acumulada con respecto a la duración de corriente anódica en el ciclo de relleno es preferentemente al menos aproximadamente 30:1, más preferentemente al menos aproximadamente 80:1, aún más preferentemente al menos aproximadamente 150:1, y lo más preferentemente al menos aproximadamente 200:1. La relación habitual de duración de tiempo está entre aproximadamente 30:1 y aproximadamente 500:1, más preferentemente entre aproximadamente 80:1 y aproximadamente 300:1, lo más habitualmente entre aproximadamente 150:1 y 300:1.

25 Expresado en otros términos, la duración acumulada de todos los intervalos de corriente anódica durante el ciclo de relleno no es, en ciertas realizaciones, mayor de aproximadamente 50 segundos, y/o el grado acumulado máximo de densidad de transferencia de carga anódica en el circuito electrolítico en la suma de todos los intervalos de anódica no es mayor de una media de aproximadamente 1,8 culombios/cm² integrada sobre el área electródica total del sustrato de metalización.

30 Dado que se requieren solo de uno a cincuenta, por ejemplo, de uno a veinte, intervalos de corriente anódica, se pueden mantener intervalos de corriente directa (catódica) relativamente prolongados entre intervalos de corriente anódica sucesivos. Pero el grado de tales intervalos de corriente directa se pueden caracterizar de forma más precisa reconociendo que el proceso de la presente invención no es exclusivo de las formas de onda de pulso alternante que se conocen en la técnica que previenen la polarización en un ánodo dimensionalmente estable y/o la polarización de concentración en el cátodo. En tales realizaciones, se puede superponer un patrón regular de pulsos de corriente inversa muy cortos para la despolarización del ánodo a los intervalos de corriente directa entre los intervalos de corriente anódica que tiene una amplitud y una duración suficientes para la desorción de nivelador y la inversión del efecto despolarizante de la oclusión de nivelador del cátodo.

65

En aras de la claridad, por lo tanto es útil definir un intervalo de corriente anódica de "duración material" como el intervalo anódico que tiene una duración de preferentemente al menos 0,6 segundos y/o al menos tres veces, preferentemente al menos cinco veces, por lo general al menos 10x o al menos 100x la duración media ponderada de los pulsos que superponen la alternación entre intervalos catódicos e intervalos anódicos para la desorción de nivelador y/o supresor de acuerdo con el proceso de invención. Independientemente de si los intervalos de corriente directa se superponen con pulsos inversos más cortos, en ciertas realizaciones, el proceso comprende al menos uno, por lo general de uno a diez, más habitualmente de uno a cinco, lo más habitualmente de uno a tres intervalos de corriente anódica de duración material. Más preferentemente, el proceso comprende una pluralidad, es decir, al menos un intervalo de corriente anódica de duración material. De acuerdo con la invención, el período o intervalo de corriente directa entre intervalos de corriente anódica sucesivos de duración material es preferentemente al menos aproximadamente 5 segundos, más preferentemente al menos aproximadamente 30 segundos. Sin embargo, los intervalos de corriente anódica de duración apropiada, como se ha discutido anteriormente, hacen factible y ventajoso mantener los intervalos de corriente directa entre intervalos de corriente anódica material sucesivos durante periodos mucho mayores de 5 a 30 segundos. Por ejemplo, los intervalos de corriente directa se prolongan durante periodos de al menos 0,5 minutos, tal como entre aproximadamente 5 y aproximadamente 20 minutos entre intervalos de corriente anódica sucesivos de duración material.

De forma análoga, un intervalo de corriente anódica "faradaicamente material" se puede definir como tal intervalo durante el que la densidad de transferencia de carga de corriente anódica media es al menos aproximadamente 5×10^{-5} culombios/cm² integrada sobre el área electródica total del sustrato de metalización y/o al menos tres veces, preferentemente al menos cinco veces, por lo general al menos 10x o al menos 100x la densidad de transferencia de carga de corriente media ponderada de los pulsos que superponen la alternación entre intervalos catódicos e intervalos anódicos para la desorción de nivelador y/o supresor de acuerdo con el proceso de invención. Independientemente de si los intervalos de corriente directa se superponen con pulsos de corriente inversa más cortos, el proceso comprende preferentemente una pluralidad, es decir, al menos dos intervalos de corriente anódica faradaicamente materiales. De acuerdo con la invención, la densidad de transferencia de carga de corriente directa neta media integrada sobre el área superficial total del cátodo entre intervalos de corriente anódica faradaicamente materiales sucesivos es, en estas realizaciones, preferentemente al menos aproximadamente 1×10^{-2} culombios/cm², lo más habitualmente entre aproximadamente 3×10^{-2} y aproximadamente 0,3 culombios/cm².

Aunque la duración de los intervalos de corriente anódica es varios órdenes de magnitud mayor que el pulso de corriente inversa en un proceso de pulso alternante convencional, la densidad de corriente anódica aplicada en el proceso de la invención no necesita ser excesiva. A diferencia de los procesos de pulso alternante convencionales en los que el pulso de corriente inversa tiene por lo general con una densidad de corriente considerablemente mayor que la densidad del pulso directo, la densidad de corriente durante los intervalos de corriente anódica del proceso de la invención puede no ser mayor que, por lo general considerablemente menor que, la densidad de corriente durante los intervalos de corriente directa que se aplican hacia la finalización del ciclo de relleno. Por ejemplo, durante un intervalo de corriente anódica de duración material o un intervalo de corriente anódica faradaicamente material, la densidad de corriente del circuito electrolítico en estas realizaciones se mantiene preferentemente en una media de menos de aproximadamente 100 mA/cm², más preferentemente menos de aproximadamente 20 mA/cm², lo más habitualmente entre aproximadamente 10 y aproximadamente 0,1 mA/cm², integrada sobre el área electródica total del sustrato de metalización.

A pesar del efecto favorable de la agitación del baño electrolítico en el perfil del potencial de electrodeposición del surco de contacto y la consecuente selectividad en la deposición, difusión y adsorción de nivelador en la pared lateral del surco de contacto y cobre en el límite de abajo hacia arriba puede hacer que el proceso de la técnica anterior requiera más de 90 minutos, a menudo 2 horas o más para conseguir un relleno satisfactorio del surco de contacto. De acuerdo con la invención, el surco de contacto puede estar un 90 % relleno, preferentemente un 100 % relleno, en un ciclo de relleno de 90 minutos o menor, preferentemente menos de aproximadamente 75 minutos, ventajosamente no más de aproximadamente 60-10 minutos.

La densidad de transferencia de carga acumulada durante los intervalos de corriente anódica debería ser al menos aproximadamente 5×10^{-5} culombios/cm²-h durante un periodo que se prolonga desde la primera aplicación de potencial al circuito hasta que el surco de contacto está al menos aproximadamente un 90 % relleno. Sin embargo, la carga acumulada durante estos intervalos, en ciertas realizaciones, no necesita exceder 3×10^{-4} culombios/cm²-h y es más habitualmente menos de aproximadamente 0,3 culombios/cm²-h. Como se usa en el presente documento, la expresión "% relleno" se refiere al volumen de cobre libre vacío en el surco de contacto con respecto al volumen original del surco de contacto.

Ejemplo Comparativo 1

Se sembró un chip de circuito integrado que tenía un estrecho espaciado de $8 \mu \times 100 \mu$ (relación de aspecto = 10,6) y se realizó el revestimiento metálico de cobre usando una solución de revestimiento metálico que contenía sulfato de Cu (40 a 50 g/l de ion de cobre), ácido sulfúrico (20-80 g/l), sal de 3,3'-ditiobis sodio del compuesto de Fórmula IA del documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.776.893 (3 ml/l), un nivelador que comprendía un polímero preparado por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación que comprendía 1-cloro-2-(2-

cloroetoxi)etano y que correspondía a la Fórmula VIII del documento de Patente de Estados Unidos n.º 2010/0126872 (8 ml/l) y un polipropilenglicol que tenía un peso molecular de aproximadamente 700 g/mol (2 ml/l) e iones cloruro (50 ppm).

- 5 El chip se desgasificó al vacío, se humedeció previamente con agua desionizada, y se colocó orientado hacia abajo en el baño electrolítico a 50 rpm. El programa de corriente de CC fue de 0,5 mA/cm² durante 15 minutos, seguido de 1 mA/cm² durante 60 minutos y 1,5 mA/cm² durante un periodo adicional de 60 minutos. La Figura 3A es una micrografía de una sección del chip que se había revestido metálicamente durante un periodo de 135 minutos de acuerdo con el proceso de este ejemplo. Como se muestra la Figura 3A, después de 135 minutos de revestimiento metálico, los surcos de contacto estaban solo aproximadamente un 60 % rellenos.

Ejemplo 1

- 15 Usando la misma solución de revestimiento metálico, preparación de muestra y método de revestimiento metálico que en el Ejemplo Comparativo 1, se realizó el revestimiento metálico de un chip de circuito integrado idéntico al revestido metálicamente en el Ejemplo Comparativo 1 de acuerdo con el siguiente programa:

-0,5 mA/cm ² x 2 minutos	(catódico)
-1,0 mA/cm ² x 10 minutos	(catódico)
+0,5 mA/cm ² x 5 segundos	(anódico)
-0,5 mA/cm ² x 2 minutos	(catódico)
-2,0 mA/cm ² x 10 minutos	(catódico)
+0,5 mA/cm ² x 5 segundos	(anódico)
-0,5 mA/cm ² x 30 segundos	(catódico)
-4,0 mA/cm ² x 10 minutos	(catódico)
+0,5 mA/cm ² x 5 segundos	(anódico)
-0,5 mA/cm ² x 1 minuto	(catódico)
-8,0 mA/cm ² x 30 minutos	(catódico)

- 20 Cada transición de corriente se efectuó como un cambio de etapa, o tan cerca a un cambio de etapa como fue posible dadas las posibilidades de la instrumentación de control de corriente. Aunque la corriente se puede aplicar en rampa desde catódica a anódica y viceversa, no se cree que pueda existir ninguna ventaja material en aplicar la corriente en rampa. De ese modo, el cambio de etapa es generalmente preferente.

- 25 Después de la finalización del programa de corriente expuesto anteriormente, el chip se inspeccionó y se determinó que los surcos de contacto estaban un 100 % rellenos. La Figura 3B es una micrografía de una sección del chip que se había revestido metálicamente durante un período de 60 minutos de acuerdo con el proceso de este ejemplo. Como se muestra en la Figura 3B, los surcos de contacto estaban un 100 % rellenos. No existía ningún vacío ni sobrecarga o protrusiones significativas.

30 Ejemplo 2

- Usando una solución de revestimiento metálico que contenía 40 g/l de iones de cobre, 20 g/l de ácido sulfúrico, y similar de otro modo al baño electrolítico del Ejemplo 1, se prepararon chips de circuito integrado que tenían configuraciones variables del surco de contacto y se revistieron metálicamente de la forma que se ha descrito en el Ejemplo 1. Se consiguió un cien por ciento de relleno en 20 minutos para los chips que tenían dimensiones del surco de contacto de 5 μ x 40 μ y en 30 minutos para los chips que tenían unas dimensiones de surco de contacto de 6 μ x 60 μ y 55 minutos para los chips que tenían unas dimensiones de surco de contacto de 8 μ x 100 μ. De nuevo, los surcos de contacto y el campo estaban exentos de vacíos, protrusiones y sobrecarga.

- 40 Este ejemplo ilustra que cualquier intervalo de corriente directa puede comprender etapas plurales a diferentes densidades de corriente y durante duraciones diferentes. Se ha de entender que el programa de intervalos directos (catódicos) e intervalos anódicos es sujeto de variación infinita, y que el programa indicado anteriormente es meramente a modo de ejemplo, y los valores preferidos variarán en función de la concentración, agitación de la solución, características del surco de contacto, la naturaleza de la herramienta de revestimiento metálico y otros parámetros convencionales conocidos en la técnica. De ese modo, el programa de corriente se caracteriza mejor mediante las limitaciones en las relaciones catódica con respecto a anódica de duración de corriente y transferencia de carga en el sustrato de metalización, la duración de corriente anódica y la transferencia de carga acumuladas, la duración y la transferencia de carga en los intervalos de corriente directa entre intervalos de corriente anódica que son faradaicamente materiales y/o de duración material, y otros parámetros que se han discutido anteriormente y se

definen en las reivindicaciones anexas.

Generalmente la densidad de corriente en los intervalos de corriente directa se puede graduar progresivamente a medida que transcurre el proceso de deposición. Al comienzo del ciclo de relleno, el cátodo comprende solo la capa de semilla que es de conductividad limitada y proporciona solo una superficie limitada para la corriente electrolítica. De ese modo, como se define por referencia a la superficie completa de metalización, la corriente es relativamente baja, por ejemplo, en el intervalo de 0,5 a 1,5 mA/cm². Durante esta etapa de densidad de corriente inicial inferior, la deposición de cobre es generalmente conformal -- a diferencia de "de abajo hacia arriba" -- dado que la capa de semilla de cobre delgada y en ocasiones discontinua (que se ha depositado previamente mediante un proceso no electrolítico tal como deposición química de vapor o deposición física de vapor), se convierte en una capa continua y espesa más capaz de transportar la corriente asociada a un relleno de abajo hacia arriba. A medida que se acumula cobre y cubre el sustrato de metalización, transformando de ese modo la capa de semilla inicial, la densidad de corriente puede aumentar significativamente, mejorando de ese modo la tasa de deposición de cobre y acelerando la finalización del ciclo de relleno cuando se funciona de acuerdo con los intervalos anódicos desortivos de acuerdo con los parámetros composicionales y de procesos adicionales que se han discutido anteriormente en el presente documento.

El proceso de la invención es aplicable a la fabricación de dispositivos de circuito integrado en los que el sustrato semiconductor puede ser, por ejemplo, una oblea o chip semiconductor. El sustrato semiconductor es por lo general una oblea de silicio o un chip de silicio, aunque otros materiales semiconductores, tales como germanio, silicio germanio, carburo de silicio, carburo de silicio y germanio, y arseniuro de galio, son aplicables al método de la presente invención. El sustrato semiconductor puede ser una oblea semiconductor o otro sustrato másico que incluya una capa de material semiconductor. Los sustratos incluyen no solo obleas de silicio (por ejemplo, silicio monocristalino o silicio policristalino), sino también sustratos de silicio sobre aislante ("SOI"), sustratos de silicio sobre zafiro ("SOS"), sustratos de silicio sobre vidrio ("SOG"), capas epitaxiales de silicio sobre un cimiento base semiconductor, y otros materiales semiconductores, tales como silicio-germanio, germanio, rubí, cuarzo, zafiro, arseniuro de galio, diamante, carburo de silicio, o fosforo de indio.

El sustrato semiconductor puede tener depositado sobre el mismo una película dieléctrica (aislante), tal como, por ejemplo, óxido de silicio (SiO₂), nitruro de silicio (SiN_x), oxinitruro de silicio (SiO_xN_y), óxidos de silicio dopados con carbono, o dieléctricos de baja κ. El dieléctrico de baja κ se refiere a un material que tiene una constante dieléctrica menor que el dióxido de silicio (constante dieléctrica = 3,9), tal como aproximadamente 3,5, aproximadamente 3, aproximadamente 2,5, aproximadamente 2,2, o incluso aproximadamente 2,0. Los materiales dieléctricos de baja κ son deseables dado que tales materiales exhiben una capacitancia parásita reducida en comparación con el mismo espesor de SiO₂ dieléctrico, lo que permite un aumento de densidad de elementos, mayores velocidades de conmutación, y menor disipación térmica. Los materiales dieléctricos de baja κ se pueden categorizar por tipo (silicatos, fluorosilicatos y organosilicatos, poliméricos orgánicos, etc.) y por técnica de deposición (CVD; deposición por rotación). Se puede conseguir una reducción de la constante dieléctrica por reducción de la polarizabilidad, por reducción de la densidad, o por introducción de porosidad. La capa dieléctrica puede ser una capa de óxido de silicio, tal como una capa de vidrio de silicato de fósforo ("PSG"), vidrio de borosilicato ("BSG"), vidrio de borofosfosilicato ("BPSG"), vidrio de fluorosilicato ("FSG"), o dieléctricos de deposición por rotación ("SOD"). La capa dieléctrica se puede formar a partir de dióxido de silicio, nitruro de silicio, oxinitruro de silicio, BPSG, PSG, BSG, FSG, una poliimida, benzociclobuteno, mezclas de los mismos, u otros materiales no conductores como se conoce en la técnica. En una realización, la capa dieléctrica es una estructura de sándwich de SiO₂ y SiN, como se conoce en la técnica. La capa dieléctrica puede tener un espesor que varía de aproximadamente 0,5 micrómetros a 10 micrómetros. La capa dieléctrica se puede formar sobre el sustrato semiconductor mediante técnicas convencionales.

La solución electrolítica que se usa en el proceso de la invención es preferentemente ácida, es decir, que tiene un pH menor de 7. Generalmente, la solución comprende una fuente de iones de cobre, un contraión para los iones de cobre, un ácido, un acelerador, un supresor, y un nivelador.

Preferentemente, la fuente de iones de cobre es sulfato de cobre o una sal de cobre de un ácido alquilsulfónico tal como, por ejemplo, ácido metanosulfónico. El contraión de los iones de cobre es por lo general también la base conjugada del ácido, es decir, la solución electrolítica puede comprender de forma conveniente sulfato de cobre y ácido sulfúrico, mesilato de cobre y ácido metanosulfónico, etc. La concentración de la fuente de cobre es generalmente suficiente para proporcionar ion de cobre en una concentración de aproximadamente 1 g/l de iones de cobre a aproximadamente 80 g/l de iones de cobre, más habitualmente de aproximadamente 4 g/l a aproximadamente 110 g/l de iones de cobre. La fuente de ácido sulfúrico es por lo general ácido sulfúrico concentrado, pero se puede usar una solución diluida. En general, la fuente de ácido sulfúrico es suficiente para proporcionar de aproximadamente 2 g/l de ácido sulfúrico a aproximadamente 225 g/l de ácido sulfúrico en la solución de revestimiento metálico de cobre. A este respecto, las químicas de revestimiento metálico de sulfato de cobre adecuadas incluyen sistemas de alto ácido/bajo cobre, sistemas de bajo ácido/alto cobre, y sistemas de medio ácido/alto cobre. En los sistemas de alto ácido/bajo cobre, la concentración de ion de cobre puede ser del orden de 4 g/l al orden de 30 g/l; y la concentración de ácido puede ser ácido sulfúrico en una cantidad de más de aproximadamente 100 g/l a aproximadamente 225 g/l. En un sistema de alto ácido/bajo cobre, la concentración de

ion de cobre es aproximadamente 17 g/l donde la concentración de H_2SO_4 es aproximadamente 180 g/l. En algunos sistemas de bajo ácido/alto cobre, la concentración de ion de cobre puede estar entre aproximadamente 35 g/l y aproximadamente 85 g/l, tal como entre aproximadamente 25 g/l y aproximadamente 70 g/l. En algunos sistemas de bajo ácido/alto cobre, la concentración de ion de cobre puede estar entre aproximadamente 46 g/l y aproximadamente 60 g/l, tal como entre aproximadamente 48 g/l y aproximadamente 52 g/l (35 g/l de ion de cobre corresponde a aproximadamente 140 g/l de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, pentahidrato de sulfato de cobre). La concentración de ácido en estos sistemas es preferentemente menos de aproximadamente 100 g/l. En algunos sistemas de bajo ácido/alto cobre, la concentración de ácido puede estar entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 30 g/l, tal como entre aproximadamente 10 g/l y aproximadamente 15 g/l. En algunos sistemas de bajo ácido/alto cobre, la concentración de ácido puede estar entre aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 100 g/l, tal como entre aproximadamente 75 g/l y aproximadamente 85 g/l. En un sistema de bajo ácido/alto cobre a modo de ejemplo, la concentración de ion de cobre es aproximadamente 40 g/l y la concentración de H_2SO_4 es aproximadamente 10 g/l. En otro sistema de bajo ácido/alto cobre a modo de ejemplo, la concentración de ion de cobre es aproximadamente 50 g/l y la concentración de H_2SO_4 es aproximadamente 80 g/l. En los sistemas de medio ácido/alto cobre, la concentración de ion de cobre puede ser del orden de 30 g/l al orden de 60 g/l; y la concentración de ácido puede ser ácido sulfúrico en una cantidad de más de aproximadamente 50 g/l hasta aproximadamente 100 g/l. En un sistema de medio ácido/alto cobre, la concentración de ion de cobre es aproximadamente 50 g/l donde la concentración de H_2SO_4 es aproximadamente 80 g/l.

Los resultados experimentales hasta la fecha indican que las químicas que emplean sulfato de cobre/ácido sulfúrico consiguieron mejores resultados de metalización en términos de relleno de huecos más rápido.

Otra ventaja de emplear sulfato de cobre/ácido sulfúrico es que el cobre depositado contenía concentraciones de impurezas muy bajas. A este respecto, la metalización de cobre puede contener impurezas elementales, tales como carbono, azufre, oxígeno, nitrógeno, y cloruro en concentraciones de ppm o inferiores. Por ejemplo, se ha conseguido metalización de cobre que tiene una impureza de carbono en concentraciones de aproximadamente 50 ppm, menos de 30 ppm, menos de 20 ppm, o incluso menos de 15 ppm. Se ha conseguido metalización de cobre que tiene impureza de oxígeno en concentraciones de menos de aproximadamente 50 ppm, menos de 30 ppm, menos de 20 ppm, menos de 15 ppm, o incluso menos de 10 ppm. Se ha conseguido metalización de cobre que tiene impureza de nitrógeno en concentraciones de menos de aproximadamente 10 ppm, menos de 5 ppm, menos de 2 ppm, menos de 1 ppm, o incluso menos de 0,5 ppm. Se ha conseguido metalización de cobre que tiene impureza de cloruro en concentraciones de menos de aproximadamente 10 ppm, menos de 5 ppm, menos de 2 ppm, menos de 1 ppm, menos de 0,5 ppm, o incluso menos de 0,1 ppm. Se ha conseguido metalización de cobre que tiene impureza de azufre en concentraciones de menos de aproximadamente 10 ppm, menos de 5 ppm, menos de 2 ppm, menos de 1 ppm, o incluso menos de 0,5 ppm.

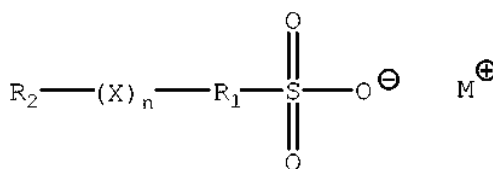
El uso alternativo de metanosulfonato de cobre como la fuente de cobre permite mayores concentraciones de iones de cobre en la composición electrolítica de deposición de cobre en comparación con las demás fuentes de iones de cobre. Por lo tanto, la fuente de ion de cobre se puede añadir para conseguir concentraciones de ion de cobre mayores de aproximadamente 50 g/l, mayores de aproximadamente 90 g/l, o incluso mayores de aproximadamente 100 g/l, tal como, por ejemplo aproximadamente 110 g/l. Preferentemente, el metanosulfonato de cobre se añade para conseguir una concentración de ion de cobre entre aproximadamente 70 g/l y aproximadamente 100 g/l.

Cuando se usa metanosulfonato de cobre, es preferente usar ácido metanosulfónico y su derivado y otros ácidos sulfónicos orgánicos como el electrolito. Cuando se añade ácido metanosulfónico, su concentración puede estar entre aproximadamente 1 g/l y aproximadamente 50 g/l, tal como entre aproximadamente 5 g/l y aproximadamente 25 g/l, tal como aproximadamente 20 g/l.

Las altas concentraciones de cobre en la solución en masa contribuyen a un gradiente de concentración de cobre pronunciado que mejora la difusión de cobre en los elementos. La evidencia experimental hasta la fecha indica que la concentración de cobre se determina de forma óptima en vista de la relación de aspecto del elemento que se va a metalizar de cobre. Por ejemplo, en las realizaciones en las que el elemento tiene una relación de aspecto relativamente baja, tal como aproximadamente 3:1, aproximadamente 2,5:1, o aproximadamente 2:1 (profundidad: diámetro de abertura), o menos, la concentración de ion de cobre se añade y se mantiene en el extremo superior del intervalo de concentración preferente, tal como entre aproximadamente 90 g/l y aproximadamente 110 g/l, tal como aproximadamente 110 g/l. En realizaciones en las que el elemento tiene una relación de aspecto relativamente alta, tal como aproximadamente 4:1, aproximadamente 5:1, o aproximadamente 6:1 (profundidad: diámetro de abertura), o más, la concentración de ion de cobre se añade y se mantiene en el extremo inferior del intervalo de concentración preferente, tal como entre aproximadamente 50 g/l y aproximadamente 90 g/l, tal como entre aproximadamente 50 g/l y 70 g/l. Sin quedar unidos a una teoría particular, se piensa que las mayores concentraciones de ion de cobre para su uso en la metalización de elementos de alta relación de aspecto puede aumentar la posibilidad de formación de cuellos (que puede causar vacíos). Por lo tanto, en las realizaciones en las que el elemento tiene una relación de aspecto relativamente alta, la concentración del ion de cobre se disminuye de forma óptima. De forma análoga, la concentración de cobre se puede aumentar en las realizaciones en las que el elemento tiene una relación de aspecto relativamente baja.

También se puede usar ion cloruro en el baño en un nivel de hasta aproximadamente 200 mg/l (aproximadamente 200 ppm), preferentemente de aproximadamente 10 mg/l a aproximadamente 90 mg/l (de 10 a 90 ppm), tal como aproximadamente 50 mg/l (aproximadamente 50 ppm). El ion cloruro se añade en estos intervalos de concentración para mejorar la función de los demás aditivos del baño. En particular, se ha descubierto que la adición de ion cloruro mejora el relleno exento de vacíos.

El componente de acelerador del baño electrolítico comprende preferentemente un compuesto de azufre divalente orgánico soluble en agua. Una clase preferente de aceleradores tiene la siguiente estructura general (1):



Estructura (1)

en la que

X es O, S, o S=O;

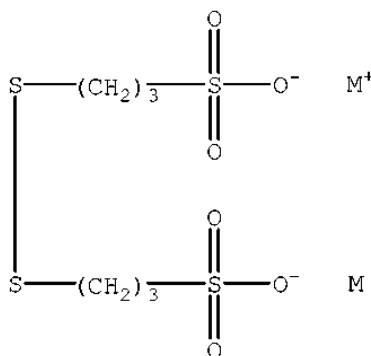
n es de 1 a 6;

M es hidrógeno, metal alcalino, o amonio según sea necesario para satisfacer la valencia;

R₁ es un grupo alquileo o alquileo cíclico de 1 a 8 átomos de carbono, un hidrocarburo aromático o un hidrocarburo alifático aromático de 6 a 12 átomos de carbono; y

R₂ es hidrógeno, hidroxialquilo que tiene de 1 a 8 átomos de carbono, o MO₃SR₁ en la que M y R₁ son como se han definido anteriormente.

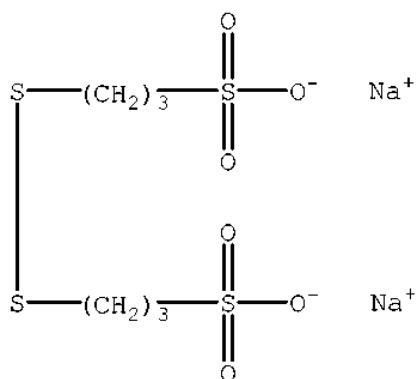
En ciertas realizaciones preferidas, X es azufre, y n es 2, de un modo tal que el compuesto de azufre orgánico es un compuesto de disulfuro orgánico. Los compuestos de azufre orgánico preferidos de Estructura (1) tienen la siguiente estructura (2):



Estructura (2)

en la que M es un contraión que posee suficiente carga para equilibrar las cargas negativas de los átomos de oxígeno. M puede ser, por ejemplo, protones, iones de metal alcalino tales como sodio y potasio, u otro catión equilibrador de carga tal como amonio o una amina cuaternario.

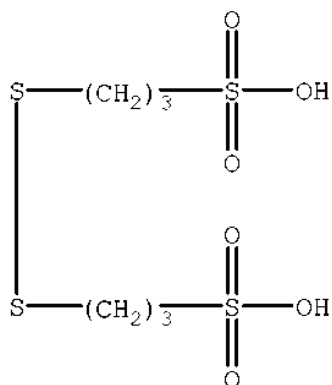
Un ejemplo del compuesto de azufre orgánico de estructura (2) es la sal de sodio de 3,3'-ditiobis(1-propanosulfonato), que tiene la siguiente estructura (3):



Estructura (3)

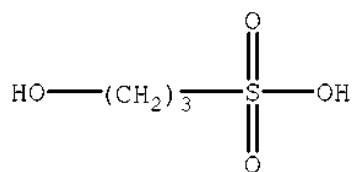
Un ejemplo especialmente preferente del compuesto de azufre orgánico de estructura (2) es 3,3'-ditiobis(ácido 1-propanosulfónico), que tiene la siguiente estructura (4):

5

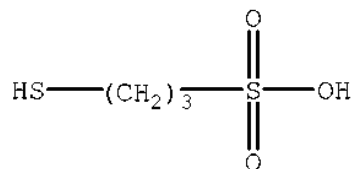


Estructura (4)

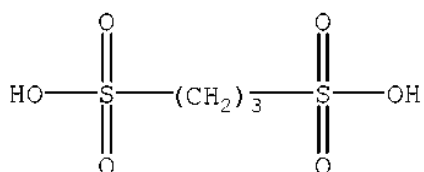
Algunos compuestos de azufre orgánicos adicionales que son aplicables se muestran mediante las estructuras (5) a (16):



Estructura (5)

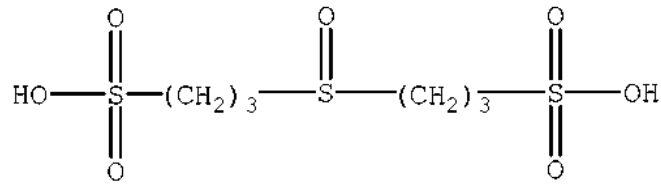


Estructura (6)

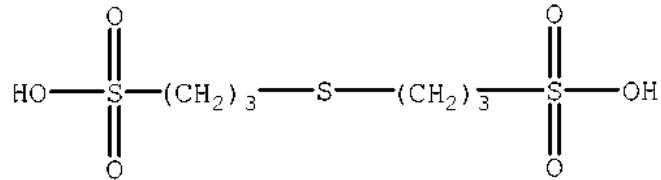


Estructura (7)

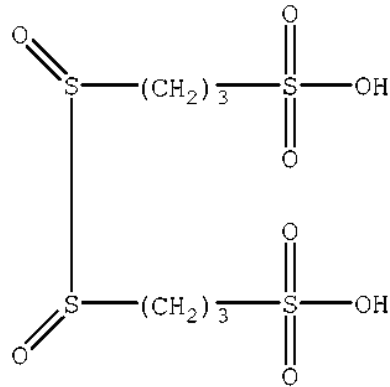
10



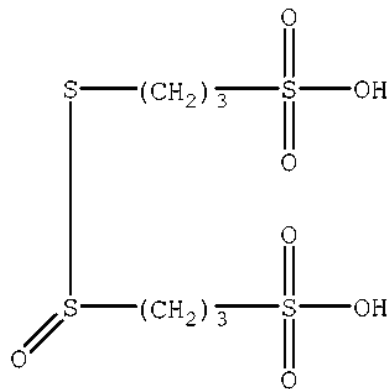
Estructura (8)



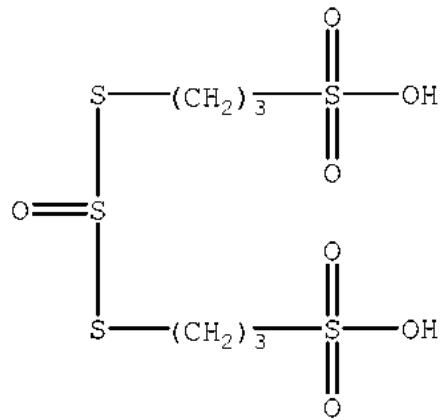
Estructura (9)



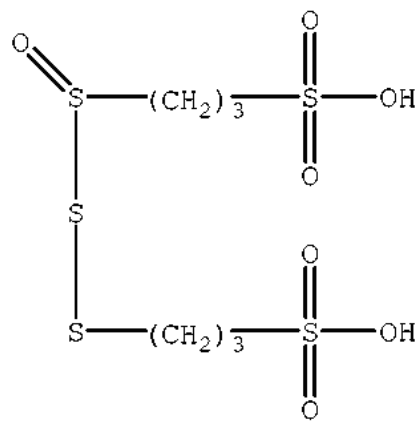
Estructura (10)



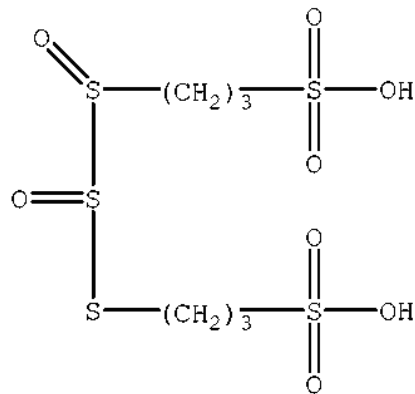
Estructura (11)



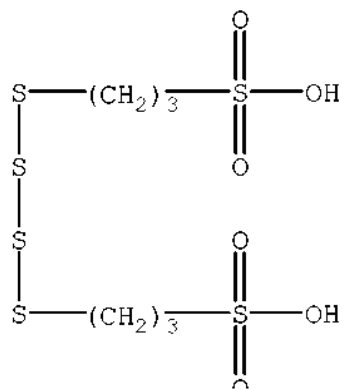
Estructura (12a)



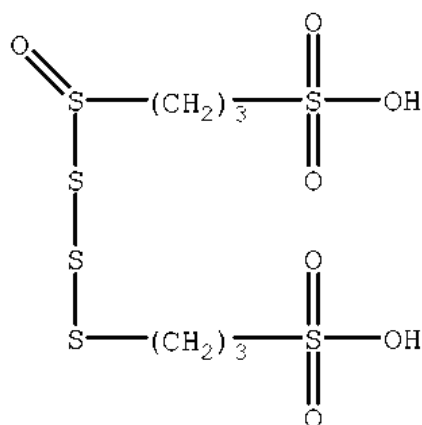
Estructura (12b)



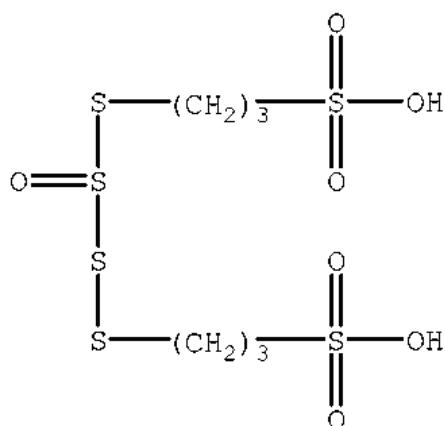
Estructura (13)



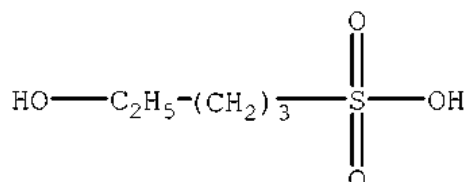
Estructura (14)



Estructura (15a)



Estructura (15b)



Estructura (16)

La concentración del compuesto de azufre orgánico puede variar de aproximadamente 0,1 ppm a aproximadamente 100 ppm, tal como entre aproximadamente 0,5 ppm y aproximadamente 20 ppm, preferentemente entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 6 ppm, más preferentemente entre aproximadamente 1 ppm y aproximadamente 3 ppm, tal como aproximadamente 1,5 ppm.

Como el componente supresor, el baño electrolítico de revestimiento metálico de cobre comprende un poliéter de peso molecular de relativamente bajo a moderadamente alto, por ejemplo, de 200 a 50.000, por lo general de 300 a 10.000, más habitualmente de 300 a 5.000. El poliéter comprende generalmente unidades de repetición de óxido de alquileo, lo más habitualmente óxido de etileno (EO), unidades de repetición de óxido de propileno (PO), o combinaciones de las mismas. En las cadenas poliméricas que comprenden unidades de repetición tanto de EO como de PO, las unidades de repetición se pueden disponer en configuraciones aleatorias, alternantes, o en bloque. Las cadenas poliméricas que comprenden unidades de repetición de óxido de alquileo pueden contener restos obtenidos a partir de un reactivo de iniciación usado para iniciar la reacción de polimerización. Algunos compuestos aplicables para su uso en la presente invención incluyen polipropilenglicol amina (PPGA), en particular poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil éter) (400 g/mol) y polipropilenglicol de bajo peso molecular (PPG). Como se describe, por ejemplo, en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.776.893, un supresor de poliéter puede comprender un copolímero en bloque de polioxietileno y polioxipropileno, un derivado de polioxietileno o polioxipropileno de un alcohol polihídrico y un derivado mixto de polioxietileno y polioxipropileno de un alcohol polihídrico.

Un compuesto supresor de poliéter preferente como se describe en el documento de Patente de Estados Unidos n.º 6.776.893 es un derivado de polioxietileno y polioxipropileno de glicerina. Un ejemplo tal es glicerina propoxilada que tiene un peso molecular de aproximadamente 700 g/mol. Otro de tales compuestos es EO/PO sobre glicerina que

tiene un peso molecular de aproximadamente 2500 g/mol. Otro ejemplo más comprende una cadena de EO/PO poliéter que comprende un resto de naftilo, en el que la cadena de poliéter está terminada con un resto de sulfonato. Tal material está disponible con la denominación comercial Ralufon NAPE 14-00 en Raschig.

5 El documento de Patente de Estados Unidos n.º 7.303.992, describe un supresor que comprende una combinación de unidades de repetición de óxido de propileno (PO) y unidades de repetición de óxido de etileno (EO) presentes en una relación de PO:EO entre aproximadamente 1:9 y aproximadamente 9:1 y unida a una especie que contiene nitrógeno, en el que el peso molecular del compuesto supresor está entre aproximadamente 1000 y aproximadamente 30.000. También se conocen supresores alternativos en la técnica.

10 La concentración del compuesto de polímero de poliéter puede variar de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 1000 ppm, tal como entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 200 ppm, preferentemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 100 ppm, más preferentemente entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 50 ppm, tal como entre aproximadamente 10 ppm y aproximadamente 20 ppm.

15 Como nivelador, las composiciones electrolíticas de revestimiento metálico de cobre pueden comprender además un material polimérico que comprende unidades de repetición que contienen nitrógeno. Se ha de entender que se pueden usar otros niveladores, pero se prefieren los niveladores poliméricos de nitrógeno.

20 Como ejemplo específico, el nivelador puede comprender un producto de reacción de cloruro de bencilo e hidroxietil polietilenimina. Tal material se puede formar por reacción de cloruro de bencilo con una hidroxietil polietilenimina que está disponible con el nombre comercial Lupasol SC 61B en BASF Corporation de Rensselaer, Nueva York). La hidroxietil polietilenimina tiene un peso molecular generalmente en el intervalo de 50.000 a aproximadamente 160.000.

25 En algunas realizaciones, el aditivo comprende compuestos basados en vinilpiridina. En una realización, el compuesto es un compuesto de piridinio y, en particular, una sal de piridinio cuaternarizada. Un compuesto de piridinio es un compuesto obtenido a partir de piridina en el que el átomo de nitrógeno de la piridina está protonado. Una sal de piridinio cuaternarizada es distinta de la piridina, y los polímeros basados en sales de piridinio cuaternarizadas son distintos de los polímeros basados en piridina, en que el átomo de nitrógeno del anillo de piridina está cuaternarizado en la sal de piridinio cuaternarizada y los polímeros basados en sales de piridinio cuaternarizadas. Estos compuestos incluyen derivados de una vinil piridina, tales como derivados de 2-vinil piridina, 3-vinil piridina, y, en ciertas realizaciones preferidas, derivados de 4-vinil piridina. Los polímeros de la invención incluyen homopolímeros de vinil piridina, copolímeros de vinil piridina, sales cuaternarizadas de vinil piridina, y sales cuaternarizadas de estos homopolímeros y copolímeros.

30 Algunos ejemplos específicos de poli(4-vinil piridina) cuaternarizada incluyen, por ejemplo, el producto de reacción de poli(4-vinil piridina) con sulfato de dimetilo, el producto de reacción de 4-vinil piridina con 2-cloroetanol, el producto de reacción de 4-vinil piridina con cloruro de bencilo, el producto de reacción de 4-vinil piridina con cloruro de alilo, el producto de reacción de 4-vinil piridina con 4-clorometilpiridina, el producto de reacción de 4-vinil piridina con 1,3-propano sulfona, el producto de reacción de 4-vinil piridina con tosilato de metilo, el producto de reacción de 4-vinil piridina con cloroacetona, el producto de reacción de 4-vinil piridina con cloruro de 2-metoxietoximetilo, y el producto de reacción de 4-vinil piridina con 2-cloroetiléter.

35 Algunos ejemplos de poli(2-vinil piridina) cuaternarizada incluyen, por ejemplo, el producto de reacción de 2-vinil piridina con tosilato de metilo, el producto de reacción de 2-vinil piridina con sulfato de dimetilo, el producto de reacción de vinil piridina y un iniciador soluble en agua, poli(2-metil-5-vinil piridina), y trifluorometil sulfonato de 1-metil-4-vinilpiridinio, entre otros.

40 Un ejemplo de un copolímero es vinil piridina copolimerizada con vinil imidazol.

45 El peso molecular de los aditivos de compuesto de polímero de piridilo sustituido de la invención, en una realización, es del orden de aproximadamente 160.000 g/mol o menos. Aunque algunos compuestos de mayor peso molecular son difíciles de disolver en el baño de electrorrevestimiento metálico o de mantener en solución, otros compuestos de mayor peso molecular son solubles debido a la capacidad de solubilización añadida por el catión de nitrógeno cuaternario. El concepto de solubilidad en este contexto hace referencia a la solubilidad relativa, tal como, por ejemplo, mayor de un 60 % soluble, o alguna otra solubilidad mínima que sea eficaz en las circunstancias. No es una referencia a solubilidad absoluta. La preferencia anterior de 160.000 g/mol o menos en ciertas realizaciones no es crítica en sentido estricto. En una realización, el peso molecular del aditivo de compuesto de polímero de piridilo sustituido es aproximadamente 150.000 g/mol, o menos. Preferentemente, el peso molecular del aditivo de compuesto de polímero de piridilo sustituido es al menos aproximadamente 500 g/mol. Por lo tanto, el peso molecular del aditivo de compuesto de polímero de piridilo sustituido puede estar entre aproximadamente 500 g/mol y aproximadamente 150.000 g/mol, tal como aproximadamente 700 g/mol, aproximadamente 1000 g/mol, y aproximadamente 10.000 g/mol. Los polímeros de piridilo sustituidos seleccionados son solubles en el baño de revestimiento metálico, retienen su funcionalidad en las condiciones electrolíticas, y no producen productos

secundarios perjudiciales en las condiciones electrolíticas, al menos ni inmediatamente ni poco después.

5 En las realizaciones en las que el compuesto es un producto de reacción de una vinil piridina o poli(vinil piridina), se obtiene haciendo que una vinil piridina o poli(vinil piridina) reaccione con un agente de alquilación seleccionado entre los que producen un producto que sea soluble, compatible con el baño, y eficaz para nivelación. En una realización, los candidatos se seleccionan entre los productos de reacción obtenidos haciendo que una vinil piridina o poli(vinil piridina) reaccione con un compuesto de la siguiente estructura (17):

10 R_1-L Estructura (17)

en la que R_1 es alquilo, alquenoilo, aralquilo, heteroarilalquilo, alquilo sustituido, alquenoilo sustituido, aralquilo sustituido, o heteroarilalquilo sustituido; y L es un grupo saliente.

15 Un grupo saliente es un grupo que se puede desplazar de un átomo de carbono. En general, las bases débiles son buenos grupos salientes. Algunos grupos salientes a modo de ejemplo son haluros, metil sulfato, tosilatos, y similares.

20 En otras realizaciones, R_1 es alquilo o alquilo sustituido; preferentemente, R_1 es metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo y lineal, ramificado o cíclico, sustituido o sin sustituir; en una realización R_1 es metilo, hidroxietilo, acetilmetilo, cloroetoxietilo o metoxietoximetilo.

En otras realizaciones, R_1 es alquenoilo; preferentemente, R_1 es vinilo, propenilo, butenilo lineal o ramificado, pentenilo lineal, ramificado, o cíclico o hexenilo lineal, ramificado, o cíclico; en una realización R_1 es propenilo.

25 En otras realizaciones adicionales, R_1 es aralquilo o aralquilo sustituido; preferentemente, R_1 es bencilo o bencilo sustituido, naftilalquilo o naftilalquilo sustituido; en una realización R_1 es bencilo o naftilmetilo.

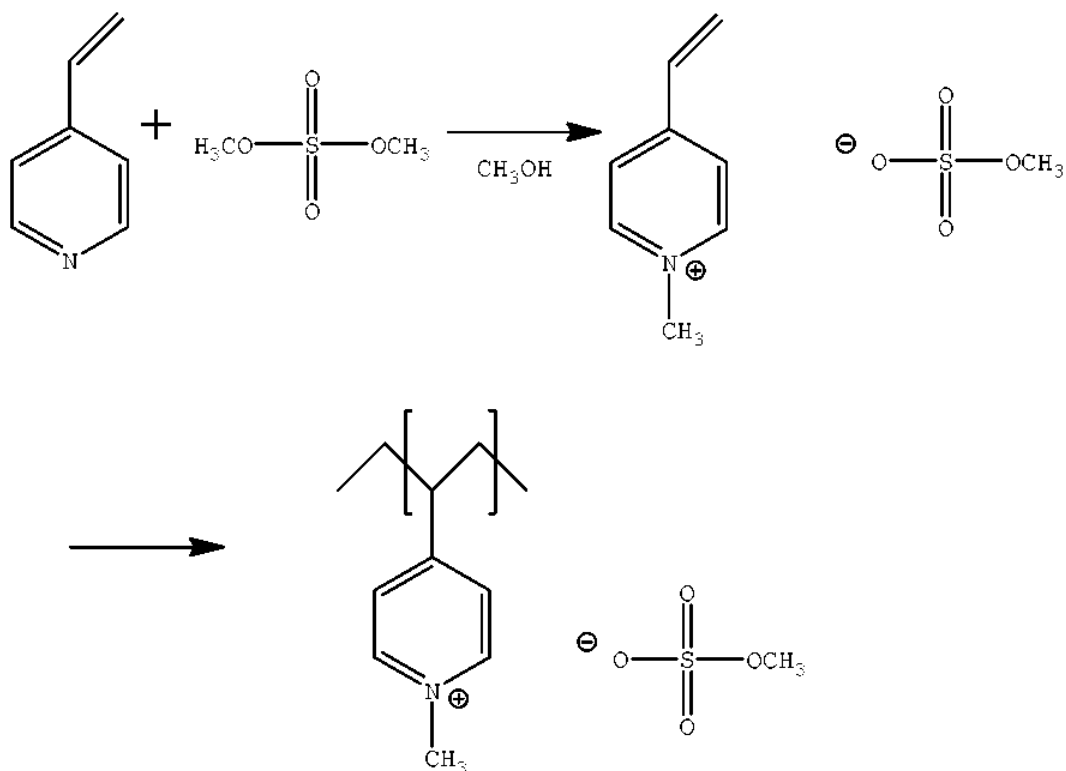
En otras realizaciones más, R_1 es heteroarilalquilo o heteroarilalquilo sustituido; preferentemente, R_1 es piridilalquilo; particularmente, R_1 es piridilmetilo.

30 En diversas realizaciones, L es cloruro, metil sulfato ($CH_3SO_4^-$), octil sulfato ($C_8H_{18}SO_4^-$), trifluorometanosulfonato ($CF_3SO_3^-$), tosilato ($C_7H_7SO_3^-$), o cloroacetato ($CH_2ClC(O)O^-$); preferentemente, L es metil sulfato, cloruro o tosilato.

35 Se pueden usar iniciadores solubles en agua para preparar polímeros de vinil piridina, aunque no se usan en las realizaciones actualmente preferidas o en los ejemplos de trabajo. Algunos iniciadores solubles en agua a modo de ejemplo son peróxidos (por ejemplo, peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoilo, ácido peroxibenzoico, etc.) y similares, e iniciadores azoicos solubles en agua tales como ,4'-azobis(ácido 4-cianoalélico).

40 En diversas realizaciones, el componente nivelador comprende una mezcla de uno de los polímeros descritos anteriormente con una cantidad de monómero que es, por ejemplo, un compuesto derivado del vinil piridina monomérico. En una de tales realizaciones, la mezcla se obtiene por cuaternarización de un monómero para producir una sal cuaternarizada que a continuación experimenta polimerización espontánea. La sal cuaternarizada no se polimeriza completamente; en su lugar, produce una mezcla del monómero y el polímero generado espontáneamente.

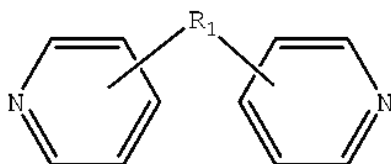
45 El compuesto se puede preparar por cuaternarización de 4-vinil piridina por reacción con sulfato de dimetilo. La polimerización se produce de acuerdo con el siguiente esquema de reacción (45-65 °C):



5 El peso molecular medio del polímero es generalmente menos de 10.000 g/mol. La fracción de monómero se puede aumentar con un aumento en la cantidad del metanol usado en la reacción de cuaternización; es decir, se disminuye el grado de polimerización espontánea.

10 En algunas realizaciones, la composición puede comprender compuestos que comprenden dipiridilos cuaternarizados. En general, los dipiridilos cuaternarizados se obtienen a partir de la reacción entre un compuesto de dipiridilo y un agente de alquilación. Aunque tal esquema de reacción es un método común de cuaternización de dipiridilos, los compuestos no se limitan solo a los productos de reacción que se obtienen a partir de la reacción entre un compuesto de dipiridilo y un agente de alquilación, sino en su lugar a cualquier compuesto que tenga la funcionalidad que se describe posteriormente en el presente documento.

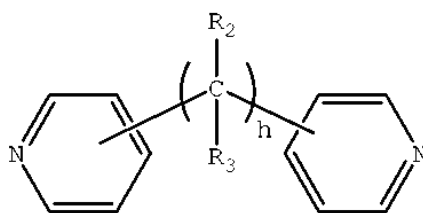
15 Los dipiridilos que se pueden cuaternarizar para preparar los niveladores de la presente invención que tienen la estructura general (18) :



Estructura (18)

20 en la que R_1 es un resto que conecta los anillos de piridina. En la Estructura (18), cada línea desde R_1 a uno de los anillos de piridina representa un enlace entre un átomo en el resto R_1 y uno de los cinco átomos de carbono del anillo de piridina. En algunas realizaciones, R_1 representa un enlace sencillo en el que un átomo de carbono de uno de los anillos de piridina está unido directamente a un átomo de carbono del otro anillo de piridina.

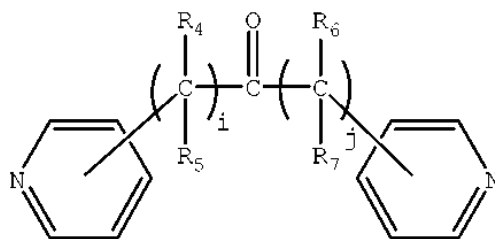
25 En algunas realizaciones, el resto de conexión R_1 puede ser una cadena de alquilo, y el dipiridilo puede tener la estructura general (19) :



Estructura (19)

5 en la que h es un número entero de 0 a 6, y R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno o una cadena de alquilo corta que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono. En la Estructura (19), cada línea desde un carbono de la cadena de alquilo a uno de los anillos de piridina representa un enlace entre un átomo de carbono en la cadena de alquilo y uno de los cinco átomos de carbono del anillo de piridina. En las realizaciones en las que h es 0, el resto de conexión es un enlace sencillo, y un átomo de carbono de uno de los anillos de piridina está unido directamente a un átomo de carbono del otro anillo de piridina. En ciertas realizaciones preferidas, h es 2 o 3. En ciertas realizaciones preferidas, h es 2 o 3, y cada R_2 y R_3 es hidrógeno.

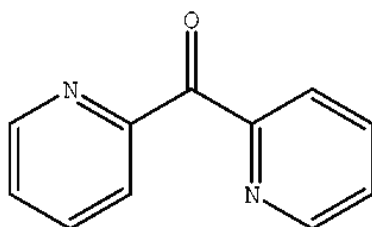
10 En algunas realizaciones, el resto de conexión R_1 puede contener un carbonilo, y el dipiridilo puede tener la estructura general (20):



Estructura (20)

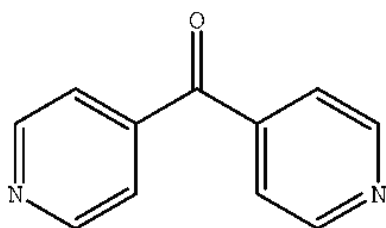
15 en la que i y j son números enteros de 0 a 6, y R_4 , R_5 , R_6 , y R_7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno o una cadena corta de alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono. En la Estructura (20), cada línea desde un carbono del resto de conexión a uno de los anillos de piridina representa un enlace entre un átomo de carbono en el resto de conexión y uno de los cinco átomos de carbono del anillo de piridina. En las realizaciones en las que i y j son ambos 0, y el átomo de carbono del carbonilo está unido directamente a un átomo de carbono en cada uno de los anillos de piridina.

20 Dos compuestos de la clase general de dipiridilos de estructura (20), en la que i y j son ambos 0, son 2,2'-dipiridil cetona (estructura (21)) y 4,4'-dipiridil cetona (estructura (22)), que tienen las estructuras que se muestran a continuación:



2,2'-dipiridil cetona

Estructura (21)

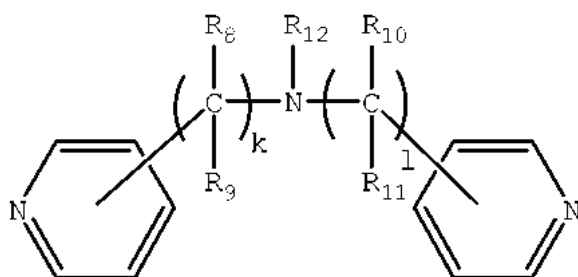


4,4'-dipiridilcetona

Estructura (22)

En algunas realizaciones, el resto de conexión R_1 puede contener una amina, y el dipiridilo puede tener la estructura general (23):

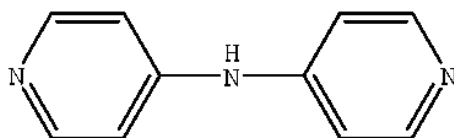
5



Estructura (23)

10 en la que k y l son números enteros de 0 a 6, y R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} , y R_{12} se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno o una cadena corta de alquilo que tiene de 1 a aproximadamente 3 átomos de carbono. En la Estructura (23), cada línea desde un carbono del resto de conexión a uno de los anillos de piridina representa un enlace entre el átomo de carbono del resto de conexión y uno de los cinco átomos de carbono del anillo de piridina. En las realizaciones en las que k y l son ambos 0, el nitrógeno está unido directamente a un átomo de carbono de cada uno de los anillos de piridina.

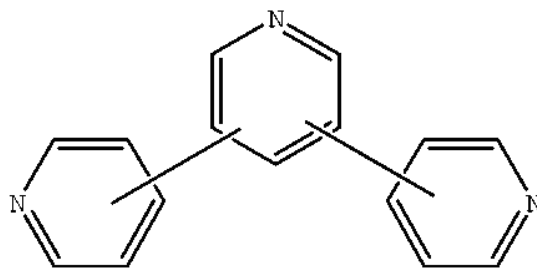
15 Un compuesto de la clase general de los dipiridilos de estructura (23), en la que k y l son ambos y R_{12} es hidrógeno, es dipiridin-4-ilamina que tiene la estructura (24) que se muestra a continuación:



di(piridin-4-il)amina

Estructura (24)

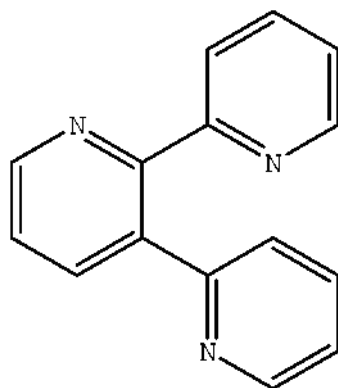
20 En algunas realizaciones, el resto de conexión R_1 comprende otra piridina. Tal estructura es en realidad una terpiridina que tienen la estructura general (25):



Estructura (25)

En esta estructura, cada línea de cada anillo de piridina representa un enlace entre un carbono de un anillo y otro carbono de otro anillo.

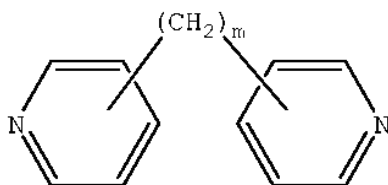
- 5 Uno de tales compuestos de la clase general de compuestos de estructura (25) es una terpiridina que tiene la estructura (26):



Estructura (26)

terpiridina

- 10 Preferentemente, el dipiridilo se elige entre la clase general de los dipiridilos de estructura general (19), y en la que además R_2 y R_3 son cada uno hidrógeno. Estos dipiridilos tienen la estructura general (27):

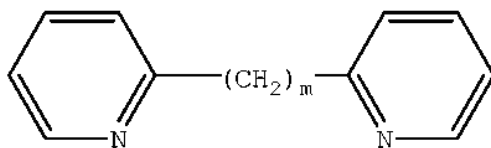


Estructura (27)

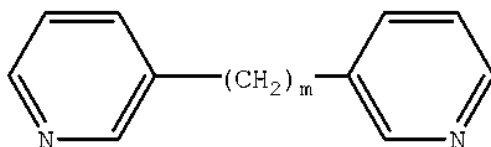
- 15 en la que m es un número entero de 0 a 6. En la Estructura (27), cada línea desde un átomo de carbono de la cadena de alquilo a uno de los anillos de piridina representa un enlace entre un átomo de carbono de la cadena de alquilo y uno de los cinco átomos de carbono del anillo de piridina. En las realizaciones en las que m es 0, el resto de conexión es un enlace sencillo, y un átomo de carbono de uno de los anillos de piridina está unido directamente a un
- 20 átomo de carbono del otro anillo de piridina. En ciertas realizaciones preferidas, m es 2 o 3.

Los dipiridilos de la estructura general (27) anterior incluyen compuestos de 2,2'-dipiridilo, compuestos de 3,3'-dipiridilo, y compuestos de 4,4'-dipiridilo, como se muestra en las siguientes estructuras (28), (29), y (30), respectivamente:

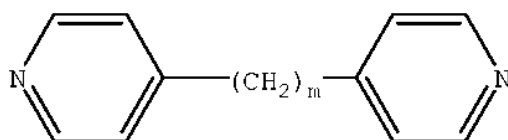
25



Estructura (28)



Estructura (29)



Estructura (30)

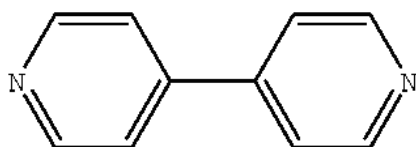
en las que m es un número entero de 0 a 6. Cuando m es 0, los dos anillos de piridina están unidos directamente entre sí a través de un enlace sencillo. En realizaciones preferidas, m es 2 o 3.

5 Los compuestos de 2,2'-dipiridilo incluyen 2,2'-dipiridilo, 2,2'-etilendipiridina (1,2-bis(2-piridil)etano), bis(2-piridil)metano, 1,3-bis(2-piridil)propano, 1,4-bis(2-piridil)butano, 1,5-bis(2-piridil)pentano, y 1,6-bis(2-piridil)hexano.

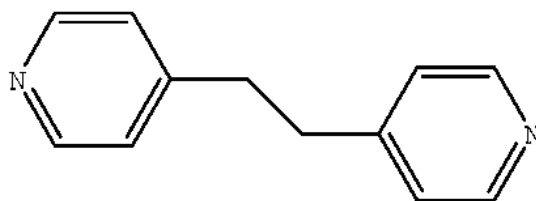
10 Los compuestos de 3,3'-dipiridilo incluyen 3,3'-dipiridilo, 3,3'-etilendipiridina (1,2-bis(3-piridil)etano), bis(3-piridil)metano, 1,3-bis(3-piridil)propano, 1,4-bis(3-piridil)butano, 1,5-bis(3-piridil)pentano, y 1,6-bis(3-piridil)hexano.

15 Los compuestos de 4,4'-dipiridilo incluyen, por ejemplo, 4,4'-dipiridilo, 4,4'-etilendipiridina (1,2-bis(4-piridil)etano), bis(4-piridil)metano, 1,3-bis(4-piridil)propano, 1,4-bis(4-piridil)butano, 1,5-bis(4-piridil)pentano, y 1,6-bis(4-piridil)hexano.

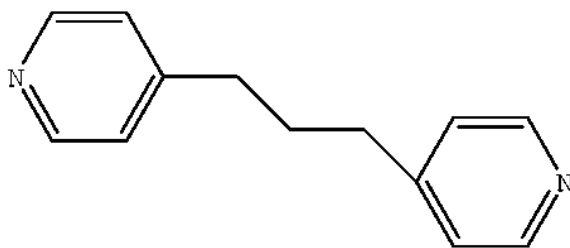
20 De estos compuestos de dipiridilo, se prefieren los compuestos de 4,4'-dipiridilo dado que se ha descubierto que los compuestos basados en 4,4'-dipiridilo son niveladores particularmente ventajosos en términos de conseguir baja inclusión de impurezas y reducción de subrevestimiento y sobrevestimiento metálicos. En particular, se prefiere más 4,4'-dipiridilo, que tiene la estructura (31), 4,4'-etilendipiridina, que tiene la estructura (32), y 1,3-bis(4-piridil)propano que tiene la estructura (33). Los compuestos basados en los dipiridilos de las estructuras (32) y (33) son actualmente los niveladores más preferidos.



Estructura (31)



Estructura (32)



Estructura (33)

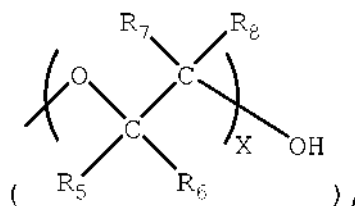
Estos compuestos son compuestos de dipiridilo cuaternarizados, preparados por lo general por alquilación de al menos uno y preferentemente los dos átomos de nitrógeno. La alquilación se produce por reacción de los compuestos de dipiridilo descritos anteriormente con un agente de alquilación. En algunas realizaciones, el agente de alquilación puede ser de un tipo particularmente adecuado para formar polímeros. En algunas realizaciones, el agente de alquilación es de un tipo que reacciona con el compuesto de dipiridilo pero no forma polímeros.

Los agentes de alquilación que son adecuados para reaccionar con compuestos de dipiridilo que forman generalmente niveladores no poliméricos pueden tener la estructura general (34):

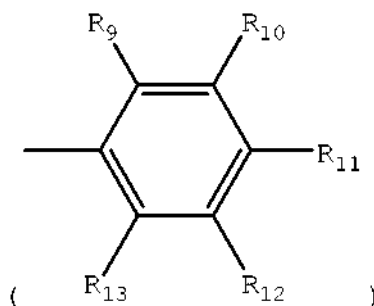


en la que

A se puede seleccionar entre hidrógeno, hidroxilo (-OH), alcoxi (-OR₁), amina (-NR₂R₃R₄), glicol



arilo



y sulfhidrilo o tioéter (-SR₁₄);

o es un número entero entre 1 y 6, preferentemente uno o dos; y

X es un número entero de uno a aproximadamente cuatro, preferentemente uno o dos; y

Y es un grupo saliente. El grupo saliente se puede seleccionar entre, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, tosilo, triflato, sulfonato, mesilato, dimetil sulfonato, fluorosulfonato, metil tosilato, brosilato, o nosilato.

En cada grupo A anterior, la línea individual que procede del resto funcional representa un enlace entre un átomo del resto A, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, o carbono, y un carbono del grupo alquileno -(CH₂)_o-. Además, los grupos R₁ a R₁₄ indicados en los restos A de la Estructura (34) son independientemente hidrógeno; alquilo sustituido o sin sustituir que tiene de uno a seis átomos de carbono, preferentemente de uno a tres átomos de carbono; alquileno sustituido o sin sustituir que tiene de uno a seis átomos de carbono, preferentemente de uno a tres átomos de carbono; o arilo sustituido o sin sustituir. El alquilo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidrox, hidrox protegido, hidroxicarbonilo,

ES 2 644 268 T3

ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfona, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres. En general, los diversos grupos alquilo R son hidrógeno o alquilo sin sustituir.

5 Con respecto al grupo arilo, cualquiera de los carbonos R₆ a R₁₀, junto con un grupo R adyacente y los carbonos a los que están unidos pueden formar un grupo arilo, es decir, el grupo arilo comprende una estructura de anillos condensados, tal como un grupo naftilo. Algunos grupos A a modo de ejemplo incluyen:

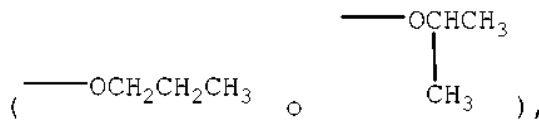
hidrógeno,

10 hidroxilo (-OH),

metoxi (-OCH₃),

15 etoxi (-OCH₂CH₃),

propoxi

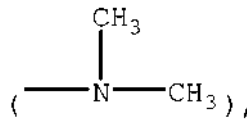


20 amino (-NH₂),

metilamino (-NHCH₃),

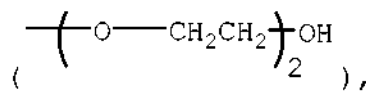
dimetilamino

25



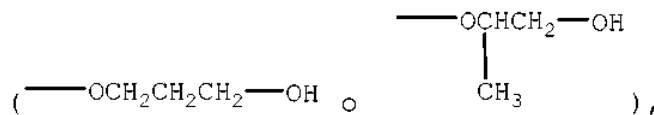
etilenglicol (-O-CH₂CH₂-OH-),

30 dietilenglicol



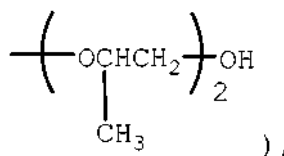
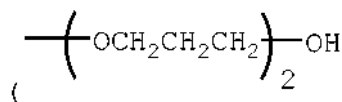
propilenglicol

35

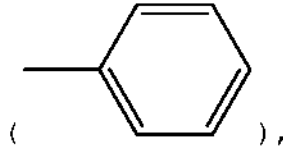


dipropilenglicol

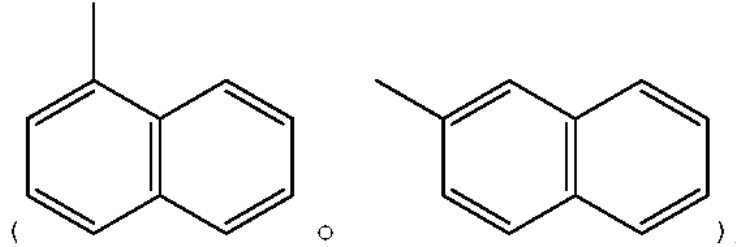
40 o



fenilo



naftenilo



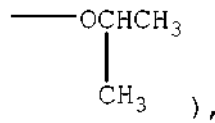
5 y

sulfhidrilo (-SH), o derivados de cada uno de estos.

Preferentemente, A se selecciona entre:

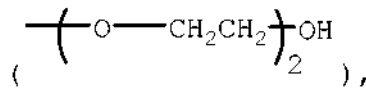
10

hidrógeno,
hidroxilo (-OH),
metoxi (-OCH₃),
etoxi (-OCH₂CH₃),
15 propoxi (-OCH₂CH₂CH₃ o

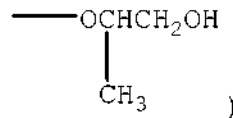


etilenglicol (-O-CH₂CH₂-OH),
dietilenglicol

20

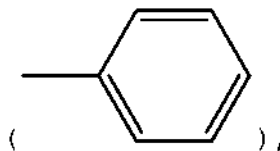


propilenglicol (-OCH₂CH₂CH₂OH o

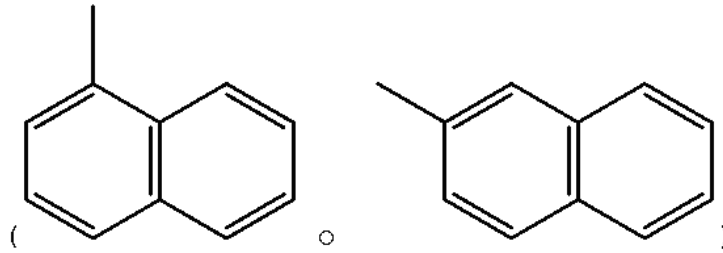


25

fenilo



y
naftenilo



o derivados de cada uno de estos.

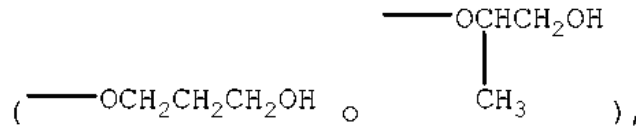
5 Más preferentemente, A se selecciona entre:

hidroxilo (-OH),

etilenglicol (-O-CH₂CH₂-OH),

10

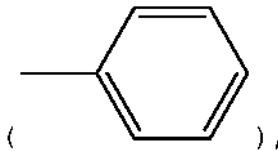
propilenglicol



y

15

fenilo



o derivados de cada uno de estos.

20 Preferentemente, en los agentes de alquilación de Estructura (34), o es uno o dos, e Y es cloruro.

Los agentes de alquilación que reaccionan con los compuestos de dipiridilo y forman generalmente compuestos poliméricos pueden tener la estructura general (35):

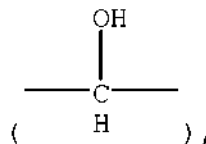
25 $Y-(CH_2)_p-B-(CH_2)_q-Z$ Estructura (35)

en la que

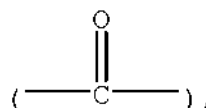
B se puede seleccionar entre:

30

un enlace individual, un átomo de oxígeno (-O-), un hidróxido de metenilo



un carbonilo

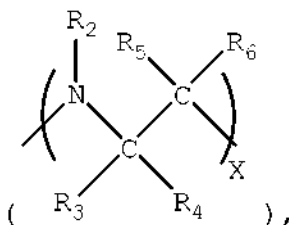


35

un amino

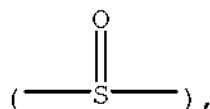


un imino



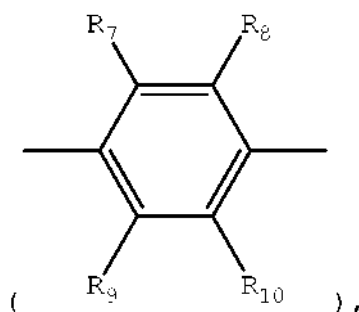
5

un átomo de azufre (-S-), un sulfóxido

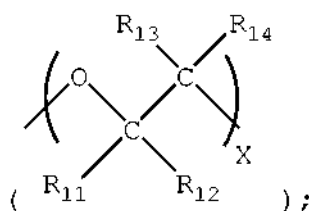


un fenileno

10



y un glicol



15

y

p y q pueden ser iguales o diferentes, son números enteros entre 0 y 6, preferentemente de 0 a 2, en los que al menos uno de p y q es al menos 1;

X es un número entero de uno a aproximadamente cuatro, preferentemente uno o dos; y

20

Y y Z son grupos salientes. El grupo saliente se puede seleccionar entre, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, tosilo, triflato, sulfonato, mesilato, metosulfato, fluorosulfonato, metil tosilato, brosilato, o nosilato.

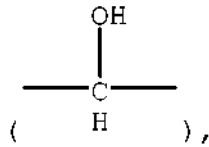
25

En cada grupo B anterior, la línea individual que procede del resto funcional representa un enlace entre un átomo del resto B, por ejemplo, oxígeno, nitrógeno, o carbono, y un carbono de los grupos alquileo $-(CH_2)_p-$ y $-(CH_2)_q-$. Además, los grupos R_1 a R_{14} que se indican en los restos B de Estructura (35) son independientemente hidrógeno; alquilo sustituido o sin sustituir que tiene de uno a seis átomos de carbono, preferentemente de uno a tres átomos de carbono; alquileo sustituido o sin sustituir que tiene de uno a seis átomos de carbono, preferentemente de uno a tres átomos de carbono; o arilo sustituido o sin sustituir. El alquilo puede estar sustituido con uno o más de los siguientes sustituyentes: halógeno, heterociclo, alcoxi, alquenoxi, alquinox, ariloxi, hidrox, hidrox protegido, hidroxicarbonilo, ceto, acilo, aciloxi, nitro, amino, amido, nitro, fosfona, ciano, tiol, cetales, acetales, ésteres y éteres. En general, los diversos grupos R son hidrógeno o alquilo sin sustituir, e incluso más preferentemente, los grupos R son hidrógeno.

30

Preferentemente, B se selecciona entre:

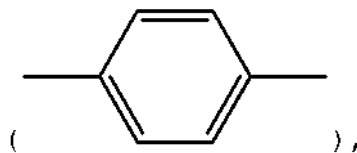
- 5 un átomo de oxígeno (-O-),
 un hidróxido de metenilo



un carbonilo



un grupo fenileno



un grupo etilenglicol



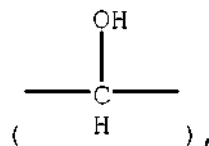
y

un grupo propilenglicol



Más preferentemente, B se selecciona entre:

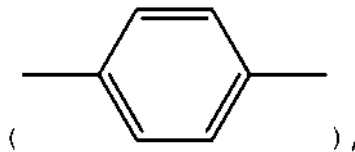
- 25 un átomo de oxígeno (-O-),
 un hidróxido de metenilo



un carbonilo

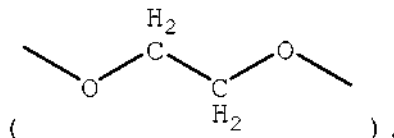


un grupo fenileno



5 y

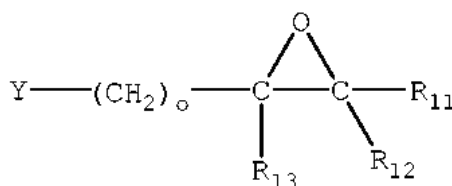
un grupo etilenglicol



10 Preferentemente, en los agentes de alquilación de Estructura (35), p y q son ambos uno o son ambos dos, e Y y Z son ambos cloruro.

Otra clase de agentes de alquilación que pueden formar un nivelador polimérico cuando se hacen reaccionar con los compuestos de dipiridilo incluyen un anillo de oxirano y tiene la estructura general (36):

15



Estructura (36)

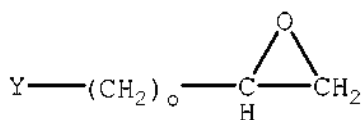
en la que

20 R_{11} , R_{12} , y R_{13} son hidrógeno o alquilo sustituido o sin sustituir que tiene de uno a seis átomos de carbono, preferentemente de uno a tres átomos de carbono;

o es un número entero entre 1 y 6, preferentemente uno o dos; y

25 Y es un grupo saliente. El grupo saliente se puede seleccionar entre, por ejemplo, cloruro, bromuro, yoduro, tosilo, triflato, sulfonato, mesilato, metosulfato, fluorosulfonato, metil tosilato, brosilato, o nosilato.

Preferentemente, R_{11} , R_{12} , y R_{13} son hidrógeno y el agente de alquilación tiene la siguiente estructura general (37):



Estructura (37)

30

en la que o e Y son como se definen con respecto a la Estructura (36).

35 Preferentemente, o es uno, Y es cloruro, y el agente de alquilación de estructura general (36) es epichlorohidrina.

El producto de reacción hace que el grupo saliente forme un anión en la mezcla de reacción. Dado que se añade habitualmente cloruro a las composiciones electrolíticas de revestimiento metálico de cobre, Y y Z son preferentemente cloruro. Aunque se pueden usar los demás grupos salientes para formar los compuestos de nivelación de la presente invención, se prefieren menos dado que pueden afectar de forma adversa a la composición electrolítica de revestimiento metálico. Los agentes de nivelación que tienen carga equilibrada, por ejemplo, con

40

bromuro o yoduro, se someten preferentemente a intercambio iónico con cloruro antes de añadir el compuesto de nivelación a las composiciones electrolíticas de revestimiento metálico de cobre de la presente invención.

5 Los agentes de alquilación específicos de la estructura (34) anterior incluyen, por ejemplo, 2-cloroetiléter, cloruro de bencilo, 2-(2-cloroetoxi)etanol, cloroetanol, 1-(clorometil)-4-vinilbenceno, y 1-(clorometil)naftaleno.

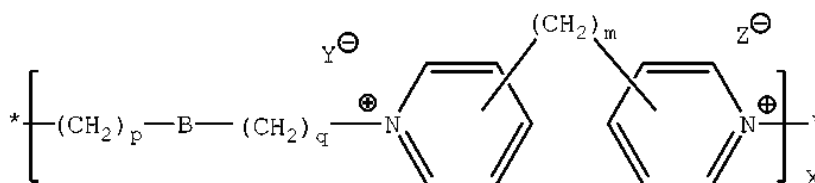
10 Los agentes de alquilación específicos de la estructura (35) anterior incluyen, por ejemplo, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano, 1,2-bis(2-cloroetoxi)etano, 1,3-dicloropropan-2-ona, 1,3-dicloropropan-2-ol, 1,2-dicloroetano, 1,3-dicloropropano, 1,4-diclorobutano, 1,5-dicloropentano, 1,6-diclorohexano, 1,7-dicloroheptano, 1,8-diclorooctano, 1,2-di(2-cloroetil)éter, 1,4-bis(clorometil)benceno, m-di(clorometil)benceno, y o-di(clorometil)benceno.

15 Un agente de alquilación específico de la estructura (36) anterior es epiclorohidrina. Los agentes de alquilación pueden comprender derivados de bromuro, yoduro, tosilo, triflato, sulfonato, mesilato, dimetil sulfonato, fluorosulfonato, metil tosilato, brosilato, o nosilato de los agentes de alquilación clorados anteriores, pero se prefieren menos dado que se añade por lo general ion cloruro a las composiciones electrolíticas de revestimiento metálico de cobre, y los otros aniones pueden interferir con la deposición de cobre.

20 Se puede preparar una amplia diversidad de compuestos niveladores a partir de la reacción de los compuestos de dipiridilo que tienen las estructuras (18) a (33) y los agentes de alquilación que tienen las estructuras generales (34) a (37). Las reacciones para preparar los compuestos niveladores se pueden producir de acuerdo con las condiciones que se describen en Nagase *et al.*, documento de Patente de Estados Unidos n.º 5.616.317, cuya divulgación completa se incorpora por la presente como si se expusiera en su totalidad. En la reacción, los grupos salientes se desplazan cuando los átomos de nitrógeno de los anillos de dipiridilo reaccionan con y se unen a los grupos metileno del compuesto dihalogenado. Preferentemente, la reacción se produce en un disolvente orgánico compatible, que tiene preferentemente un punto de ebullición elevado, tal como etilenglicol o propilenglicol.

30 En algunas realizaciones, los compuestos niveladores de la presente invención son polímeros, y los niveladores se pueden preparar por selección de las condiciones de reacción, es decir, temperatura, concentración, y el agente de alquilación de un modo tal que polimericen el compuesto de dipiridilo y el agente de alquilación, en los que las unidades de repetición del polímero comprenden un resto obtenido a partir del compuesto de dipiridilo y un resto obtenido a partir del agente de alquilación. En algunas realizaciones, el compuesto de dipiridilo tiene la estructura (27) y el agente de alquilación tiene la estructura general representada anteriormente en la Estructura (35). Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura general (38):

35

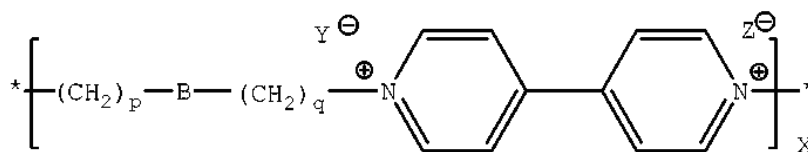


Estructura (38)

40 en la que B, m, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a las estructuras (27) y (35), y X es un número entero que es al menos 2. Preferentemente, X varía de 2 a aproximadamente 100, tal como de aproximadamente 2 a aproximadamente 50, de aproximadamente 2 a aproximadamente 25, e incluso más preferentemente de aproximadamente 4 a aproximadamente 20.

45 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de dipiridilo preferidos se basan en compuestos de 4,4'-dipiridilo. En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (31) y un agente de alquilación de estructura (35). Las condiciones de reacción, es decir, temperaturas, concentraciones relativas, y selección del agente de alquilación se pueden seleccionar de un modo tal que polimericen el 4,4'-dipiridilo y el agente de alquilación, en las que las unidades de repetición del polímero comprenden un resto obtenido a partir del 4,4'-dipiridilo y un resto obtenido a partir del agente de alquilación. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura general (39):

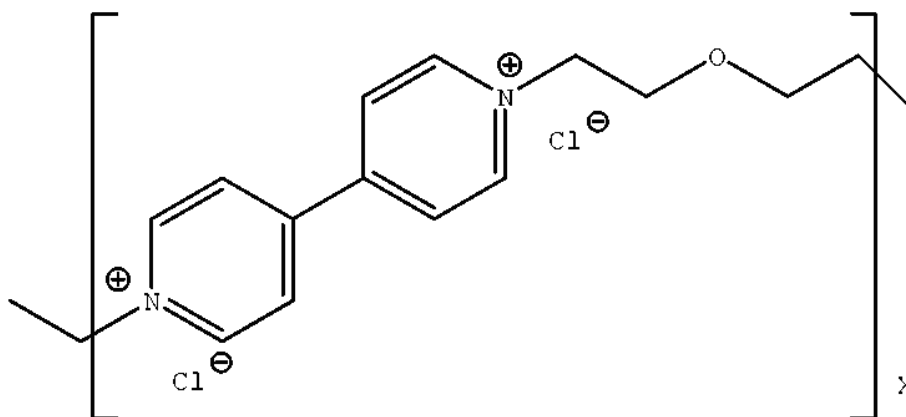
50



Estructura (39)

en la que B, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a la estructura (35), y X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

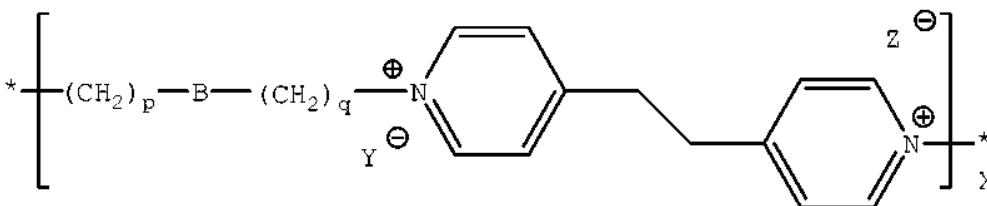
5 Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (39) es el producto de reacción de 4,4'-dipiridilo y un agente de alquilación en el que B es un átomo de oxígeno, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (40):



Estructura (40)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

15 En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (32) y un agente de alquilación de estructura (35). Las condiciones de reacción, es decir, temperaturas, concentraciones relativas, y selección del agente de alquilación se pueden seleccionar de un modo tal que polimericen 4,4'-etilendipiridina y el agente de alquilación, en las que las unidades de repetición del polímero comprenden un resto obtenido a partir de 4,4'-etilendipiridina y un resto obtenido a partir del agente de alquilación. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura general (41):

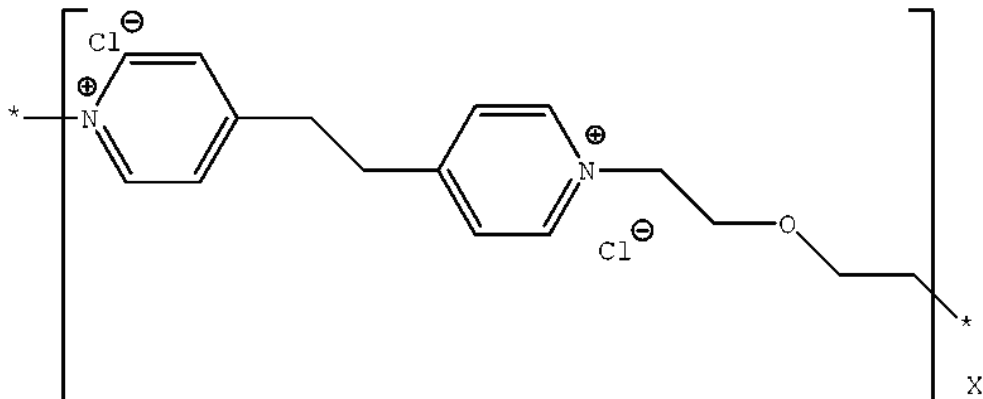


Estructura (41)

25 en la que B, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a la estructura (35) y X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (41) es un polímero que se puede preparar a partir de la reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es un átomo de oxígeno, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (42):

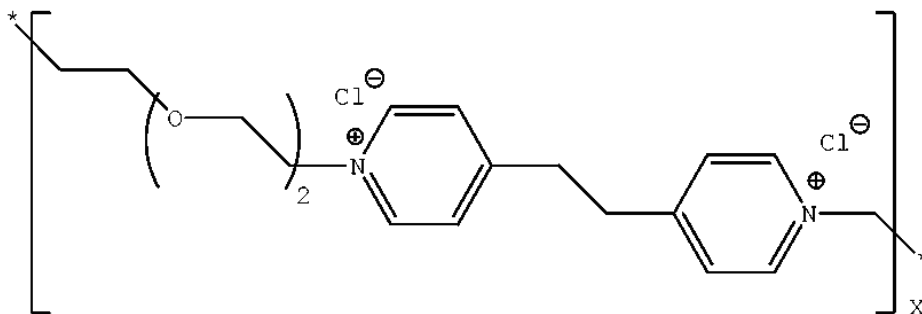
5



Estructura (42)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20. En un nivelador preferente de estructura (42), X tiene un valor medio de aproximadamente 3 a aproximadamente 12, tal como entre aproximadamente 4 y aproximadamente 8, o incluso de aproximadamente 5 a aproximadamente 6. En un nivelador preferente de estructura (42), X tiene un valor medio de aproximadamente 10 a aproximadamente 24, tal como entre aproximadamente 12 y aproximadamente 18, o incluso de aproximadamente 13 a aproximadamente 14.

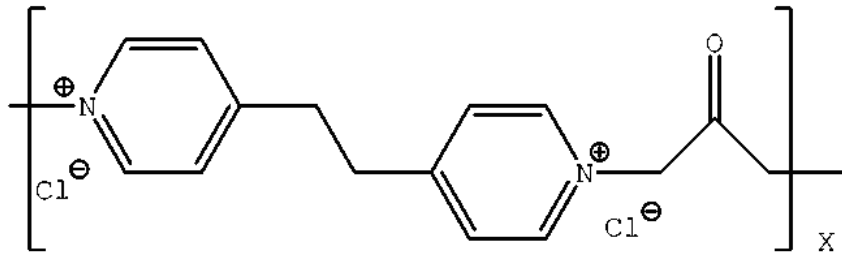
Otro compuesto nivelador de la clase de niveladores de estructura (41) es un polímero que se puede preparar por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es etilenglicol, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1,2-bis(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (43):



Estructura (43)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

Otro compuesto nivelador de la clase de niveladores de estructura (41) es un polímero que se puede preparar por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es carbonilo, p y q son ambos 1, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1,3-dicloropropan-2-ona. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (44):

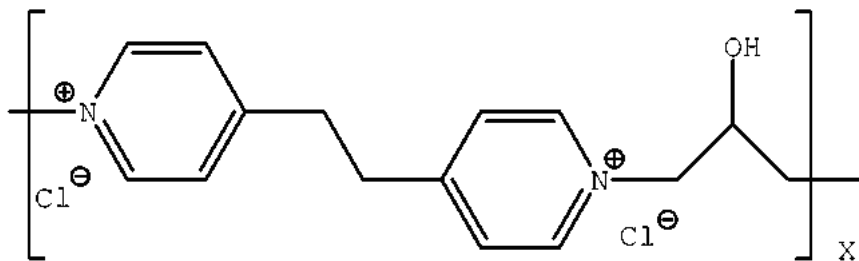


Estructura (44)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

5 Otro compuesto nivelador de la clase de niveladores de estructura (41) es un polímero que se puede preparar por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es hidróxido de metenilo, p y q son ambos 1, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1,3-dicloropropan-2-ol. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (45):

10

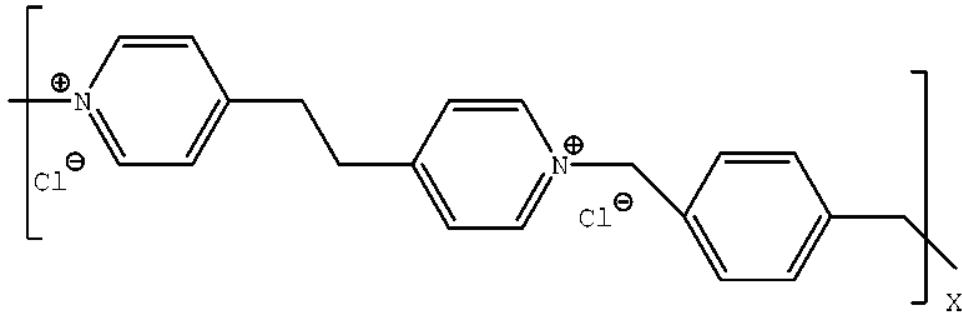


Estructura (45)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

15 Otro compuesto nivelador de la clase de niveladores de estructura (41) es un polímero que se puede preparar por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es fenileno, p y q son ambos 1, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1,4-bis(clorometil)benceno. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (46):

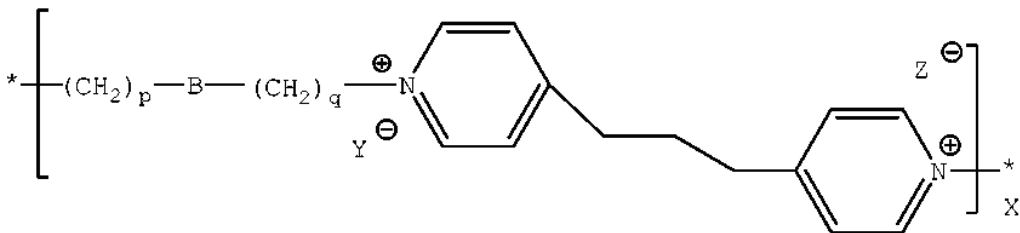
20



Estructura (46)

en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

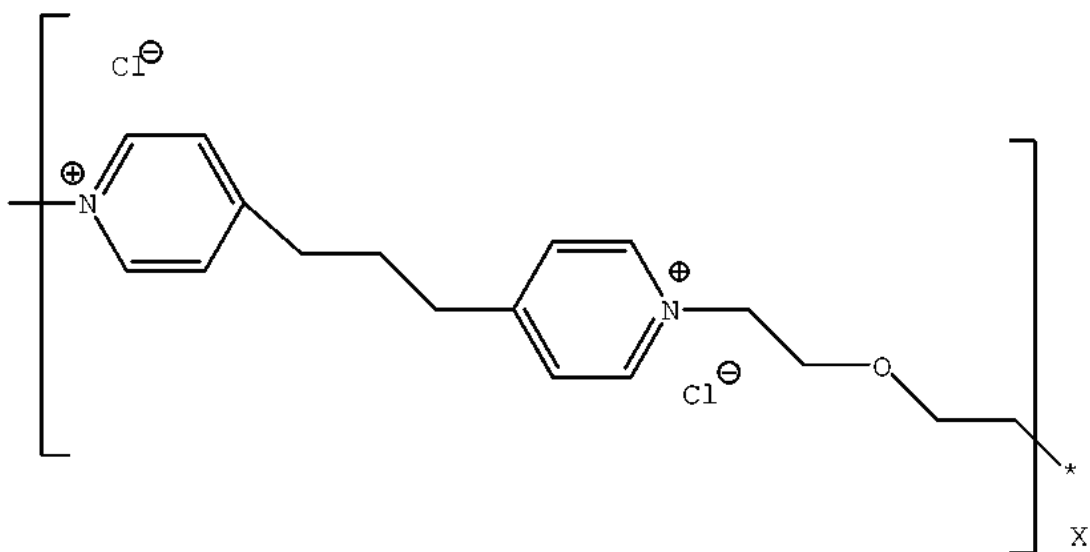
5 En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (33) y un agente de alquilación de estructura (35). Las condiciones de reacción, es decir, temperaturas, concentraciones relativas, y selección del agente de alquilación se pueden seleccionar de un modo tal que
 10 polimericen 1,3-di(piridin-4-il)propano y el agente de alquilación, en las que las unidades de repetición del polímero comprenden un resto obtenido a partir de 1,3-di(piridin-4-il)propano y un resto obtenido a partir del agente de alquilación. Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura general (47):



Estructura (47)

15 en la que B, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a la estructura (35) y X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20.

20 Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (47) es un polímero que se puede preparar por reacción de 1,3-di(piridin-4-il)propano y un agente de alquilación en el que B es un átomo de oxígeno, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador es un polímero que comprende la siguiente estructura (48):

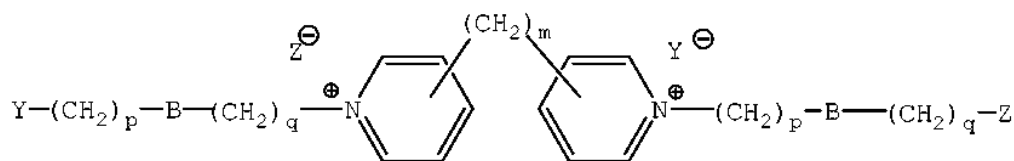


Estructura (48)

5 en la que X es un número entero de al menos 2, preferentemente de 2 a 100, tal como de 2 a 50, y más preferentemente de 3 a aproximadamente 20, tal como de aproximadamente 4 a aproximadamente 8, o de aproximadamente 12 a aproximadamente 16. En un nivelador preferente de estructura (48), X tiene un valor medio de aproximadamente 5 a aproximadamente 6. En un nivelador preferente de estructura (48), X tiene un valor medio de aproximadamente 13 a aproximadamente 14.

10 En algunas realizaciones, los compuestos niveladores se pueden preparar por reacción de un compuesto de dipiridilo que tiene la estructura (27) y un agente de alquilación que tiene la estructura general representada anteriormente en la Estructura (35) de manera que no se forme un nivelador polimérico. Es decir, los niveladores se pueden preparar por selección de unas condiciones de reacción, es decir, temperatura, concentración, agente de alquilación de un modo tal que el compuesto de dipiridilo y el agente de alquilación reaccionen pero no polimericen.

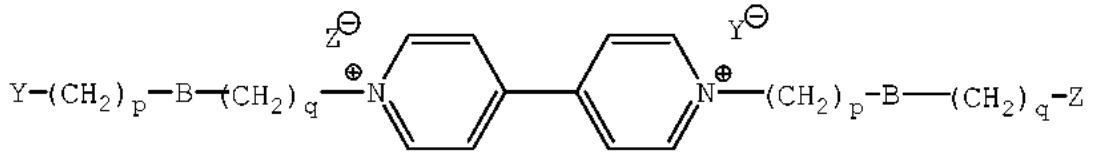
15 El compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (49):



Estructura (49)

en la que B, m, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a las estructuras (27) y (35).

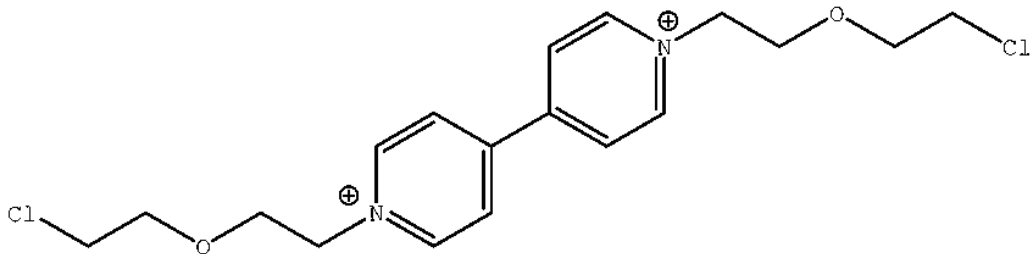
20 Como se ha indicado anteriormente, los compuestos de dipiridilo preferidos tienen la estructura general (27) de un modo tal que los niveladores preferidos se basan en compuestos de 4,4'-dipiridilo. En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (31) y un agente de alquilación de estructura (35) y puede comprender la siguiente estructura (50):



Estructura (50)

en la que B, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a la estructura (35).

- 5 Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (50) es el producto de reacción del 4,4'-dipiridilo y un agente de alquilación en el que B es un átomo de oxígeno, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (51):

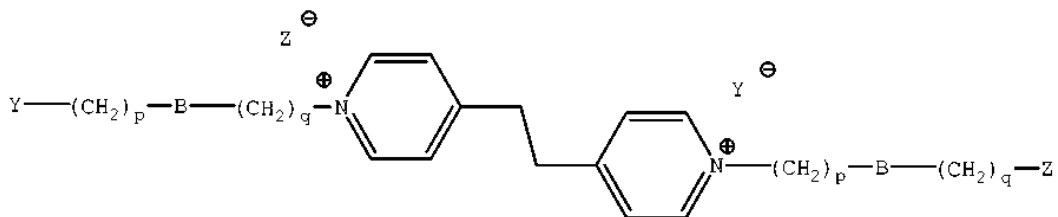


Estructura (51)

10

En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (32) y un agente de alquilación de estructura (35). Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (52):

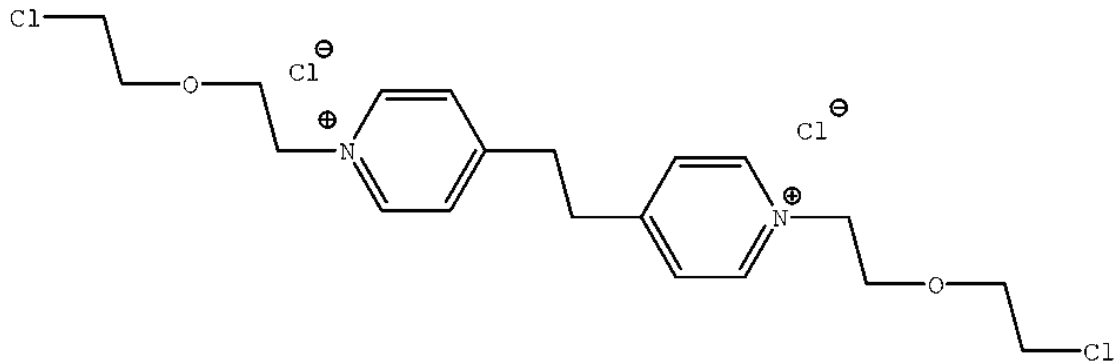
15



Estructura (52)

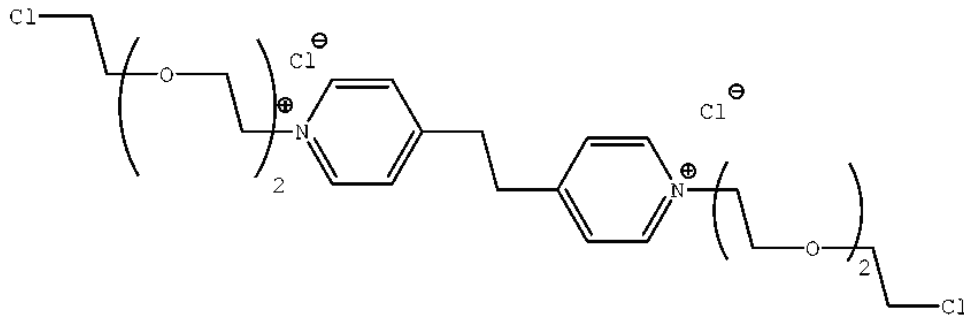
en la que B, p, c, Y, y Z son como se definen con respecto a la estructura (35).

- 20 Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (52) es el producto de reacción de la 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es un átomo de oxígeno, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1-cloro-2-(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (53):



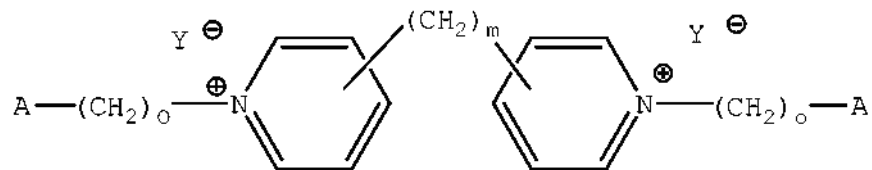
Estructura (53)

5 Otro compuesto nivelador de la clase de niveladores de estructura (52) es un polímero que se puede preparar por reacción de 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que B es etilenglicol, p y q son ambos 2, e Y y Z son ambos cloruro, es decir, 1,2-bis(2-cloroetoxi)etano. Este compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (54):



Estructura (54)

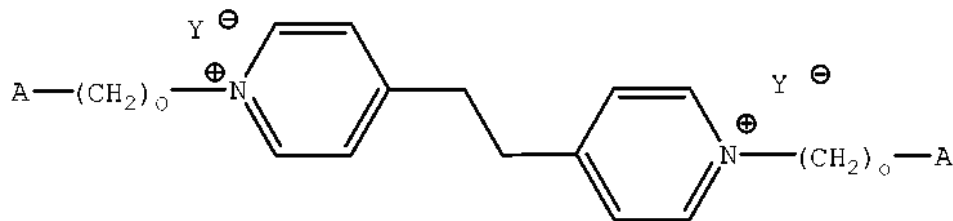
10 En algunas realizaciones, el compuesto nivelador se puede preparar por reacción de una molécula de dipiridilo que tiene la estructura (27) y un agente de alquilación que tiene la estructura general representada anteriormente en la estructura (34). Este compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (55):



Estructura (55)

15 en la que A, m, n, y Y son como se definen con respecto a las estructuras (27) y (34).

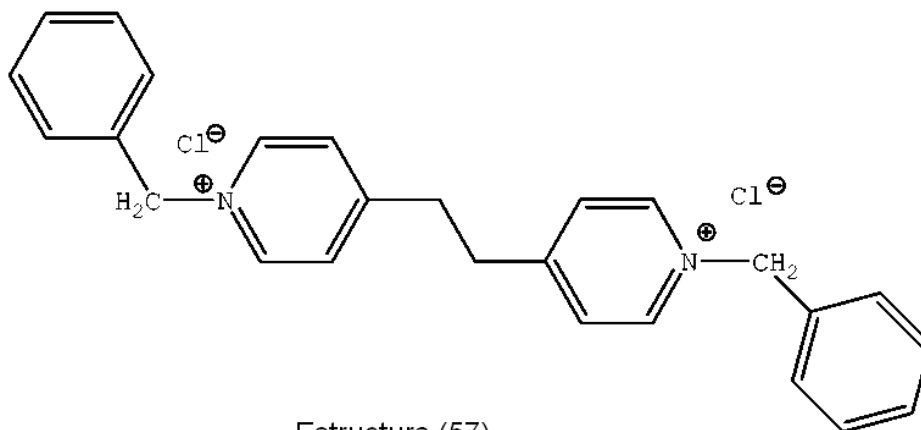
20 En algunas realizaciones preferidas, el compuesto nivelador es un producto de reacción de un 4,4'-dipiridilo de estructura (32) y un agente de alquilación de estructura (34). Por lo tanto, en algunas realizaciones, el compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (56):



Estructura (56)

en la que A, o, e Y son como se definen con respecto a la estructura (34).

- 5 Un compuesto nivelador particular de la clase de niveladores de estructura (56) es el producto de reacción de la 4,4'-etilendipiridina y un agente de alquilación en el que A es un grupo fenilo, o es 1, e Y es cloruro, es decir, cloruro de bencilo. Este compuesto nivelador puede comprender la siguiente estructura (57):



Estructura (57)

10 La concentración de nivelador puede variar de aproximadamente 1 ppm a aproximadamente 100 ppm, tal como entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 50 ppm, preferentemente entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 20 ppm, más preferentemente entre aproximadamente 2 ppm y aproximadamente 10 ppm, tal como entre aproximadamente 5 ppm y aproximadamente 10 ppm.

15 Existen diversas etapas de proceso en la preparación de un apilamiento de oblea frente a oblea o un apilamiento de chip frente a oblea que implican la metalización de surcos de contacto a través de silicio. El sustrato de oblea (es decir, oblea de dispositivo) para metalización que usa la solución de deposición electrolítica de cobre de la presente invención comprende una superficie posterior, una superficie anterior, y surcos de contacto y surcos de contacto

20 través de silicio, que se preparan mediante métodos de fotolitografía y grabado como se conoce convencionalmente. En el contexto de la presente invención, la superficie anterior se refiere al lado activo del sustrato de oblea de dispositivo. Por lo tanto, los surcos de contacto y los surcos de contacto a través de silicio tienen aberturas que se extienden desde la superficie anterior del sustrato de oblea hasta una profundidad definida por la longitud de sus paredes laterales. En un proceso habitual, se aplica material fotorresistente convencional a una superficie limpia y seca de una oblea de dispositivo mediante revestimiento por rotación. El material fotorresistente se puede hornear suavemente para retirar el exceso de disolvente a una temperatura entre aproximadamente 60 °C y aproximadamente 100 °C durante aproximadamente 5 a 30 minutos. Después del horneado suave, el material fotorresistente se expone a luz ultravioleta de modo que defina el patrón de metalización de cobre. El material fotorresistente expuesto se disuelve a continuación usando una solución reveladora. La oblea y el material fotorresistente que define el patrón de metalización de cobre se someten a continuación a horneado duro, por lo general entre aproximadamente 120 °C y aproximadamente 180 °C durante aproximadamente 20 a 30 minutos. La oblea expuesta se graba a continuación mediante medios conocidos en la técnica para definir un patrón de surcos de contacto que tienen paredes laterales y fondos. La superficie anterior del sustrato de oblea y las paredes laterales y los fondos de los surcos de contacto (incluyendo los surcos de contacto a través de silicio) se revisten a continuación con una capa de barrera, que puede ser nitruro de titanio, tantalio, nitruro de tantalio, o rutenio para

35 inhibir la difusión de cobre. A continuación, la capa de barrera se siembra por lo general con una capa de semilla de

5 cobre u otro metal para iniciar el revestimiento metálico de superrelleno de cobre sobre la misma. Se puede aplicar una capa de semilla de cobre mediante deposición química de vapor (CVD), deposición física de vapor (PVD), o similar. A continuación se realiza el revestimiento metálico de los surcos de contacto que tienen capas de barrera y capas de semilla de cobre usando la composición y el método de deposición electrolítica de cobre de la presente invención. Antes de la metalización, la superficie de la oblea que tiene los elementos TSV en la misma se puede pretratar opcionalmente para asegurar una humectación apropiada de los surcos de contacto con la química de relleno de Cu. Una solución a modo de ejemplo útil para desgasificar la superficie de oblea es MICROFAB® PW 1000, disponible en Enthone Inc. (West Haven, Conn.). Después de desgasificar, los elementos TSV situados en la oblea se metalizan con cobre usando la composición de deposición electrolítica de cobre de la presente invención.

10 La configuración exacta del equipo de revestimiento metálico no es crítica para la invención. Si se usa energía de la red para la electrólisis, el circuito electrolítico incluye un rectificador para convertir la corriente alterna en corriente continua y un potencióstato mediante el que se puede invertir la polaridad de los electrodos y controlar el potencial aplicado para conseguir el patrón de corriente que se utiliza en el proceso de la invención. Se puede usar un separador de membrana para dividir la cámara que contiene la solución electrolítica en una cámara de ánodo en la que una parte de la solución electrolítica que comprende un anolito está en contacto con el ánodo y una cámara de cátodo en el que una parte de la solución electrolítica que comprende el catolito está en contacto con la superficie de metalización, que funciona como cátodo durante el proceso de revestimiento metálico de corriente directa. El cátodo y el ánodo se pueden disponer horizontal o verticalmente en el tanque.

20 Durante la operación del sistema de revestimiento metálico electrolítico, se realiza el revestimiento metálico de cobre metálico sobre la superficie de un sustrato de cátodo cuando se conecta la fuente de energía y se dirige la energía a través del rectificador hacia el circuito electrolítico. La temperatura del baño está por lo general entre aproximadamente 15 °C y aproximadamente 60 °C, preferentemente entre aproximadamente 35 °C y aproximadamente 45 °C. Es preferente usar una relación de ánodo con respecto a cátodo de aproximadamente 1:1, pero esta también puede variar ampliamente de aproximadamente 1:4 a 4:1. El proceso también usa mezcla en el tanque de revestimiento metálico electrolítico que se puede suministrar mediante agitación o preferentemente mediante el flujo circulante de la solución electrolítica reciclada a través del tanque.

30 Cuando se presentan los elementos de la presente invención o la realización o realizaciones preferidas de la misma, se pretende que los artículos "un", "uno", "una", "el", y "la" signifiquen que existen uno o más de los elementos. Los términos "comprender", "incluir" y "tener" se pretende que sean inclusive y significan que pueden existir elementos adicionales distintos de los elementos enumerados.

35 Dado que se podrían realizar diversos cambios en lo expuesto anteriormente sin apartarse del alcance de la presente invención, se pretende que la totalidad de la materia contenida en la descripción anterior y que se muestra en las figuras acompañantes se interprete de forma ilustrativa y no en sentido limitante.

REIVINDICACIONES

1. Proceso para metalizar un elemento de surco de contacto a través de silicio en un dispositivo de circuito integrado semiconductor, comprendiendo dicho dispositivo una superficie que tiene un elemento de surco de contacto en la misma, comprendiendo dicho elemento de surco de contacto una pared lateral que se extiende desde dicha superficie y un fondo, teniendo dicha pared lateral, dicho fondo y dicha superficie un sustrato de metalización sobre las mismas para la deposición de cobre, comprendiendo dicho sustrato de metalización una capa de semilla, comprendiendo el proceso:
- 5
- 10 sumergir dicho sustrato de metalización en una composición de deposición electrolítica de cobre, en donde el elemento de surco de contacto a través de silicio tiene una dimensión de entrada de entre 1 micrómetro y 25 micrómetros, una dimensión de profundidad de entre 50 micrómetros y 300 micrómetros y una relación de aspecto mayor de 2:1, proporcionando dicho sustrato de metalización un cátodo para la deposición electrolítica de cobre sobre el mismo, comprendiendo la composición de deposición:
- 15 una fuente de iones de cobre;
un componente ácido seleccionado entre un ácido inorgánico, un ácido sulfónico orgánico y mezclas de los mismos;
un acelerador;
- 20 un supresor;
un nivelador; e
iones cloruro;
- 25 establecer un circuito de electrodeposición que comprende un ánodo, dicha composición electrolítica, dicho cátodo y una fuente de energía;
aplicar un potencial entre dicho ánodo y dicho cátodo que establezca una polaridad positiva en dicho ánodo y una polaridad negativa en dicho cátodo durante un ciclo de relleno del surco de contacto para generar una corriente de electrodeposición catódica que produzca la reducción de iones de cobre en dicho cátodo, realizando de ese modo el revestimiento metálico de cobre sobre dicho sustrato en el fondo y la pared lateral de dicho surco de contacto, realizando preferentemente el revestimiento metálico del surco de contacto en el fondo y la parte inferior de la pared lateral para causar el relleno del surco de contacto desde el fondo con cobre;
- 30 durante dicho ciclo de relleno, invertir la polaridad del circuito durante una pluralidad de intervalos para generar un potencial anódico en dicho sustrato de metalización y desorber el nivelador de la superficie de cobre dentro del surco de contacto;
- 35 reanudar la deposición de cobre restableciendo la superficie de cobre dentro del surco de contacto como el cátodo del circuito, produciendo de ese modo un elemento de surco de contacto relleno de cobre, en donde la relación de la duración acumulada de corriente catódica durante la deposición de cobre en dicho ciclo de relleno con respecto a la duración acumulada de todos los intervalos de potencial anódico en dicho sustrato de metalización es al menos 80:1;
- 40 en donde el ciclo de relleno del surco de contacto comprende una pluralidad de intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales en cada uno de los cuales la transferencia de carga anódica media es de al menos 3×10^4 culombios/cm² integrada sobre el área superficial electródica total de dicho sustrato de metalización, y en donde entre intervalos de potencial anódico faradaicamente materiales sucesivos, la transferencia de carga de corriente catódica media integrada sobre el área superficial electródica total de dicho sustrato de metalización es de al menos $1,5 \times 10^2$ culombios/cm².
- 45
2. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que la duración acumulada de todos los intervalos de potencial anódico en dicho sustrato de metalización durante dicho ciclo de relleno, no es mayor de 50 segundos.
- 50
3. Un proceso como se expone en la reivindicación 1, en el que al menos uno de dichos intervalos de potencial anódico prevalece durante un periodo entre 0,1 y 100 segundos.
4. Un proceso como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho ciclo de relleno comprende una pluralidad de intervalos de potencial anódico de duración material, prolongándose cada uno de tales intervalos anódicos de duración material durante un período de al menos 0,6 segundos, siendo al menos 0,5 minutos el período de corriente directa (catódica) en dicho sustrato de metalización entre los intervalos de potencial anódico sucesivos de duración material.
- 55
5. Un proceso como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que, desde la primera aplicación de un potencial al circuito, hasta que el surco de contacto está al menos un 90 % relleno, la transferencia de carga anódica acumulada media durante dicho intervalo o intervalos de potencial anódico, está comprendida entre 0,2 y 1,8 culombios/cm²-h, integrada sobre el sustrato total de metalización.
- 60
6. Un proceso como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el surco de contacto está al menos un 90 % relleno después de un ciclo de relleno inferior a 90 minutos.
- 65

7. Un proceso como se expone en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la relación de transferencia de carga acumulada en dicho circuito durante la deposición de cobre en dicho ciclo de relleno, con respecto a la transferencia de carga acumulada durante la suma de todos los intervalos de potencial anódico en dicho sustrato de metalización, es entre 500:1 y 100.000:1.

5

FIG. 1A

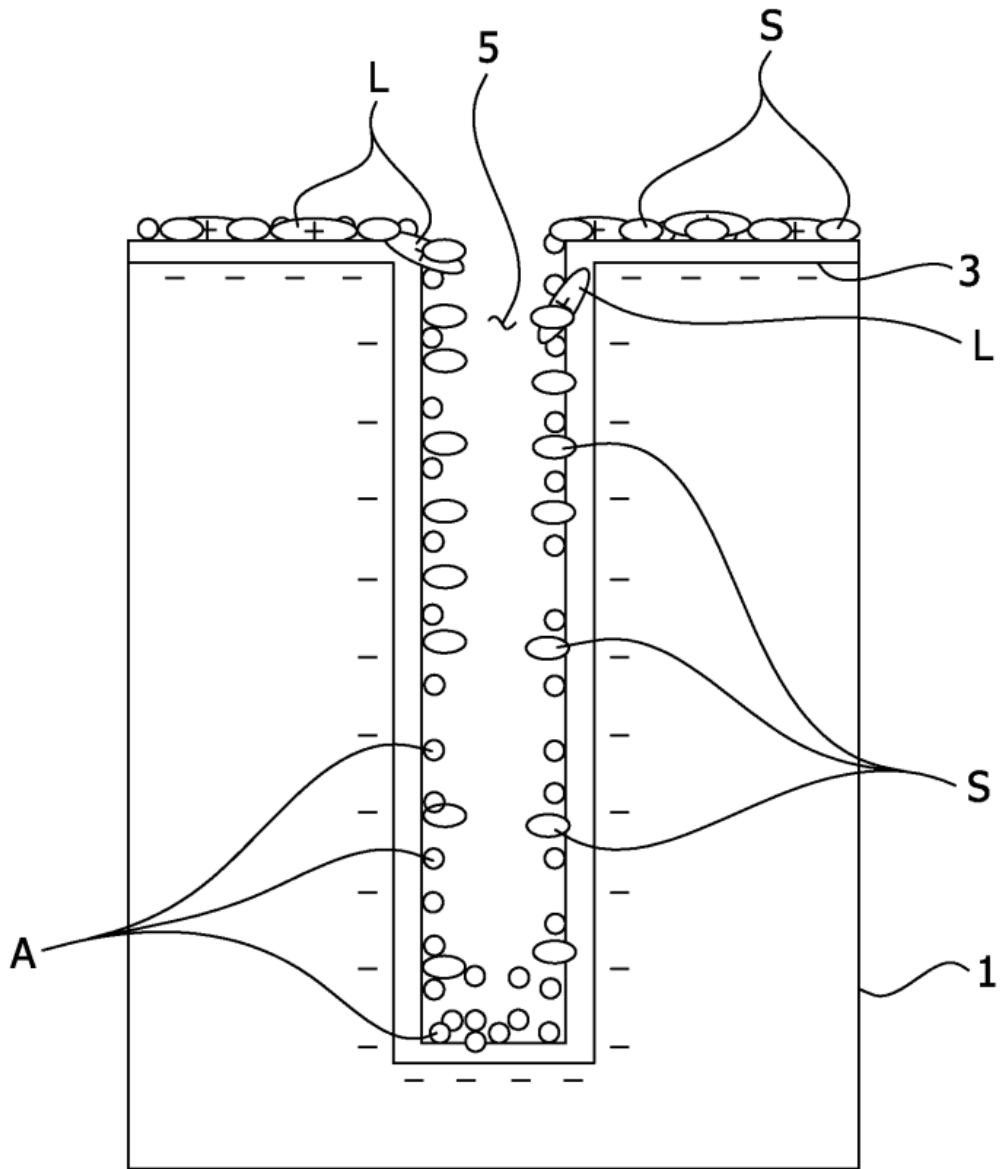


FIG. 1B

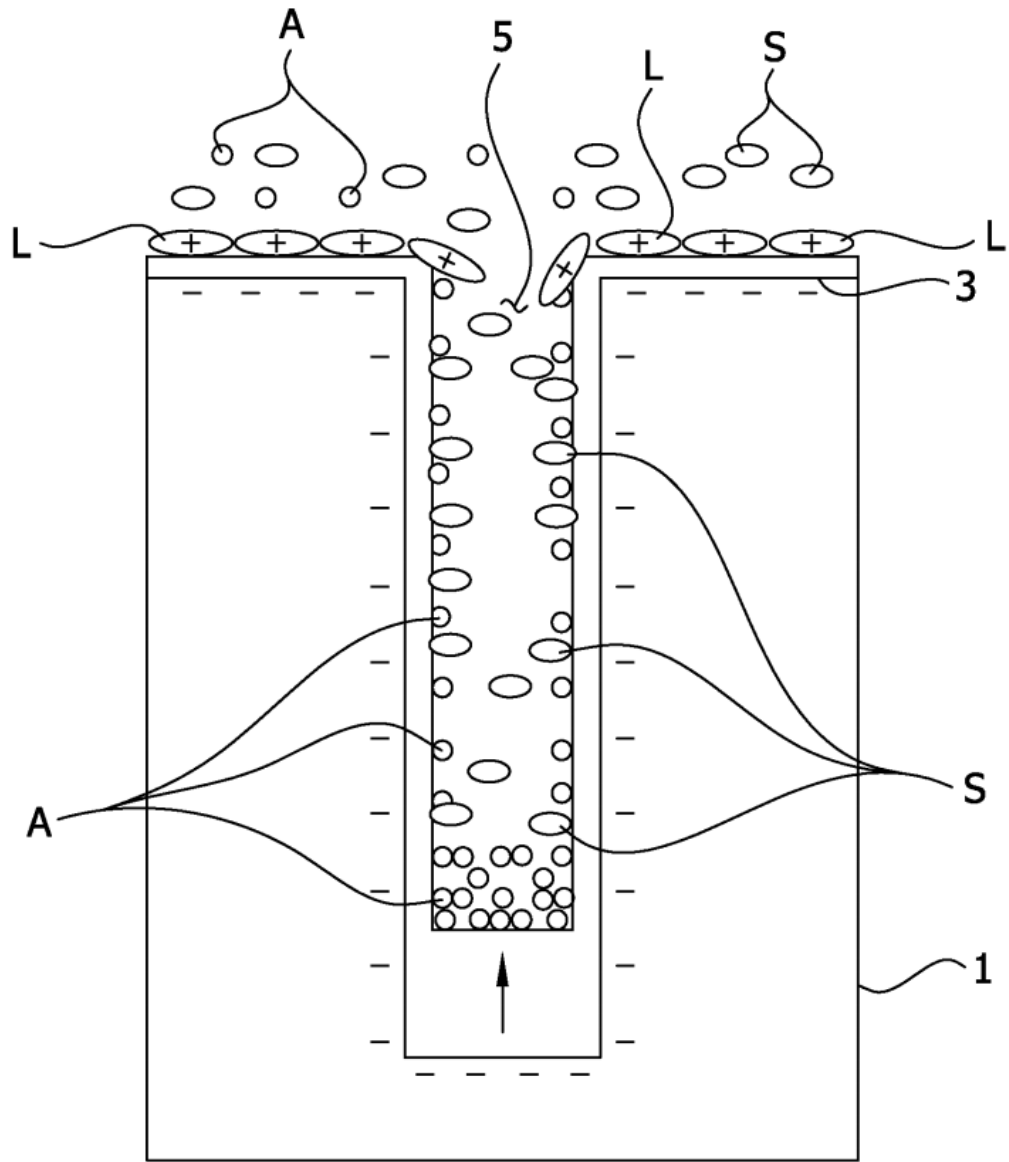


FIG. 1C

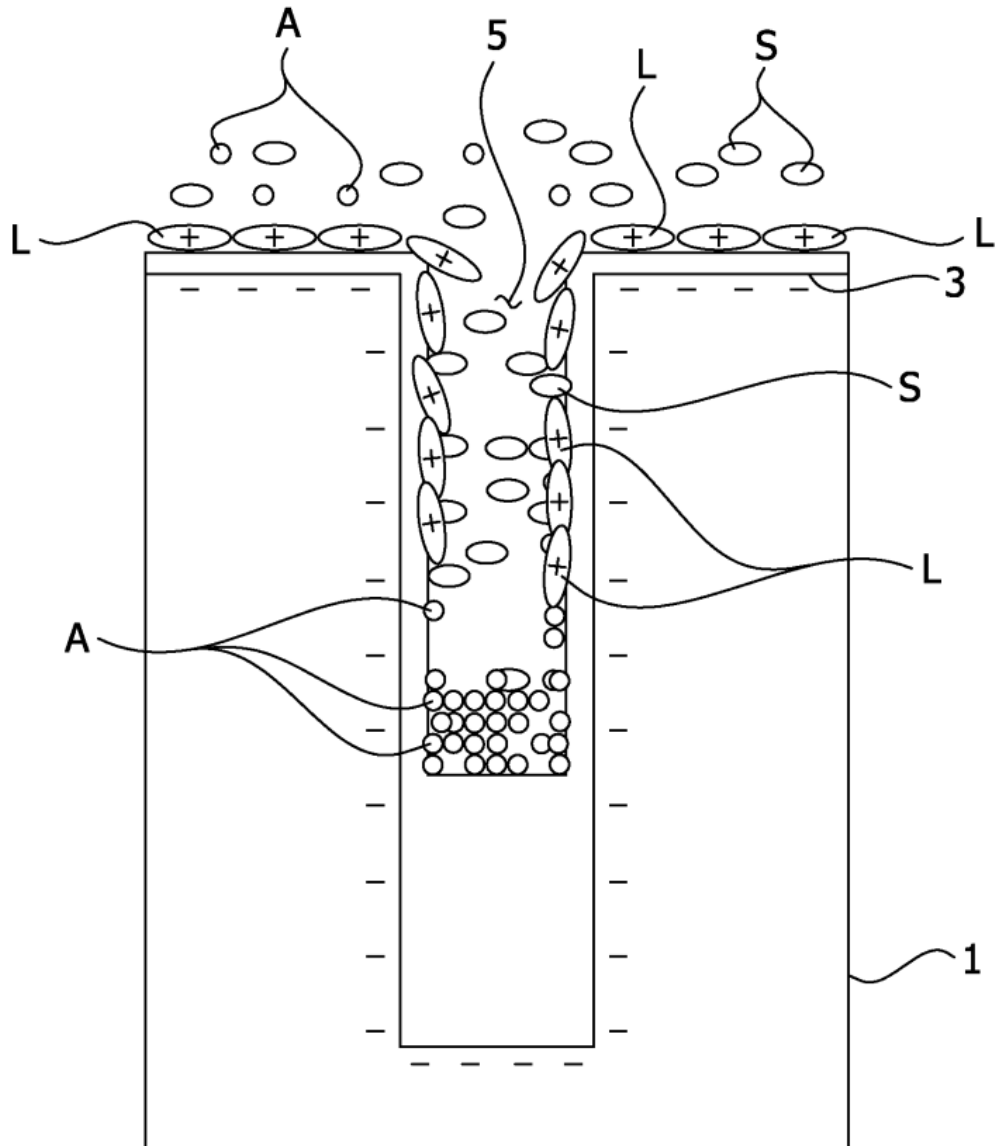


FIG. 1D

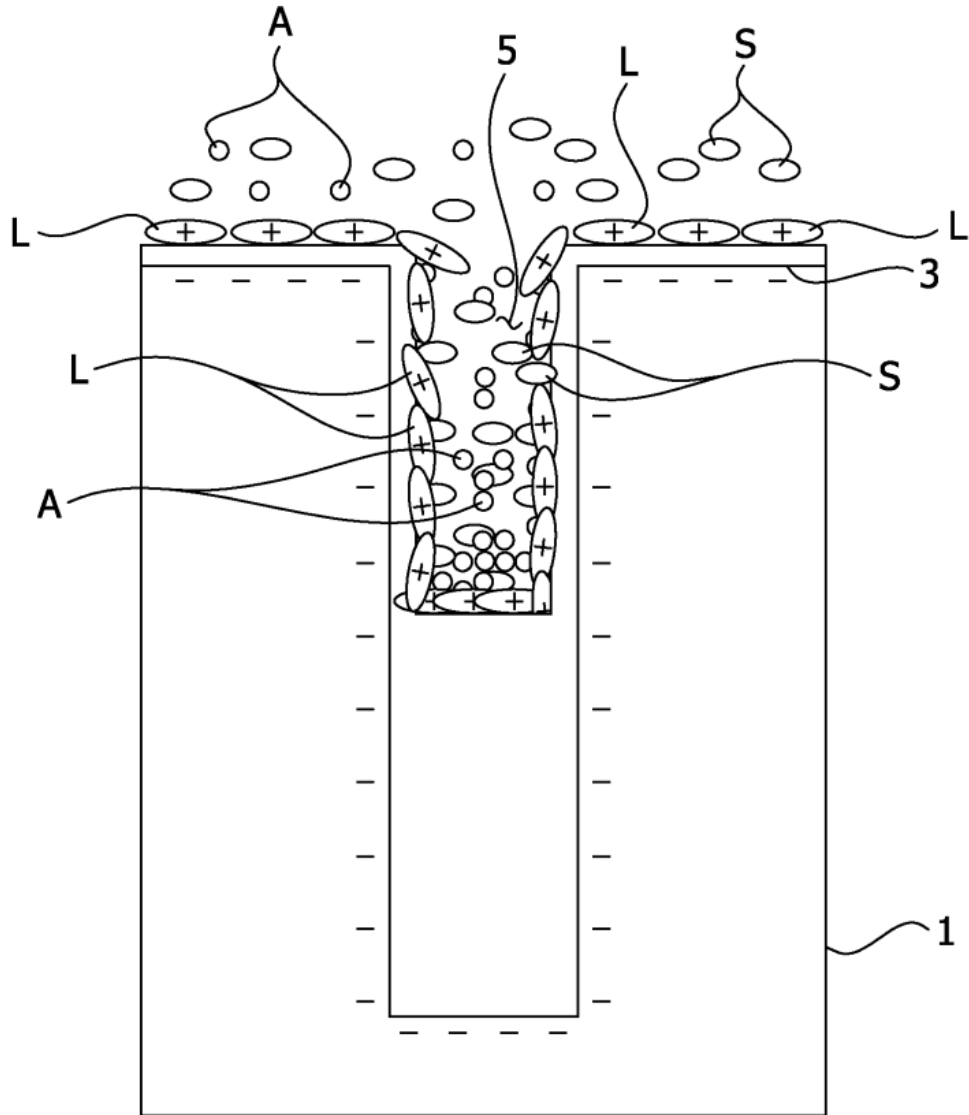


FIG. 1E

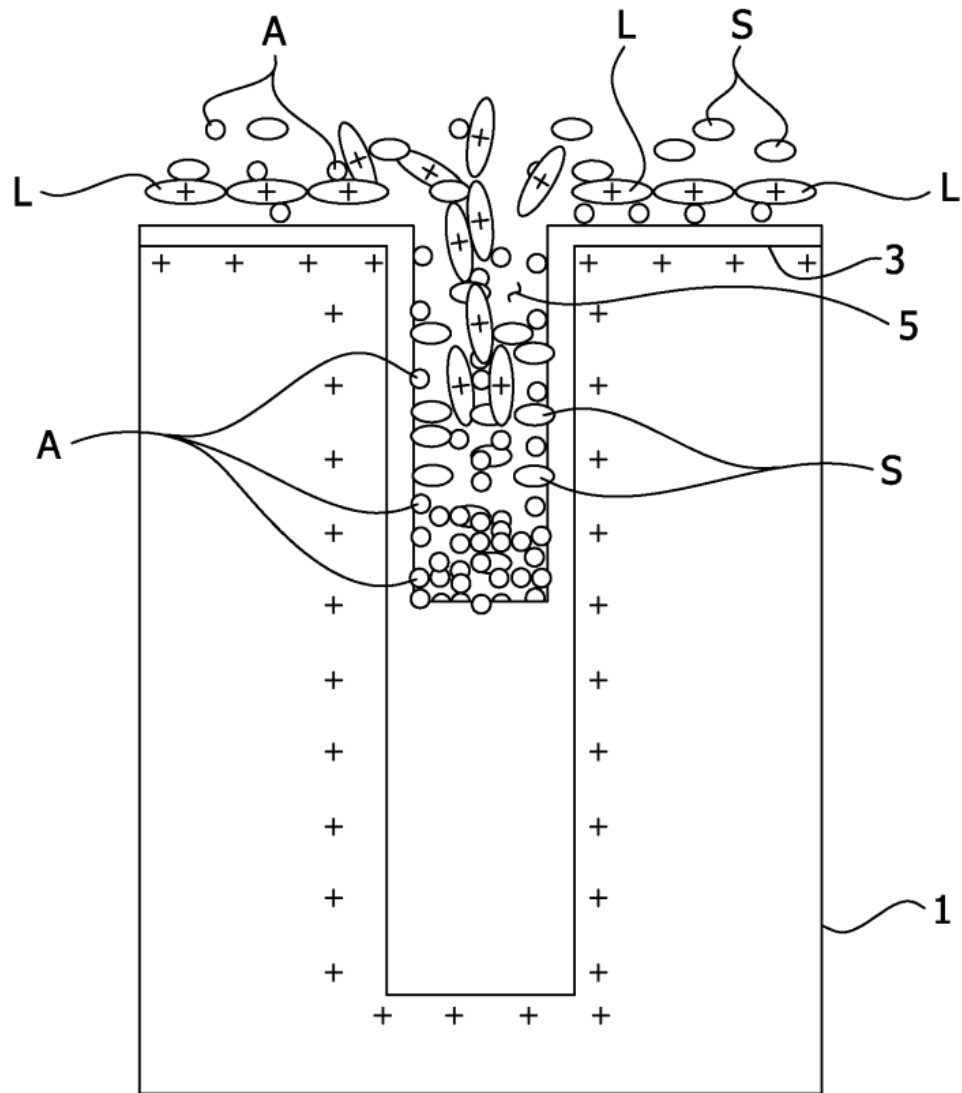


FIG. 1F

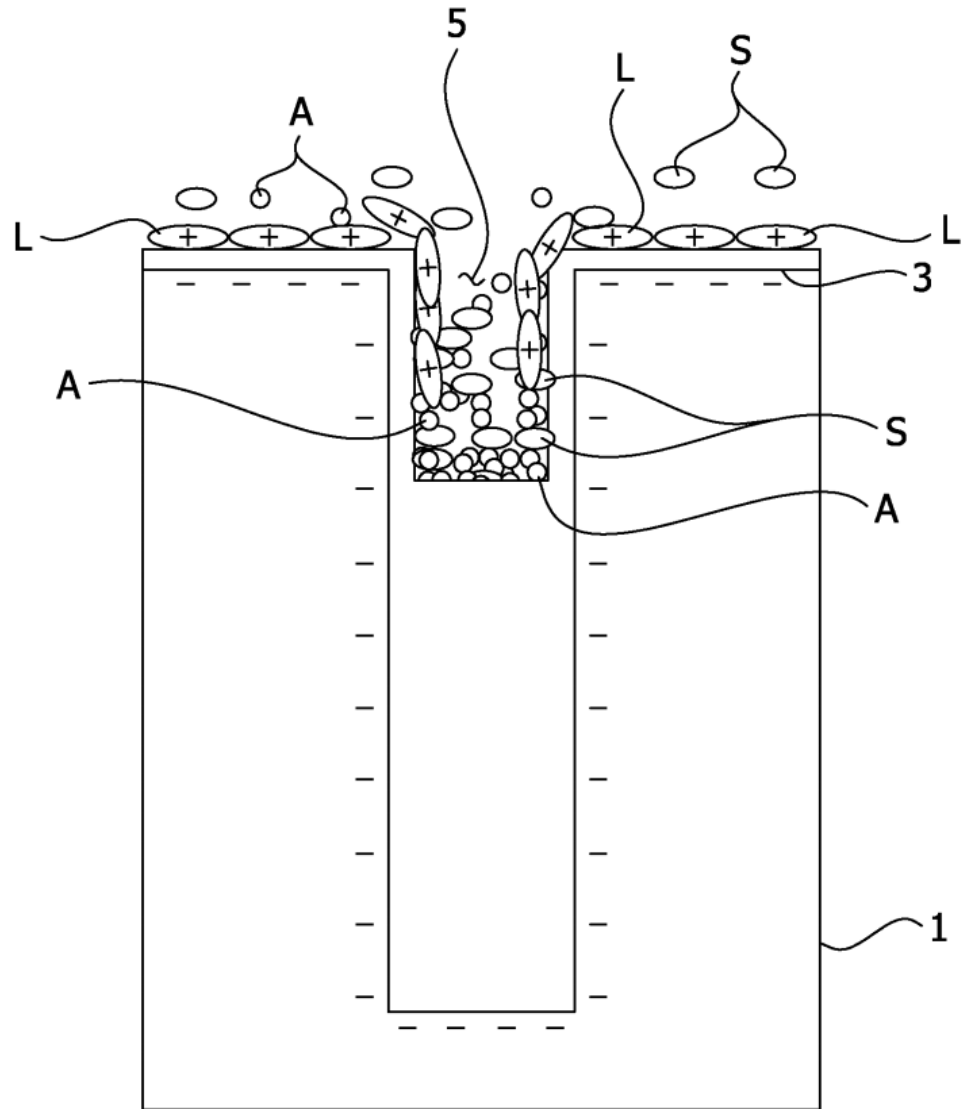


FIG. 2

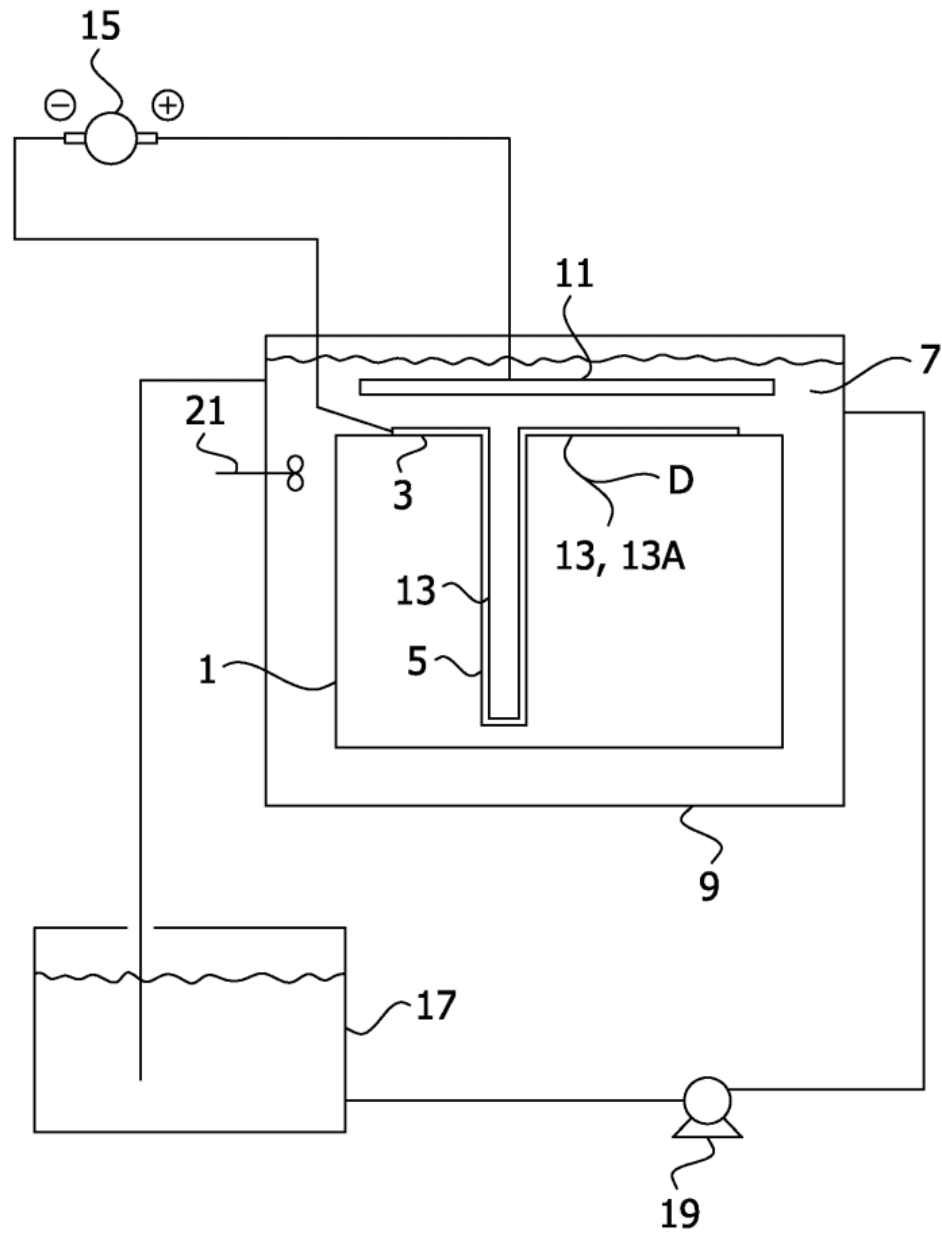


FIG. 3A

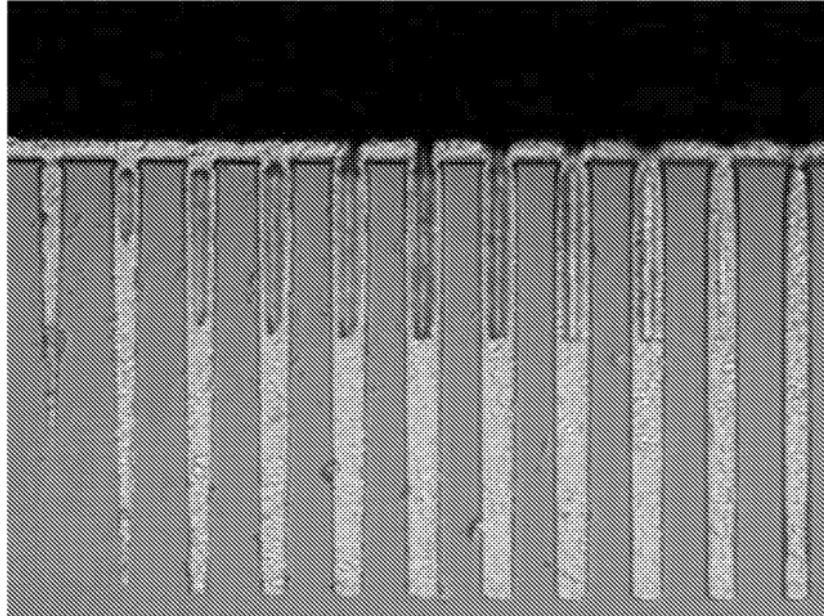


FIG. 3B

