

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 681 836**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/38** (2006.01)

**C25D 7/00** (2006.01)

**H05K 3/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2015 E 15184663 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 3141633**

54 Título: **Composición de baño para chapado de cobre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.09.2018**

73 Titular/es:  
**ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**  
**Erasmusstraße 20**  
**10553 Berlin, DE**

72 Inventor/es:

**ROHDE, DIRK y**  
**PALM, JENS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

**ES 2 681 836 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**

Composición de baño para chapado de cobre

**Campo de la invención**

5 La invención se refiere a aditivos y composiciones de baño de chapado para la electrodeposición de cobre. Las composiciones de baño de chapado son adecuadas en la fabricación de placas de circuito impreso, sustratos de CI y similares así como para metalización de sustratos semiconductores y de vidrio.

**Antecedentes de la invención**

10 Los baños de chapado ácidos acuosos para la deposición electrolítica de cobre se usan para fabricar placas de circuito impreso y sustratos de CI donde las estructuras finas como hendiduras, agujeros pasantes (TH, del inglés "Through holes"), micro vías ciegas (BMV, del inglés "Blind Micro Vias") y bultos pilares necesitan ser rellenadas o levantadas con cobre. Otra aplicación de tal deposición electrolítica de cobre es el relleno de estructuras cóncavas tales como vías de silicio pasantes (TSV, del inglés "Through Silicon Vias") y chapado damasceno doble o la formación de capas de redistribución (RDL, del inglés "Redistribution Layers") y bultos pilares en y sobre sustratos semiconductores. Aún otra aplicación que está llegando a ser más demandado es el relleno de vías de vidrio pasantes, es decir, agujeros y estructuras cóncavas relacionadas en sustratos de vidrio con cobre y aleaciones de cobre por galvanoplastia.

15 El documento EP 2 199 315 A1 informa que se pueden usar polialcanolaminas alcoxiladas en la deposición de cobre electrolítica de estructuras cóncavas tales como vías y hendiduras.

20 El documento de patente americana 6.800.188 B2 se refiere a niveladores formados por la condensación de glicidil éteres y compuestos de amina y sus respectivos derivados de amonio para usarse en formulaciones de baño de cobre electrolítico.

La solicitud de patente americana 2013/0043137 enseña el uso de productos de condensación derivados de los compuestos de triglicidil éter y aminas en la deposición electrolítica de cobre en estructuras cóncavas de patrones de circuito minuto y pequeños agujeros tales como agujeros de vía ciega y similares.

25 El documento de patente americana 6.610.192 se refiere a agentes niveladores derivados de la reacción de aminas cíclicas con epihalohidrina para usarse en rellenos con cobre electrolíticos de pequeños huecos.

30 El documento de patente americana 7.128.822 B2 describe el uso de productos formados por una reacción de tres componentes de aminas secundarias y terciarias con glicoles y grupos separadores tales como epiclorhidrina en la deposición electrolítica de cobre en estructuras cóncavas. Dichos productos de reacción poseen una doble funcionalidad como niveladores y supresores.

El documento EP 1 619 274 B1 informa que el uso de muchos de los niveladores anteriormente mencionados dan como resultado superficies de cobre demasiado rugosas (ejemplos comparativos 3 y 4 en el mismo). El documento sugiere usar más de un nivelador para resolver este asunto. Sin embargo, esto es indeseable desde el punto de vista de la aplicación.

35 El documento de patente alemana DE 1 000 204 B se refiere a aditivos para su uso en la deposición de cobre electrolítica que portan un resto 1,3-bis-(N,N'-alquilamino)-propan-2-ol para incrementar la dureza de las aleaciones de cobre formadas.

40 Sin embargo, tales aditivos en baños de chapado de cobre ácidos no son adecuados para cumplir los requerimientos actuales y futuros en la fabricación de placas de circuito impreso avanzadas, sustratos de CI y metalización de semiconductores y sustratos de vidrio. Dependiendo del trazado del sistema de circuitos, las BMV en placas de circuito impreso y sustratos de CI necesitan ser rellenadas con cobre completamente y no solamente de manera conforme. Los requerimientos típicos para rellenar BMV son, por ejemplo: obtener una BMV completamente rellenada mientras que se deposita no más de 10 a 15  $\mu\text{m}$  de cobre sobre las áreas de sustrato planas cercanas y al mismo tiempo se crea una abolladura sobre la superficie exterior de la BMV rellenada de no más de 0 a 10  $\mu\text{m}$ .

45 En la metalización de obleas semiconductoras, el relleno de TSV debe conducir a un relleno completo y libre de huecos con cobre mientras que crea no más de 1/5 de diámetro de vía de cobre sobrecubierto sobre las áreas planas cercanas. Se demandan requerimientos similares para rellenar vías de cristal pasantes con cobre.

**Objetivo de la invención**

50 Por tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso para la deposición electrolítica de cobre que cumpla los requerimientos para las aplicaciones anteriormente mencionadas en el campo de la fabricación de placa de circuito impreso y sustrato de CI así como la metalización de sustratos semiconductores como relleno de TSV, chapado damasceno doble, deposición de capas de redistribución o formación de bultos pilares y relleno de vías de vidrio pasantes.

**Compendio de la invención**

Este objetivo se resuelve mediante el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la reivindicación 1.

Estos objetivos además se resuelven mediante el método para la deposición de cobre sobre un sustrato según la invención que comprende las etapas

- 5 (i) proporcionar un sustrato y  
 (ii) poner en contacto el sustrato con un baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la reivindicación 1,  
 (iii) aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo,  
 y de ese modo depositar cobre sobre el sustrato.

10 Las estructuras cóncavas tales como hendiduras, micro vías ciegas (BMV), vías de silicio pasantes (TSV), agujeros pasantes y vías de vidrio pasantes se pueden rellenar con cobre depositado a partir del baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la presente invención. Las estructuras cóncavas rellenas con cobre están libres de huecos y tienen una abolladura aceptable, es decir, una superficie plana o casi plana. Además, el levantamiento de estructuras de bulto pilar es fiable. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso inventivo permite una  
 15 velocidad de relleno mejorada de estructuras cóncavas, es decir, las estructuras cóncavas se pueden rellenar en un periodo de tiempo más corto en comparación con los métodos convencionales (comparar los experimentos resumidos en la Tabla 7).

**Breve descripción de las Figuras**

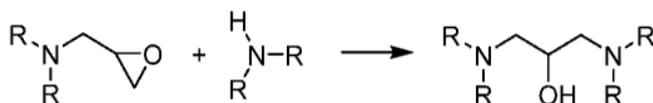
La Figura 1 es una foto de una TSV rellena con cobre que ha usado un baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la invención (como se describe en el ejemplo inventivo 16).

**20 Descripción detallada de la invención**

El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la invención que comprende al menos una fuente de iones de cobre y al menos un ácido se caracteriza por que comprende al menos un aditivo obtenible por una reacción de al menos un compuesto de aminoglicidilo y al menos un compuesto seleccionado de compuestos de amina y amoníaco en donde los compuestos de amina comprenden al menos un grupo amino primario o secundario a condición de que  
 25 el compuesto de aminoglicidilo y/o el compuesto de amina contenga al menos un resto de polioxialquileo y en donde el compuesto de aminoglicidilo comprenda al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y en donde el compuesto de aminoglicidilo no contenga ningún resto glicidilo portado por grupos amonio permanentemente cuaternizado.

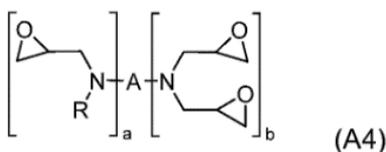
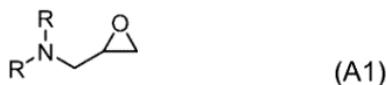
Los aditivos obtenibles por una reacción de al menos un compuesto de aminoglicidilo que comprende al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y amoníaco y/o al menos un compuesto de amina que comprende al menos un grupo amino primario y/o secundario por lo cual el compuesto de aminoglicidilo contiene al menos un resto de polioxialquileo y/o el compuesto de amina contiene al menos un resto de polioxialquileo se refieren en la presente memoria como "aditivos inventivos". Todos los aditivos inventivos comprenden al menos un resto 1,3-bis(amino)propan-2-ol que además se somete a derivatización por al menos un resto de polioxialquileo.

35 La reacción principal es como se representa en el siguiente esquema de reacción:



Sin embargo, los productos de reacción pueden diferir, especialmente si se usa al menos un compuesto de aminoglicidilo que comprende más de un grupo amino que porta en total al menos tres restos glicidilo y un compuesto de amina que comprende al menos tres grupos amino. Generalmente dan como resultado mezclas oligoméricas o poliméricas entrecruzadas de compuestos que son extremadamente difíciles de analizar.  
 40

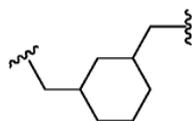
Los compuestos de aminoglicidilo adecuados se pueden seleccionar de uno o más de (A1) a (A5):



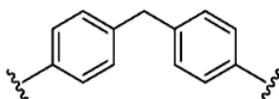
en donde

- cada R es un resto monovalente seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, aralquilo, arilo, heteroarilo, guanilo, ureilo, amidinilo, carbamoilo y polioxialquileo; preferiblemente, seleccionado de alquilo alicíclico y/o cíclico, ramificado o no ramificado, aminoalquilo alicíclico y/o cíclico, ramificado o no ramificado, aralquilo, arilo, heteroarilo, guanilo, ureilo, amidinilo, carbamoilo y polioxialquileo;

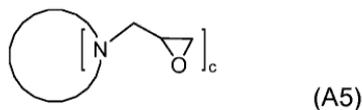
- A es un resto de hidrocarburo (a+b)-valente; A puede ser saturado, insaturado y/o aromático, puede ser heteroaromático, cíclico, heterocíclico y/o alicíclico y ramificado o no ramificado; y "a" y "b" son números enteros que oscilan cada uno de 0 a 10 a condición de que la suma de "a" y "b" oscile de 2 a 10, "a" y "b" preferiblemente oscilan de 0 a 6 a condición de que la suma de "a" y "b" oscile de 2 a 6, más preferiblemente A es un resto divalente seleccionado del grupo que consiste en alquileo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico de 1 a 12 átomos de carbono, arileno y combinaciones de los mismos y "a" y "b" son números enteros que oscilan de 0 a 2 a condición de que a+b sean igual a 2 a 4, incluso más preferiblemente, A es un derivado de bismetileno-ciclohexano tal como



bisfenilometileno tal como

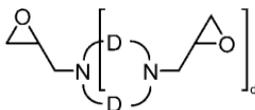


o regioisómeros de cualquiera de los anteriormente mencionados;



en donde (A5) es un hidrocarburo cíclico que comprende opcionalmente además heteroátomos tales como nitrógeno, azufre y/o oxígeno en el anillo y el cual consiste en 4 a 12 átomos de carbono y heteroátomos; y "c" es un número entero que oscila de 1 a 6. (A5) es aromático o no aromático. El hidrocarburo cíclico de (A5) consiste en 4 a 12 átomos de carbono y heteroátomos incluyendo el resto glicidilo que porta átomos de nitrógeno, preferiblemente, el anillo consiste en 5 a 8 átomos de carbono y heteroátomos. El al menos un átomo de nitrógeno que porta el resto glicidilo es parte de un anillo. "c" es un número entero que oscila de 1 a 6, "c" preferiblemente oscila de 1 a 3;

preferiblemente, el compuesto de aminoglicidilo (A5) es



en donde cada D es un resto divalente independientemente seleccionado uno de otro de  $-(CH_2)_e-$  siendo "e" un número entero que oscila de 1 a 7,  $-C(O)-$ ,  $CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-CH=CH-$ ,  $-CH=CH-N=CH-$ ,  $-CH=CH-N=N-$ ,  $-CH=CH-CH=N-$ ,  $-CH=CH-CH=CH-CH=N-$ ,  $-CH=CH-CH=CH-N=CH-$ , y  $-CH=CH-CH=N-CH=CH-$ ; D preferiblemente se selecciona de  $-(CH_2)_f-$  siendo "f" un número entero que oscila de 1 a 4 y  $-C(O)-$ , y

"d" es un número entero que oscila de 1 a 6; más preferiblemente, de 1 a 3.

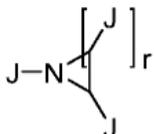
En una realización preferida de la presente invención, el compuesto de aminoglicidilo se selecciona del grupo que consiste en bencil(glicidil)amina, *N*-glicidiletilamina, diglicidilamina, diglicidiletilamina, diglicidilmetilamina, diglicidilamina, diglicidilmetilamina, diglicidiletilamina, triglicidilamina, 4,4'-metileno-bis(*N,N*-diglicilanilina) (también referida como 4,4'-metileno-bis(*N,N*-bis(oxiran-2-ilmetil)anilina)), 1,3-bis-(*N,N*-diglicidilaminometil)ciclohexano, 1,3,5-tris(2-oxiranilmetil)-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona (también referida como isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo), 1-glicidilpiperidina, 4-glicidilmorfolina, 4-glicidiltiomorfolina, 1-glicidilpiperazina, 1-glicidilimidazol, 1-glicidilpirazol, 1-glicidilpirrolidina, 1-glicidil-2-pirolidona, 1-glicidil-2-piridona, 2-glicidilpiridazin-3-ona, 1-furfuril(glicidil)amina, furfuril(glicidil)amina, glicidil(tetrahydrofurfuril)amina, 4-glicidil-1,4-tiazepano, 1-glicidilbenzimidazol, 3-glicidiltieno[2,3-*d*]pirimidin-4-ona y 3-glicidiltieno[3,2-*d*]pirimidin-4-ona y los derivados de glicidilo, diglicidilo y oligoglicidilo de polieteteraminas, en particular, los derivados de glicidilo de polieteteraminas en los cuales uno o más o todos los átomos de hidrógeno de los grupos amino terminales o internos han sido reemplazados en cada caso por restos glicidilo tales como los derivados de monoglicidilo o diglicidilo de Jeffamine® M-600, M-1000, M-2005, M-2070, SD-230, SD-401, SD-2001, XJT-435, XJT-436, y Genamin® M 41/2000, los derivados de monoglicidilo, diglicidilo y triglicidilo de Jeffamine® ST-404, los derivados de monoglicidilo, diglicidilo, triglicidilo y tetraglicidilo de Jeffamine® D-230, D-400, D-2000, D-4000, HK-511, ED-600, ED-900, ED-2003, EDR-143, EDR-176, Genamin® D 01/2000, los derivados de monoglicidilo, diglicidilo, triglicidilo, tetraglicidilo, pentaglicidilo y hexaglicidilo de Jeffamine® T-403, T-3000, T-5000 y los respectivos derivados de glicidilo de Jeffamine® XTJ-566, XTJ-568 y Baxxodur® EC 301, EC 302, EC 303, EC 310 y EC 311. Las polieteteraminas se comercializan bajo el nombre comercial Jeffamine® por Huntsman Corporation, Baxxodur® por BASF SE y Genamin® por Clariant Interantional Ltd.

Una diversidad de compuestos de aminoglicidilo está comercialmente disponible y se puede usar en la síntesis del aditivo inventivo. Alternativamente, el compuesto de aminoglicidilo está fácilmente disponible por métodos conocidos en la técnica, por ejemplo, a partir de una reacción de la respectiva amina y epiclorhidrina (véase, por ejemplo, McKelvey et al., *Journal of chemistry* 1960, 25, 1.424), opcionalmente, en presencia de una base no nucleófila tal como hidróxido de potasio. Se pueden usar catalizadores adecuados tales como sales de metal divalente o polivalente de ácido nítrico (como se describe en el documento US 8.076.495 B2, columna 2, líneas 1 a 18).

El compuesto de aminoglicidilo no contiene ningún resto glicidilo portado por grupos amonio permanentemente cuaternizado debido a que tales aditivos no permiten el buen relleno con cobre de estructuras cóncavas (véase el ejemplo comparativo 1). Un ejemplo para tales compuestos es cloruro de (2,3-epoxipropil)-trimetilamonio (a veces referido como cloruro de glicidil trimetilamonio).

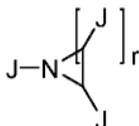
En una realización de la presente invención el segundo compuesto es un compuesto de amina. Los compuestos de amina útiles pueden ser cualquier compuesto que comprende al menos un grupo amino primario y/o secundario. Los compuestos que preferiblemente son para ser usados como compuestos de amina dentro del alcance de la presente invención son uno o más de

alquilaminas tales como metilamina, etilamina, propilamina, butilamina, pentilamina, *iso*-pentilamina, hexilamina; dialquilaminas tales como dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, dibutilamina, dipentilamina, dihexilamina, metiletilamina, metilpropilamina, metilbutilamina, metilpentilamina, metilisopentilamina, alquilarilaminas tales como *N*-metilanilina; aralquilaminas tales como bencilamina y *p*-toluidina; alquilendiaminas o sus homólogos superiores que tienen la estructura global de  $H-(NH-G)_g-NH_2$  en donde cada G es un resto de alquileo independientemente seleccionado uno de otro de G que tiene 1 a 8, preferiblemente 2 a 5, átomos de carbono y "g" es un número entero que oscila de 1 a 6, preferiblemente 1 a 4, incluyendo compuestos ilustrativos tales como etilendiamina, dietilentriamina, trielentetramina, diaminopropano, diaminobutano, diaminopentano, diaminohexano, tri(2-aminoetil)amina, tetra(2-aminoetil)amina; aminas no aromáticas cíclicas de la siguiente estructura



en donde cada J es hidrógeno,  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  o  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  y "r" es un número entero que oscila de 3 a 6 tal como piperazina, *N*-(2-aminoetil)piperazina, *N,N'*-bis(2-aminoetil)piperazina, *N*-(2-aminoetil)piperazina-1,4-dietilamina, preferiblemente, solamente una o ninguna J es distinta de hidrógeno; arilaminas tales como fenilamina, 1,2-diaminobenceno, 1,3-diaminobenceno, 1,4-diaminobenceno, 4-cloro-1,3-diaminobenceno, 2,3-diaminofenol, 2,4-diaminofenol, 3,4-diaminofenol, 2,5-diaminofenol, 2,6-diaminofenol, 2-aminofenol, 3-aminofenol, 4-aminofenol, anilina; diarilaminas; heteroarilos que contienen nitrógeno con restos amina opcionales unidos (directamente por un enlace carbono-nitrógeno) al resto heteroarilo tal como imidazol, triazol, tetrazol, 2,4,5,6-tetraminopirimidina, aminopiridina; aminoácidos tales como glicina, alanina, valina, isoleucina, leucina, fenilalanina, tirosina, prolina, serina, treonina, ácido aspártico, ácido glutámico; polieteraminas; polivinilaminas; polialilaminas; polietilenimina, guanidinas; aminoguanidinas; urea, alquilurea, dialquilurea; derivados del ácido carbomóilo y sus ésteres; derivados de amidinilo y sales tales como sales de HCl (hidrocloruro) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sulfato o hemisulfato) y/o hidratos de cualquiera de los anteriormente mencionados.

Preferiblemente, el al menos un segundo compuesto se selecciona de los compuestos de amina anteriormente definidos. Más preferido, el al menos un segundo compuesto es un compuesto de amina seleccionado de alquilaminas, alquildiaminas o sus homólogos superiores que tienen la estructural global de  $\text{H}-(\text{NH-B}^1)_r\text{-NH}_2$  en donde cada  $\text{B}^1$  es un resto alquileo independientemente seleccionado uno de otro de  $\text{B}^1$  que tiene 2 a 5 átomos de carbono, aminas no aromáticas cíclicas de la siguiente estructura



en donde  $\text{B}^2$  es hidrógeno,  $-\text{CH}_2\text{-NH}_2$  o  $-\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$  y "b" es 3 o 4 a condición de que solamente una o ninguna  $\text{B}^2$  sea distinta de hidrógeno, arilaminas, heteroarilos que contienen nitrógeno y aminas derivadas de los mismos, polieteraminas, aminoguanidinas y sales tales como sales de HCl (hidrocloruro) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (sulfato o hemisulfato) y/o hidratos de cualquiera de los anteriormente mencionados.

Incluso más preferido, el compuesto de amina se selecciona de heteroarilos que contienen nitrógeno con restos amina opcionales unidos (directamente por un enlace carbono-nitrógeno) al resto heteroarilo, polieteraminas, aminoguanidinas, alquilaminas y sales y/o hidratos de cualquiera de los anteriormente mencionados. Lo más preferido, el compuesto de amina es una polieteramina.

La reacción para obtener el aditivo inventivo preferiblemente se puede llevar a cabo en disolventes práticos polares o mezclas de los mismos. Ejemplos de tales disolventes práticos polares son agua, alcoholes tales como metanol y etanol, ácidos tales como ácido fórmico y ácido acético. El agua es el más preferido ya que es ecológicamente benigno, barato y es normalmente el componente principal de la mayoría de los baños de chapado, evitando así cualquier separación de disolventes (o sus residuos) que requiere tiempo. La reacción generalmente se lleva a cabo en un intervalo de temperatura de 50 a 100°C, más preferido en un intervalo de temperatura de 60 a 95°C, lo más preferido en un intervalo de 80 a 90°C. En ciertos casos, puede ser útil añadir una base no nucleófila a la mezcla de reacción tal como hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. La cantidad de dichos intervalos de base de 0,1 a 10% en peso basado en la masa del disolvente, preferiblemente de 1 a 5% en peso.

La reacción generalmente se lleva a cabo durante 2 a 24 horas, preferiblemente durante 4 a 8 horas. Es útil llevar a cabo la reacción hasta que los materiales de partida se hayan consumido completamente lo cual puede ser fuera de dichos intervalos de tiempo. Se puede hacer un seguimiento del consumo de los materiales de partida mediante métodos analíticos convencionales tales como la cromatografía como la cromatografía en capa fina, cromatografía líquida de alta resolución o cromatografía de gases, métodos espectroscópicos como espectroscopía de infrarrojo, espectroscopía de UV-Vis, espectroscopía de resonancia magnética nuclear, métodos espectrométricos como espectrometría de masas, y métodos analíticos químicos como métodos de titulación (para determinar los contenidos epoxy y/o amina en las mezclas de reacción).

En una realización preferida de la presente invención la relación molar de restos glicidilo de uno o más compuestos de aminoglicidilo y grupos de amino del uno o más segundo compuesto (es decir, compuesto de amina y/o amoniaco) está el intervalo de 1:0,8 a 1:1,5. En una realización más preferida de la presente invención la relación molar de los restos glicidilo del al menos un compuesto de aminoglicidilo y grupos de amino del al menos un segundo compuesto está en el intervalo de 1:0,9 a 1:1,33, incluso más preferido en un intervalo de 1:0,95 a 1:1. Esto da resultados de relleno mejorados de estructuras cóncavas (véase los ejemplos inventivos 10 a 15 así como 17 y 18, respectivamente). Si se usan más de un compuesto de aminoglicidilo y/o segundo compuesto en la preparación del aditivo inventivo, la relación molar se calcula basándose en la cantidad de sustancia de todos los restos glicidilo de todos los compuestos de aminoglicidilo y basándose en la cantidad de sustancia de grupos amino objeto de todos los segundos compuestos.

Los aditivos inventivos se pueden purificar si es necesario por cualquier medio conocido por los expertos en la técnica. Estos métodos incluyen precipitación (de productos o de impurezas indeseadas), cromatografía, destilación, extracción, lavado con disolventes tales como agua, flotación o una combinación de cualquiera de los anteriormente

mencionados. El método de purificación a usar depende de las propiedades físicas de los respectivos compuestos presentes en la mezcla de reacción y tiene que ser elegido para cada caso individual. Alternativamente, los aditivos inventivos se pueden usar sin purificación adicional.

5 El aditivo inventivo es preferiblemente libre de restos amonio permanentemente cuaternizado tales como grupos amonio cuaternizado, particularmente en el resto 1,3-bisaminopropanol, no permite que las estructuras cóncavas se rellenen con cobre (véase el ejemplo comparativo 1). Los restos amonio permanentemente cuaternizado se tienen que entender como átomos de nitrógeno que portan cuatro enlaces covalentes a restos distintos de hidrógeno (por ejemplo, cuatro restos monovalentes o restos unidos mediante enlaces dobles y triples) y, por lo tanto, que están cargados permanentemente. Opuestos a los restos amonio permanentemente cuaternizado son aquellos restos de amonio temporales cuyos átomos de nitrógeno portan hasta tres enlaces permanentes (incluyendo aquellos a hidrógeno) y son sometidos a protonación debido a medios ácidos.

10 La preferencia es dada a aquellos aditivos inventivos que contienen una unión directa de los restos de polioxialquileno con uno de los átomos de nitrógeno en el resto 1,3-bisaminopropanol. Una unión directa de restos de polioxialquileno con uno de los átomos de nitrógeno en dicho resto significa en el contexto de la presente invención que los átomos de nitrógeno están unidos a los átomos de carbono derivados de los óxidos de alquileno que se usan para formar el resto de polioxialquileno.

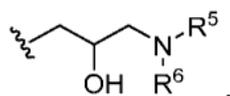
15 Los aditivos según la siguiente fórmula (I) a (III) se prefieren particularmente para la facilidad de la síntesis, purificación y análisis. El análisis facilitado de los aditivos inventivos es ventajoso para el control de proceso del proceso de chapado.

20 El aditivo según la fórmula (I), por ejemplo, se puede preparar mediante una reacción de uno o más compuestos de aminoglicidilo (A1) a (A3) que comprende un grupo amino que porta uno a tres restos glicidilo y uno o más compuestos de amina que comprenden un grupo amino primario o secundario. El aditivo según la fórmula (I) tiene la siguiente estructura:



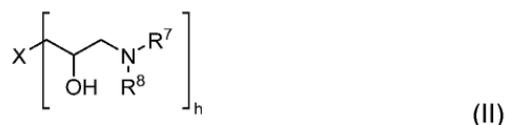
25 en donde R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son restos monovalentes independientemente uno de otro seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno; preferiblemente seleccionados de hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno;

30 R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son restos monovalentes independientemente uno de otro seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo y polioxialquileno y



35 preferiblemente R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son preferiblemente seleccionados de hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno, siendo R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> restos monovalentes independientemente uno de otro seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo, y polioxialquileno; preferiblemente seleccionados de hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno; a condición de que al menos un resto monovalente de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> se seleccione para ser polioxialquileno.

40 El aditivo según la fórmula (II), por ejemplo, se puede preparar mediante reacciones de uno o más compuestos de aminoglicidilo (A4) que tienen dos o más grupos amino que portan cada uno al menos un resto glicidilo y uno o más compuestos amina que comprenden un grupo amino primario o secundario. Los aditivos según la fórmula (II) tienen la siguiente estructura:

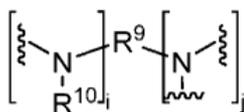


45 en donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son restos monovalentes independientemente unos de otros seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo, y polioxialquileno; preferiblemente seleccionados de hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico

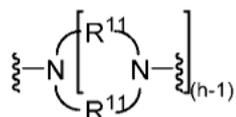
y/o cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno;

“h” es un número entero que oscila de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4;

X es un resto h-valente seleccionado del grupo que consiste en

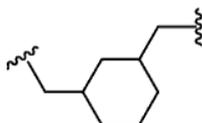


5  
y

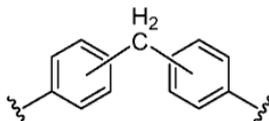


en donde

10 R<sup>9</sup> es un alquileo ramificado o no ramificado, lineal y/o cíclico de 1 a 12 átomos de carbono, arileno y sus combinaciones, más preferiblemente, R<sup>9</sup> es un derivado de bismetileno-ciclohexano tal como



un derivado de bisfenilenometileno tal como



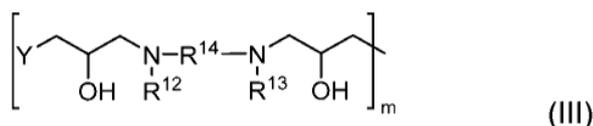
o regioisómeros de cualquiera de los anteriormente mencionados;

15 R<sup>10</sup> es un resto monovalente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, y polioxialquileno; preferiblemente seleccionados de hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, y polioxialquileno;

20 “i” es un número entero que oscila de 0 a “h” y “j” es un número entero que oscila de 0 a h/2 a condición de que la suma de “i” y 2\*j sea igual a “h”;

25 y cada R<sup>11</sup> es un resto divalente independientemente seleccionado uno de otro de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- siendo “k” un número entero que oscila de 1 a 7, -C(O)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, CH=CH-N=CH-, -CH=CH-N=N-, -CH=CH-CH=N-, -CH=CH-CH=CH-CH=N-, -CH=CH-CH=CH-N=CH-, y -CH=CH-CH=N-CH=CH-; R<sup>11</sup> es más preferiblemente un resto divalente independientemente seleccionado uno de otro de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- siendo cada “k” un número entero que oscila de 1 a 4 y -C(O)-; a condición de que al menos un resto de R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>10</sup> se seleccione para ser polioxialquileno. El anillo formado por R<sup>11</sup> y los átomos de nitrógeno preferiblemente consisten en un total de 4 a 12 átomos de carbono y nitrógeno, más preferiblemente de 5 a 8.

30 El aditivo según la fórmula (III) se puede preparar mediante reacciones de uno o más compuestos de aminoglicidilo (A5) que tienen dos o más grupos amino que portan cada uno al menos un resto glicidilo y amoniaco y/o uno o más compuestos de amina que comprenden dos grupos amino primarios o secundarios. Los aditivos según la fórmula (II) tienen la siguiente estructura:



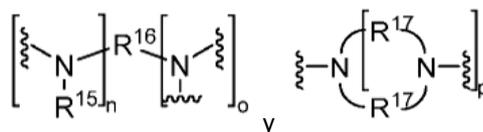
35 R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son restos monovalentes independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo, y polioxialquileno; preferiblemente seleccionados del hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, aminoalquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo, y polioxialquileno, incluso más preferiblemente seleccionados del hidrógeno y alquilo ramificado o no

ramificado, alicíclico y/o cíclico, R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> se seleccionan para ser iguales para la facilidad de síntesis del aditivo inventivo;

5 R<sup>14</sup> es un resto divalente seleccionado de alquileo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico (que comprende preferiblemente 1 a 18 átomos de carbono, más preferiblemente 1 a 12), arileno, polioxialquileo y sus combinaciones, R<sup>14</sup> es más preferiblemente polioxialquileo;

"m" es un número que oscila de 1 a 25;

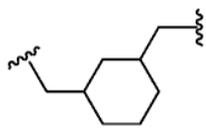
Y es un resto al menos divalente seleccionado del grupo que consiste en



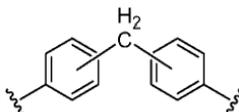
en donde

10 R<sup>15</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arilo, aralquilo y polialcoxileno;

R<sup>16</sup> es un resto de hidrocarburo que tiene una valencia de la suma de "n" y "o" seleccionado de alquileo ramificado o no ramificado, lineal y/o cíclico de 1 a 12 átomos de carbono, arileno y sus combinaciones, más preferiblemente, R<sup>16</sup> es un derivado de bismetileno-ciclohexano tal como



15 un bisfenilenometileno tal como



o regioisómeros de cualquiera de los anteriormente mencionados;

20 "n" es un número entero que oscila de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 6, y "o" es un número entero que oscila de 0 a 10, preferiblemente de 0 a 6, a condición de que la suma de "n" y "o" oscile de 2 a 10, preferiblemente de 2 a 6;

"p" es un número entero que oscila de 2 a 5;

25 cada R<sup>17</sup> se selecciona independientemente uno de otro de -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- siendo "q" un número entero que oscila de 1 a 7, -C(O)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=CH-N=CH-, -CH=CH-N=N-, -CH=CH-CH=N-, -CH=CH-CH=CH-N-, -CH=CH-CH=CH-N=CH-, y -CH=CH-CH=N-CH=CH-; preferiblemente seleccionado de -(CH<sub>2</sub>)<sub>q</sub>- siendo "q" un número entero de 1 a 4 y -C(O)-; a condición de que al menos un resto de R<sup>12</sup> a R<sup>15</sup> se seleccione para ser polioxialquileo. El anillo formado por R<sup>17</sup> y los átomos de nitrógeno preferiblemente consiste en un total de 4 a 12 átomos de carbono y nitrógeno, más preferiblemente de 5 a 8.

30 El aditivo obtenible mediante una reacción de al menos un compuesto de aminoglicidilo que comprende al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y al menos un segundo compuesto seleccionado de amoníaco y compuestos de amina en donde los compuestos de amina comprenden al menos un grupo amino primario o secundario a condición de que el compuesto de aminoglicidilo contenga al menos un resto de polioxialquileo y/o el compuesto de amina contenga al menos un resto de polioxialquileo en un baño de chapado de metal se puede usar en un baño de chapado de metal o aleación de metal. Se puede usar como nivelador y/o supresor de vehículo, preferiblemente en baños de metal o aleación de metal electrolíticos, más preferiblemente en un baño de chapado de cobre electrolítico.

40 En la medida en que se usa el término "alifático" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a radicales de hidrocarburo no aromáticos que consisten en 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono (a menos que se indique lo contrario), preferiblemente 1 a 8, más preferiblemente 2 a 5, los cuales pueden ser cíclicos y/o lineales, ramificados o no ramificados y que pueden comprender enlaces dobles o triples entre los átomos de carbono adyacentes.

Los alifáticos que contienen nitrógeno son restos alifáticos como se definieron anteriormente que comprenden además enlace de átomos de nitrógeno entre dos o tres de átomos de carbono que forman la estructura alifática y, por tanto, contienen aminas secundarias y/o terciarias.

El término alifático incluye alquilo y aminoalquilo.

En la medida en que se usa el término "alquilo" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a radicales de hidrocarburo no aromáticos que consisten en 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono. Preferiblemente, comprende 1 a 8, más preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono (a menos que se indique lo contrario). Alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, por ejemplo, incluye, entre otros, metilo, etilo, *n*-propilo, *iso*-propilo, *n*-butilo, *iso*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, *iso*-pentilo, *sec*-pentilo, *terc*-pentilo, *neo*-pentilo, hexilo, heptilo y octilo. El alquilo se puede sustituir reemplazando átomos de H por grupos funcionales, por ejemplo, amino, hidroxilo, haluros tales como flúor, cloro, bromo, yodo, oxo (un enlace de átomo de oxígeno mediante un enlace doble), carbonilo, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico y demás. En una realización, dos átomos de H unidos a dos átomos de carbono adyacentes están sustituidos por un átomo de oxígeno y formando así un anillo de oxirano (epóxido) de tres miembros.

"Alquilenos" es el derivado de alquilo divalente tal como metileno (-CH<sub>2</sub>-) y etileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-). El alquilenos puede consistir en 1 a aproximadamente 50 átomos de carbono, preferiblemente consiste en 1 a 8, más preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono (a menos que se indique lo contrario).

Los restos de "amino-alquilo" son radicales alquilo que comprenden uno más átomos de nitrógeno, preferiblemente uno, colocados entre dos o tres átomos de carbono, formando así uno o más restos de amina secundaria y/o terciaria entre cadenas de alquilo (por ejemplo, en la cadena o anillo de alquilo), preferiblemente en restos cíclicos.

En la medida en que se usa el término "arilo" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a radical de hidrocarburo aromático con forma de anillo, por ejemplo, fenilo o naftilo. Además, el arilo se puede sustituir reemplazando un átomo de H en cada caso por un grupo funcional, por ejemplo, amino, hidroxilo, haluros tales como flúor, cloro, bromo, yodo, carbonilo, carboxilo, ésteres de ácido carboxílico y demás. El arileno es el derivado de arilo divalente tal como fenileno (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

Heteroarilo es un derivado de arilo en donde los átomos de carbono del anillo individual están reemplazados por N y/o O, preferiblemente tales sustituciones incluyen solamente N y más preferiblemente el heteroarilo se selecciona de imidazolilo, pirazolilo, tirazolilo, tetrazolilo, piridinilo y pirimidilo.

"Alcarilo" y "aralquilo" se usan de manera sinónima en la presente memoria y se refieren a combinaciones de alquilo y arilo como restos químicos que comprenden una unión covalente entre al menos un alquilo y al menos un arilo tal como bencil (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-) y toloilo (CH<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-). Igualmente, las combinaciones de alquilenos y arilenos son la unión covalente de al menos un alquilenos y al menos un resto de arileno tal como bis(4-fenil)metil (-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-).

En la medida en que se usa el término "polioxialquilenos" en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a radicales que comprenden polímeros de óxidos de alquilenos, tales como, óxido de etileno, óxido de propileno y/o óxido de butileno. Los restos de polioxialquilenos se conocen en la técnica y también son referidos como poliéteres. Los restos de polioxialquilenos pueden comprender además óxidos de alquilenos u óxido de estireno, generalmente solamente en cantidades pequeñas tales como 0,1 a 5% en mol basado en el polímero entero. Estos óxidos de alquilenos adicionales se pueden seleccionar del grupo que consiste en óxido de 1-buteno, óxido de 2,3-buteno, óxido de 2-metil-1,2-propeno (óxido de isobuteno), óxido de 1-penteno, óxido de 2,3-penteno, óxido de 2-metil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-buteno, óxido de 2,3-hexeno, óxido de 3,4-hexeno, óxido de 2-metil-1,2-penteno, óxido de 2-etil-1,2-buteno, óxido de 3-metil-1,2-penteno, óxido de deceno, óxido de 4-metil-1,2-penteno u óxido de estireno. Cuando se usan dos o más óxidos de alquilenos diferentes o uno o más óxidos de alquilenos y óxido de estireno, los grupos de polioxialquilenos formados pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros alternantes, copolímeros de gradiente o copolímeros en bloque.

Se prefieren restos de polioxialquilenos formados por dos o más de dichos monómeros. Más preferido son los restos de polioxialquilenos formados por la polimerización de al menos óxido de propileno y óxido de etileno, incluso más preferido copolímeros formados a partir de óxido de propileno y óxido de etileno. Sorprendentemente los inventores encontraron que un incremento del óxido de propileno más hidrófobo en los grupos de copolímero permite mejor relleno de estructuras cóncavas (véase los ejemplos inventivos 1 a 4 y 19 a 21). Por lo tanto, son incluso más preferidos los restos de polioxialquilenos que se han formado por óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molecular de al menos 0,25 moles de óxido de propileno por mol de óxido de etileno. Aún más preferidos son los restos de polioxialquilenos que se han formado por óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molecular de al menos un mol de óxido de propileno por mol de óxido de etileno.

Preferiblemente, el peso molecular (promedio) P<sub>M</sub> del resto de polioxialquilenos según la invención está en el intervalo de 100 a 10.000 g/mol, más preferido de 200 a 2.000 g/mol, incluso más preferido de 220 a 700 o 800 g/mol. Un peso molecular más pequeño de los restos de polioxialquilenos en el aditivo inventivo permite rellenos de cobre mejorados de las estructuras cóncavas (comparar, por ejemplo, los ejemplos inventivos 7 y 8).

Los métodos para determinar el peso molecular (promedio) son ampliamente conocidos en la técnica. Estos métodos son elegidos por el experto en la técnica dependiendo de las circunstancias particulares. Métodos típicos son la espectrometría de masas (sobre todo para polímeros más pequeños) y la cromatografía de permeación en gel (si los patrones adecuados están disponibles). Se prefiere la espectrometría de masas de alta resolución.

Los restos de polioxialquileo además pueden contener grupos funcionales terminantes tales como hidroxilo, alquilo, arilo, amino, sulfato, fosforilo, ésteres de ácido carboxílico tales como acetilo que están unidos aparte de esto al grupo hidroxilo terminal. El polioxialquileo puede ser un resto monovalente, divalente o restos de una valencia superior.

- 5 En la medida en que se usa el término “guanilo” en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a  $-NH-C(NH)-NH_2$ . El término “ureilo” igualmente se refiere a  $-NH-C(O)-NH_2$ . “Carbamoilo” representa  $-C(O)-NH_2$  y “amidinilo”  $-C(NH)-NH_2$ . En la medida en que se usa el término “resto glicidilo” en esta descripción y en las reivindicaciones, se refiere a radicales de 2,3-epoxiprop-1-ilo. Hay que entender en el contexto de la presente invención que un diglicidilo (derivado) es un compuesto que comprende dos restos glicidilo que pueden estar unidos al mismo grupo amino o a dos grupos amino diferentes presentes en dicho compuesto. Lo mismo se aplica para los respectivos homólogos superiores tales como triglicidilo, tetraglicidilo y demás.

Los sitios de unión se representan en la fórmula estructural como línea ondulada ( $\sim$ ) en aproximadamente un ángulo de  $90^\circ$  al enlace a formar; el enlace a formar, por tanto, se muestra sujetando la línea ondulada. En fórmulas condensadas se representan por un guion (-).

- 15 El término valencia se define en la presente memoria como sigue: el número máximo de átomos monovalentes (univalentes) (tales como átomos de hidrógeno o cloro) o restos (fragmentos moleculares) que se pueden combinar con un átomo del elemento bajo consideración, o con un resto, o para el cual un átomo de este elemento se puede sustituir. Según esta definición, el metilo ( $CH_3$ -) es un resto monovalente mientras que metileno ( $-CH_2-$ ) es un resto divalente.
- 20 Una combinación de cualquiera de los restos anteriormente mencionados implica que se forma un enlace químico entre ellos.

La concentración del aditivo inventivo en el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso oscila de 1 mg/l a 500 mg/l, más preferiblemente de 5 mg/l a 300 mg/l.

- 25 Es posible dentro del alcance de la presente invención usar más de un aditivo inventivo en el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso. Las mezclas de los aditivos inventivos se pueden preparar usando cada una un compuesto de aminoglicidilo y un compuesto de amina en más de una reacción y obteniendo de ese modo los aditivos inventivos individuales seguido de mezcla de los aditivos inventivos así formados en el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso. Alternativamente, es posible usar más de un compuesto de aminoglicidilo y uno o más compuestos de amina y/o uno o más compuestos de aminoglicidilo y más de un compuesto de amina en el proceso para formar el aditivo inventivo. Las combinaciones de los dos métodos para usar más de un aditivo inventivo también son fiables.

- 30 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la invención es una solución acuosa. El término “solución acuosa” significa que el medio líquido predominante, el cual es el disolvente en la solución, es agua. Se pueden añadir líquidos adicionales, que son miscibles con agua, como por ejemplo alcoholes y otros líquidos polares, que son miscibles con agua. Por razones ecológicas, se prefiere el agua como único disolvente.

El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la invención se puede preparar disolviendo todos los componentes en el medio líquido acuoso, preferiblemente en agua.

- 40 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso contiene además al menos una fuente de iones de cobre que se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de cobre y alquil sulfonatos de cobre tales como metano sulfonato de cobre. Las fuentes de ion de cobre adicionales pueden ser cloruro de cobre, acetato de cobre, citrato de cobre, nitrato de cobre, fluoroborato de cobre, fenil sulfonato de cobre, sulfonato de p-tolueno de cobre. La concentración de ion de cobre en el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso preferiblemente oscila de 4 g/l a 120 g/l.

- 45 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso contiene además al menos un ácido que preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y ácido metanosulfónico y preferiblemente se añade en una concentración de 10 g/l a 400 g/l, más preferiblemente de 20 g/l a 300 g/l.

La composición del baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso preferiblemente tiene un valor de pH de  $\leq 2$ , más preferiblemente de  $\leq 1$ .

- 50 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso preferiblemente contiene además al menos un aditivo acelerador-abrillantador que se selecciona del grupo que consiste en compuestos de tiol, sulfuro, disulfuro y polisulfuro. Los aditivos acelerador-abrillantador se seleccionan del grupo que consiste en ácido 3-(benztiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditiodipropilsulfónico, bis-(p-sulfofenil)-disulfuro, bis-( $\omega$ -sulfobutil)-disulfuro, bis-( $\omega$ -sulfohidroxipropil)-disulfuro, bis-( $\omega$ -sulfopropil)-disulfuro, bis-( $\omega$ -sulfopropil)-sulfuro, metil-( $\omega$ -sulfopropil)-disulfuro, metil-( $\omega$ -sulfopropil)-trisulfuro, S-( $\omega$ -sulfopropil)-éster de ácido O-etil-ditiocarbónico, ácido tioglicólico, O-etil-bis-( $\omega$ -sulfopropil)-éster de ácido tiosulfónico, ácido de 3-N,N-dimetilaminoditiocarbamoil-1-propanosulfónico, 3,3'-tiobis(ácido 1-ácido propanosulfónico), tris-( $\omega$ -sulfopropil)-éster de ácido tiosulfónico y sus

sales correspondientes. La concentración de todos los aditivos acelerador-brillantador opcionalmente presentes en las composiciones de baño de cobre ácido acuoso preferiblemente oscila de 0,01 mg/l a 100 mg/l, más preferiblemente de 0,05 mg/l a 10 mg/l.

5 El baño de galvanoplastia con cobre de ácido acuoso opcionalmente contiene además al menos un aditivo supresor de vehículo que preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, éster de poliglicol de ácido esteárico, naftoles alcoxilados, poliglicol éster de ácido oleico, poliglicol éter de alcohol estearílico, nonilfenol poliglicol éter, octanol polialquilenglicol éter, octanodiol-bis-(polialquilenglicol éter), poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-bloque-poli(etilenglicol)-bloque-poli(propilenglicol). Más preferiblemente, el  
10 aditivo supresor de vehículo se selecciona del grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*bloque*-poli(propilenglicol)-*bloque*-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-*bloque*-poli(etilenglicol)-*bloque*-poli(propilenglicol). La concentración de dicho aditivo supresor de vehículo opcional oscila preferiblemente de 0,005 g/l a 20 g/l, más preferiblemente de 0,01 g/l a 5 g/l. Los supresores de vehículo permiten que se obtengan superficies de cobre más homogéneas y más suaves con menos huecos. Sin  
15 embargo, tal supresor de vehículo opcional no requiere que el aditivo inventivo actúe por sí mismo como supresor de vehículo.

Opcionalmente, el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso contiene al menos un aditivo nivelador seleccionado del grupo que consiste en niveladores que contiene nitrógeno tales como polietilenimina, polietilenimina alcoxilada, lactamos alcoxilados y sus polímeros, dietilentriamina y hexametilentetramina, colorantes  
20 tales como Verde Janus B, Marrón Y Bismarck y Violeta ácido 7, aminoácidos que contiene azufre tales como cisteína, sales de fenazinio y sus derivados. Niveladores que contienen nitrógeno adicionales pueden ser péptidos que portan polietilenimina, aminoácidos que portan polietilenimina, péptidos que portan alcohol polivinílico, aminoácidos que portan alcohol polivinílico, péptidos que portan polialquilenglicol, aminoácidos que portan polialquilenglicol, pirroles que portan aminoalquileo y piridinas que portan aminoalquileo. Polímeros de ureilo  
25 adecuados se han descrito en el documento EP 2735627 A1, dichos aminoácidos y péptidos que portan polialquilenglicol están publicados en el documento EP 2113587 B9 y EP 2537962 A1 enseña adecuados pirroles y piridinas que portan aminoalquileo. El aditivo nivelador adicional opcional preferiblemente es uno o más de los niveladores que contienen nitrógeno. Dicho aditivo nivelador opcional se añade al baño de galvanoplastia de cobre de ácido acuoso en cantidades de 0,1 mg/l a 100 mg/l. Tales aditivos niveladores son conocidos para mejorar la estabilidad del proceso. Sin embargo, el aditivo nivelador opcional no es necesario ya que el aditivo inventivo actúa  
30 por sí mismo como nivelador.

El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso contiene además opcionalmente al menos una fuente de iones de haluro, preferiblemente iones de cloruro en una cantidad de 10 mg/l a 200 mg/l, más preferiblemente de 30 mg/l a 60 mg/l. Fuentes adecuadas para iones de haluro son, por ejemplo, ácido clorhídrico o haluros alcalinos tales como  
35 cloruro de sodio.

Opcionalmente, el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso puede contener al menos un agente humectante. Estos agentes humectantes también son referidos como tensioactivos en la técnica. El al menos un agente humectante se puede seleccionar del grupo de tensioactivos no iónicos, catiónicos y/o aniónicos y se usa en concentración de 0,01 a 5% en peso.

40 En una realización de la presente invención, un par redox, tal como iones  $Fe^{2+/3+}$  se añade al baño de chapado. Tal par redox es particularmente útil, si se usa el chapado de pulso inverso en combinación con ánodos inertes para la deposición de cobre. Los procesos adecuados para el chapado de cobre usando una par redox en combinación con el chapado de pulso inverso y los ánodos inertes, por ejemplo, se describen en los documentos US 5.976.341 y US 6.099.711.

45 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso se puede usar para depositar cobre (ignorando cualquier impureza traza encontrada de manera convencional en las materiales primas técnicas tal como menos de 1% en peso). Tal disposición de cobre con frecuencia es referida como chapado en la técnica.

El método para la deposición de cobre sobre un sustrato comprende, en este orden, las etapas

- (i) proporcionar un sustrato, y
  - 50 (ii) poner en contacto el sustrato con una galvanoplastia con cobre de ácido acuoso según la reivindicación 1, y
  - (iii) aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo,
- y de ese modo depositar cobre sobre el sustrato.

El sustrato se selecciona del grupo que consiste en placas de circuito impreso, sustratos de CI, obleas semiconductoras, cerámicas y sustratos de vidrio. Preferidos son los sustratos del grupo anteriormente mencionado  
55 que tienen estructuras cóncavas tales como hendiduras, micro vías ciegas, vías de silicio pasantes, agujeros pasantes y vías de vidrio pasantes. A continuación, se deposita cobre en estas estructuras cóncavas.

El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso preferiblemente se funciona en el método según la presente invención en un intervalo de temperatura de 15°C a 50°C, más preferiblemente en un intervalo de temperatura de 25°C a 40°C aplicando una corriente eléctrica al sustrato y al menos un ánodo. Preferiblemente, se aplica un intervalo de densidad de corriente catódica de 0,05 A/dm<sup>2</sup> a 12 A/dm<sup>2</sup>, más preferiblemente 0,1 A/dm<sup>2</sup> a 7 A/dm<sup>2</sup>.

- 5 El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la presente invención se puede usar para chapado de CD (chapado de corriente directa) y chapado de pulso inverso. Tanto los ánodos inertes como los solubles se pueden utilizar cuando se deposita cobre a partir del baño de chapado según la presente invención.

El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso se puede usar o bien en equipo de chapado vertical convencional u horizontal.

- 10 Es una ventaja distinta de la presente invención que la tasa de relleno por deposición de estructuras cóncavas sea mayor en comparación con aquellos baños de cobre electrolíticos que contienen acelerador-blanqueadores convencionales conocidos en la técnica (Tabla 7).

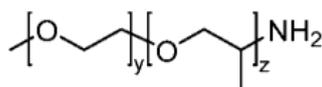
- 15 Es otra ventaja de la presente invención que el aditivo inventivo se puede usar en el baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso sin nivelador y/o supresor de vehículo adicional ya que el aditivo inventivo tiene una funcionalidad doble y actúa como nivelador y/o supresor de vehículo (véase la parte experimental). Los aditivos inventivos permiten el relleno con cobre de estructuras cóncavas, virtualmente sin defectos tales como vacíos o abolladuras (véase también la figura 1).

A continuación, la invención se ilustrará en referencia a los siguientes ejemplos no limitantes.

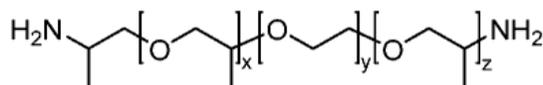
### Ejemplos

- 20 Se usaron las siguientes polieteraminas que tienen las siguientes propiedades químicas:

La estructura general de Jeffamine M-600 a M-2070:



La estructura general de Jeffamine ED-600 a ED-900:



25

Tabla 1: Propiedades de las polieteraminas

Nombre	P <sub>M</sub>	Relación de óxido de etileno/óxido de propileno	Grupos amino terminales/molécula
Jeffamine® M-600	600	1/9	1
Jeffamine® M-1000	1000	6,3/1	1
Jeffamine® M-2070	2000	3,1/1	1
Jeffamine® ED-600	600	2,5/1	2
Jeffamine® ED-900	900	2,1/1	2

Ejemplo de preparación 1: Preparación ilustrativa del aditivo inventivo

- 30 En un matraz de fondo redondo equipado con condensador de reflujo, se preparó una solución de 1,0 g de 4,4'-metileno-bis-(*N,N*-diglicidilaniilina) (2,37 mmol, 1,0 eq.) en 120 ml de agua antes de la adición de 5,54 g de Jeffamine M-600 (9,27 mmol, 3,9 eq.) a la misma. La mezcla de reacción se agitó a 90°C durante 8 horas y, a continuación, se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto sólido se aisló mediante filtración y se lavó con agua. El rendimiento era de >90%. Finalmente, el sólido se disolvió sin purificación adicional en ácido sulfúrico al 0,5% en peso para obtener una solución al 1% en peso.

Ejemplo de preparación 2: Derivado de diglicidilo de Jeffamine M-600

- 35 Se cargó un matraz de fondo redondo con 15,0 g de epíclorhidrina (162,1 mmol, 1,95 eq.) y el reactivo se enfrió en un baño de hielo. A continuación, se añadió lentamente 50,0 g de Jeffamine M-600 (83,3 mmol, 1,0 eq.) de manera que la temperatura de la mezcla de reacción no superó los 10°C. Hasta que se completó la adición del segundo

reactivo, la mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 48 horas. Después de eso, el pH de la solución se ajustó a 7 con una solución de hidróxido de sodio acuoso (30% (m/v)). A continuación, se extrajo la mezcla de reacción con 150 ml de dietil éter y la fase se lavó 10 veces con 50 ml de agua cada una. Posteriormente, la fase éter se secó sobre cloruro de calcio y el disolvente se separó bajo presión reducida. Finalmente, el producto viscoso claro se almacenó bajo nitrógeno (>90%).

Ejemplo de preparación 3:

En un matraz de fondo redondo equipado con condensador de reflujo, 3,0 g de diglicidil-Jeffamine M-600 (0,39 mmol, 1,0 eq.) se disolvieron en 100 ml de agua. A continuación, se añadió 0,65 g de *iso*-pentilamina (0,70 mmol, 1,8 eq.) a esta solución. La mezcla de reacción se agitó a 90°C durante 8 horas. Se formó una suspensión que se enfrió a temperatura ambiente antes de la filtración. El producto sólido se lavó con agua. El rendimiento era de >90%. Finalmente, el sólido se disolvió sin purificación adicional en ácido sulfúrico al 0,5% en peso para obtener una solución al 1% en peso.

La Tabla 1 muestra las condiciones de reacción para la preparación de los aditivos inventivos siguiendo el procedimiento del ejemplo de preparación 1. La relación molar dada en la tabla 1 se refiere a la relación molar de compuesto de aminoglicidilo y compuesto de amina. En aquellos casos donde más de un compuesto de amina se usó la relación molar es dada basada en la cantidad total de sustancia de todos los compuestos de amina enumerados.

El disolvente dado en la tabla 1 es el medio en el que se lleva a cabo la reacción, la temperatura T da la temperatura a la que la reacción se agitó durante el tiempo dado t después de la adición completa de ambos reactivos. Algunas reacciones se llevaron a cabo en soluciones acuosas que contienen bases tales como NaOH al 5% en peso en agua. Los porcentajes dados a través de esta solicitud son % en peso a menos que se indique lo contrario.

Tabla 2: Condiciones de reacción de la preparación de los aditivos inventivos

Nº	Compuesto de aminoglicidilo	Compuesto de amina	Relación molar	Disolvente	t [h]	T [°C]
1	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine M-600	1:2,9	H <sub>2</sub> O	8	90
2	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine M-600	1:2,9	EtOH	8	78
3	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine M-2070	1:2,9	H <sub>2</sub> O	6	90
4	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine M-1000	1:2,9	H <sub>2</sub> O	8	90
5	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Mezcla de 5 eq. de Jeffamine M-600/1 eq. de M-2070	1:2,9	H <sub>2</sub> O	8	90
6	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Mezcla de 1 eq. de Jeffamine M-600/3 eq. de M-2070	1:2,9	H <sub>2</sub> O	8	90
7	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	1:2,9	H <sub>2</sub> O	6	90
8	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-900	1:2,9	H <sub>2</sub> O	6	90
9	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Mezcla de 1 eq. de Jeffamine ED-600/1 eq. de M-2070	1:2,9	H <sub>2</sub> O	6	90
10	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	1:1	H <sub>2</sub> O	6	90
11	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	3:4	H <sub>2</sub> O	6	90
12	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	2:3	H <sub>2</sub> O	6	90
13	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	1:2	H <sub>2</sub> O	6	90

## ES 2 681 836 T3

Nº	Compuesto de aminoglicidilo	Compuesto de amina	Relación molar	Disolvente	t [h]	T [°C]
14	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	2:5	H <sub>2</sub> O	6	90
15	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Jeffamine ED-600	1:3	H <sub>2</sub> O	6	90
16	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-600	1:3,9	H <sub>2</sub> O	6	90
17	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-600	1:3,9	H <sub>2</sub> O	7	90
18	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-600	1:3	H <sub>2</sub> O	7	90
19	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-600	1:3,9	NaOH al 1% en peso en H <sub>2</sub> O	7	90
20	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-2070	1:3,9	H <sub>2</sub> O	8	90
21	4,4'-Metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Jeffamine M-1000	1:3,9	H <sub>2</sub> O	8	90
22	N,N-diglicil-Jeffamine M-600	Sulfato de 2,4,5,6-tetra-aminopiridina	1:2	NaOH al 5% en peso en H <sub>2</sub> O	8	90
23	N,N-diglicil-Jeffamine M-600	Jeffamine M-600	1:2	NaOH al 5% en peso en H <sub>2</sub> O	7	90
24	N,N-diglicil-Jeffamine M-600	Hemisulfato de aminoguanidina	1:2	NaOH al 5% en peso en H <sub>2</sub> O	7	90
25	N,N-diglicil-Jeffamine M-600	1-(2-aminoetil)-piperazina	1:2	NaOH al 5% en peso en H <sub>2</sub> O	7	90
26	N,N-diglicil-Jeffamine M-600	iso-pentilamina	1:2	H <sub>2</sub> O	8	90

Deposición de cobre en TSV:

Los aditivos inventivos preparados según los ejemplos de preparación 1 a 26 se usaron como aditivos para la deposición de cobre dentro de estructuras cóncavas y, a continuación, se sometieron al siguiente método de ensayo.

5 Un relleno de TSV suficiente con cobre significa que el depósito de cobre no tiene o casi no tiene la denominada abolladura (depresión de la superficie de cobre en el punto de la TSV). Por lo tanto, la superficie de cobre de una TSV suficientemente rellena es tan plana como sea posible.

Un relleno de TSV insuficiente se caracteriza por una estructura cóncava del depósito de cobre, es decir, por una abolladura. Los vacíos en una vía rellena con cobre tampoco son deseados.

10 Las secciones transversales de las estructuras cóncavas rellenas con cobre se investigaron con un microscopio óptico después de depositar una capa de protección de níquel sobre el depósito de cobre y aplicar métodos de esmerilado y pulimiento convencionales. Una TSV rellena con cobre obtenida en el ejemplo de aplicación 16 se muestra en la Figura 1.

Aplicación de los ejemplos inventivos 1 a 26 y los ejemplos comparativos C1 a C7

15 Equipo: célula de mano con 1,9 l de volumen, agitación de baño con una bomba, ánodos de cobre solubles, separación de ánodo y cátodo por membrana de nafion.

Deposición de cobre en las TSV

Las vías de silicio pasantes (TSV) en sustratos de oblea de silicio que tienen una anchura de 10 µm y una profundidad de 60 µm se rellenan con cobre usando un electrolito de cobre ácido acuoso que comprende 55 g/l de iones de cobre (añadidos como sulfato de cobre), 50 g/l de ácido sulfúrico, 30 mg/l de iones cloruro, 0,6 mg/l de bis-

(3-sulfopropil)-disulfuro. Se usaron ánodos solubles y una membrana Nafion® separando ánodo y cátodo. Se aplicó una densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> a los sustratos de oblea de silicio durante 50 min para rellenar las TSV con cobre.

- 5 Los aditivos preparados según las condiciones dadas en la Tabla 2 se añadieron a dicho electrolito en concentraciones enumeradas en la Tabla 3. Esta tabla también proporciona la relación de relleno de las TSV. Si se da más de una concentración entonces, se obtuvieron los mismos resultados de relleno para aquellas concentraciones proporcionadas en la Tabla 3.

Tabla 3: Resultados de relleno de cobre de TSV de 10x60 μm de los Ejemplos Inventivos 1 a 26

Nº	c (aditivo) [mg/l]	Relleno [%]
1	7/10	99
2	10	100
3	7/10	99
4	3/7/10/40	80
5	7/10/20/40	99
6	7	70
7	10	97
8	10	75
9	10/20	97
10	7/10/20	90
11	7	95
12	7/10	100
13	10	99
14	10	85
15	20	70
16	20	100
17	40/200	100
18	40/200	100
19	40/100/200	100
20	7/10	80
21	40	50
22	7/10	100
23	40/100	100
24	100	100
25	40/100	100
26	40/100	100

- 10 La mayoría de los Ejemplos Inventivos 1 a 26 mostraron buenas propiedades de relleno de las TSV. Las superficies de los depósitos de cobre eran semi-brillantes y libres de defectos. Se puede deducir a partir de los ejemplos inventivos 1 a 4 y 19 a 21 que un incremento del óxido de propileno más hidrófobo en los grupos de copolímero permite mejores rellenos de estructuras cóncavas. El aditivo inventivo usado en el ejemplo inventivo 1 y 2 tiene resto de polioxialquileo formado de 9 equivalentes molares de óxido de propileno por 1 equivalente molar de óxido de etileno mientras que el aditivo inventivo usado en el ejemplo inventivo 3 tiene resto de polioxialquileo formado de 1
- 15 equivalente molar de óxido de propileno por 3,1 equivalentes molares de óxido de etileno y el resto de polioxialquileo del aditivo inventivo usado en el ejemplo inventivo 4 tiene una relación molar de óxido de propileno y óxido de etileno de 1 a 6,3. Es notable que el resto de polioxialquileo del ejemplo inventivo 3 tiene un peso molecular P<sub>M</sub> mayor que el resto de polioxialquileo del ejemplo inventivo 4. La tasa de relleno de cobre era la mejor para el ejemplo inventivo 1, insignificamente peor para el ejemplo inventivo 3 y la peor para el ejemplo inventivo

4. Conclusiones similares se pueden sacar de los ejemplos 19 a 21. En conclusión, el uso del resto de polioxiálquileno que se ha formado por óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molecular de al menos 0,25 moles de óxido de propileno por mol de óxido de etileno dio como resultado comportamientos de relleno mejorados. Los ejemplos inventivos 7 y 8 solamente difieren en el peso molecular promedio de los restos de polioxiálquileno de los aditivos inventivos. El peso molecular promedio del resto de polioxiálquileno del ejemplo inventivo 8 es 1,5 veces mayor en comparación con el ejemplo inventivo 7 y muestra un comportamiento de relleno significativamente peor. Esto indica que un peso molecular promedio más pequeño de los restos de polioxiálquileno en el aditivo inventivo permite rellenos de cobre mejorados de las estructuras cóncavas.

Los ejemplos inventivos 10 a 15 hicieron uso de aditivos obtenidos mediante una reacción de los mismos compuestos de aminoglicidilo y compuestos de amina aunque con diferentes relaciones molares de los mismos. Los mejores resultados de relleno se obtuvieron para una relación molar en el intervalo de 1:0,95 a 1:1,33 de los restos glicidilo del compuesto de aminoglicidilo y los grupos amino del compuesto de amina. También, los ejemplos inventivos 17 y 18 permiten una conclusión similar. Los aditivos se obtuvieron de nuevo mediante una reacción del mismo compuesto de aminoglicidilo y el compuesto de amina con diferentes relaciones molares de los mismos. Aunque solamente se requirieron 40 mg/ml de los ejemplos inventivos 17 que tenían una mezcla molar 1:1 de restos glicidilo del compuesto de aminoglicidilo a grupos amino del compuesto de amina para el relleno, se requirieron 200 mg/l del ejemplo inventivo 18 para los mismos resultados. Esto tuvo una relación molar de 1:0,75 de restos glicidilo del compuesto de aminoglicidilo y grupos amino del compuesto de amina.

Ejemplos comparativos C1 a C3: derivados de 1,3-bisaminopropanol que no tiene resto de polioxiálquileno

Los ejemplos comparativos C1 a C3 se prepararon según el Ejemplo de Preparación 1. Los detalles se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4: Condiciones de preparación para los Ejemplos Comparativos C1 a C3

Nº	Reactivo 1	Reactivo 2	Relación molar	Disolvente	t [h]	T [°C]
C1	Cloruro de glicidiltrimetil-amonio	Jeffamine ED-400	1:1	H <sub>2</sub> O	8	90
C2	Isocianurato de tris(2,3-epoxipropilo)	Isopentilamina	1:2,9	H <sub>2</sub> O	8	90
C3	4,4'-metileno-bis-(N,N'-diglicidil-anilina)	Isopentilamina	1:3,9	H <sub>2</sub> O	8	90

El sistema idéntico que se usó para ensayar los Ejemplos Inventivos 1 a 26 se usó para los Ejemplos Comparativos C1 a C3. Los resultados se resumen en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados de relleno con cobre de TSV de los ejemplos comparativos C1 a C3

Nº	c (aditivo) [mg/l]	Relleno [%]
C1	10-200	0
C2	40	40
C3	0*	-
*producto insoluble		

El ejemplo comparativo C1 en la Tabla 5 era un derivado de amonio que portaba un átomo de nitrógeno permanentemente cuaternizado. Tras usarlo en un sistema idéntico a los ejemplos inventivos, no se mostró ninguno relleno de cobre de las TSV. Los ejemplos comparativos C2 y C3 no contenían ningún resto de polialquilénóxido y tampoco permitieron el suficiente relleno de cobre de las TSV. O bien no lograron mostrar relleno completo de las TSV (C2) o no fueron solubles en el baño de chapado de cobre (C3).

Ejemplos comparativos C4 a C7: Polieteramias como aditivos

El sistema idéntico que se usó para ensayar los Ejemplos inventivos 1 a 26 se usó para los Ejemplos Comparativos C4 a C7. C4 a C7 trataron varias polieteramias como aditivos en un sistema idéntico como se usó para los ejemplos inventivos. Los resultados se resumen en la Tabla 6.

Tabla 6: Resultados de relleno de cobre de TSV de polieteramias (ejemplos comparativos C4 a C7)

Nº	Aditivo	c (aditivo) [mg/l]	Relleno [%]
C4	Jeffamine® M-600	10-200	10

Nº	Aditivo	c (aditivo) [mg/l]	Relleno [%]
C5	Jeffamine® M-1000	10-200	0
C6	Jeffamine® M-2070	10-200	10
C7	Jeffamine® ED-600	10-200	0

Ninguno de los productos de polietereamina usados mostraron un suficiente relleno de cobre de las TSV. Por tanto, se puede deducir claramente a partir de los datos que las propias polietereaminas no permiten relleno de cobre de las TSV.

Ejemplo inventivo 27 y ejemplo comparativo C8: Comparación de la tasa de chapado

5 Las condiciones para ambos aditivos se optimizaron para evitar el chapado de salto y se dan más adelante en la presente memoria:

a) Ejemplo inventivo 27

10 Las vías de silicio pasantes (TSV) en sustratos de oblea de silicio que tienen una anchura de 10 µm y una profundidad de 110 µm se rellenaron con cobre usando un electrolito de cobre ácido acuoso que comprende 50 g/l de iones de cobre (añadidos como sulfato de cobre), 20 g/l de ácido sulfúrico, 20 mg/l de iones de cloruro, 1 mg/l de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro y 200 mg/l de aditivo inventivo 26. Se usaron ánodos solubles y una membrana Nafion® que separaba el ánodo y el cátodo. Se aplicó una densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> a los sustratos de oblea de silicio durante 65 min para rellenar las TSV con cobre.

b) Ejemplo comparativo C8:

15 Las vías de silicio pasantes (TSV) en sustratos de oblea de silicio que tienen una anchura de 10 µm y una profundidad de 110 µm se rellenaron con cobre usando un electrolito de cobre ácido acuoso que comprende 55 g/l de iones de cobre (añadidos como sulfato de cobre), 50 g/l de ácido sulfúrico, 30 mg/l de iones de cloruro, 2,2 mg/l de bis-(3-sulfopropil)-disulfuro y 15 mg/l de nivelador Spherolyte 10 (de Atotech Deutschland GmbH). Se usaron ánodos solubles y una membrana Nafion® que separaba el ánodo y el cátodo. Se aplicó una densidad de corriente de 2 mA/cm<sup>2</sup> a los sustratos de oblea de silicio durante 105 min para rellenar las TSV con cobre. La vía se rellena completamente sin defectos tales como vacíos.

Tabla 7: Tiempo de relleno de estructuras cóncavas (TSV de 10x110 µm)

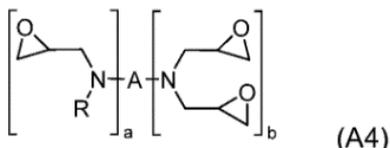
Nº	Aditivo	C (aditivo) [mg/l]	Tiempo de relleno completo [min]
27	Ejemplo inventivo 16	200	65
C8	Nivelador de poliéter	15	105

25 Se usó el sistema anteriormente descrito para los experimentos resumidos en la Tabla 7. Sin embargo, el tiempo hasta que la TSV estaba completamente rellena (es decir, 100%) se midió para determinar la velocidad de relleno. Los baños de chapado de cobre que contenían el aditivo inventivo 16 permitió relleno mucho más rápido de las TSV que el ejemplo comparativo C8 que contenía un poliéter convencional como nivelador.

30 Otras realizaciones de la presente invención serán aparentes a los expertos en la técnica a partir de una consideración de esta memoria o práctica de la invención descrita en la presente memoria. Se pretende que la memoria y los ejemplos se consideren solamente como ilustrativos, con el alcance verdadero de la invención que está definido por solo las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso que comprende al menos una fuente de iones de cobre y al menos un ácido caracterizado por que comprende al menos un aditivo obtenible mediante una reacción de al menos un compuesto de aminoglicidilo y al menos un compuesto seleccionado de amoníaco y compuestos de amina en donde los compuestos de amina comprenden al menos un grupo amino primario o secundario a condición de que el compuesto de aminoglicidilo y/o el compuesto de amina contiene al menos un resto de polioxialquileno y en donde el compuesto de aminoglicidilo comprende al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y en donde el compuesto de aminoglicidilo no contiene ningún resto glicidilo portado mediante grupos amonio permanentemente cuaternizado.
2. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la reivindicación 1 caracterizado por que los compuestos de al menos un aminoglicidilo se seleccionan de (A1) a (A5):



en donde

- cada R es un resto monovalente independientemente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos que contienen nitrógeno, aralquilo, arilo, heteroarilo, polioxialquileno y combinaciones de los anteriormente mencionados;

- A es un resto de hidrocarburo (a+b)-valente y "a" y "b" son números enteros que oscilan cada uno de 0 a 10 a condición de que la suma de "a" y "b" oscile de 2 a 10,

o

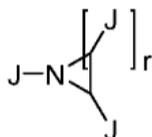


en donde (A5) es un hidrocarburo cíclico que comprende opcionalmente además heteroátomos tales como nitrógeno, azufre y/o oxígeno en el anillo y el cual consiste en 4 a 12 átomos de carbono y heteroátomos; y "c" es un número entero que oscila de 1 a 6.

3. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según las reivindicaciones 1 ó 2 caracterizado por que el compuesto de aminoglicidilo se selecciona del grupo que consiste en bencil(glicidil)amina, N-glicidiletilamina, diglicidilamina, diglicidiletilamina, diglicidilmetilamina, diglicidilamina, diglicidilmetilamina, diglicidiletilamina, triglicidilamina, 4,4'-metilenobis(N,N-diglicilaniлина), 1,3-bis-(N,N-diglicidilaminometil)-ciclohexano, 1,3,5-tris(2-oxiranilmetil)-1,3,5-triazinano-2,4,6-triona, 1-glicidilpiperidina, 4-glicidilmorfolina, 4-glicidiltiomorfolina, 1-glicidilpiperazina, 1-glicidilimidazol, 1-glicidilpirazol, 1-glicidilpirrolidina, 1-glicidil-2-pirolidona, 1-glicidil-2-piridona, 2-glicidilpiridazin-3-ona, 1-furfuril(glicidil)amina, furfuril(glicidil)amina, glicidil(tetrahidrofurfuril)amina, 4-glicidil-1,4-

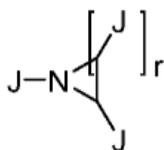
tiazepano, 1-glicidilazepano, 1-glicidilbenzimidazol, 3-glicidiltieno[2,3-d]pirimidin-4-ona, 3-glicidiltieno[3,2-d]pirimidin-4-ona y los derivados glicidilo, diglicidilo y oligoglicidilo de las polieteteraminas.

4. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el compuesto de amina se selecciona de alquilaminas; dialquilaminas; alquilarilaminas; aralquilaminas; alquilendiaminas o sus homólogos superiores que tienen la estructura global de  $H-(NH-G)_g-NH_2$  en donde cada G es un resto de alquileo independientemente seleccionado uno de otro de G que tiene 1 a 8 átomos de carbono y "g" es un número entero que oscila de 1 a 6; aminas no aromáticas cíclicas de la siguiente estructura



- 10 en donde cada J es hidrógeno,  $-CH_2-NH_2$  o  $-CH_2-CH_2-NH_2$  y "r" es un número entero que oscila de 3 a 6; arilaminas; diarilaminas; heteroarilos que contienen nitrógeno con restos amina opcionales unidos al resto heteroarilo; aminoácidos; polieteteraminas; polivinilaminas; polialilaminas; polietileniminas de; guanidinas; aminoguanidinas; urea, alquilurea, dialquilurea; derivados de ácido carbamoilo y sus ésteres; derivados amidinilo y sales y/o hidratos de cualquiera de los anteriormente mencionados.

- 15 5. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según la reivindicación 4 caracterizado por que el al menos un segundo compuesto es un compuesto de amina seleccionado de alquilaminas, alquilendiaminas o sus homólogos superiores que tienen la estructura global de  $H-(NH-G)_g-NH_2$  en donde cada G es un resto de alquileo independientemente seleccionado uno de otro de G que tiene 2 a 5 átomos de carbono y "g" oscila de 1 a 4, aminas no aromáticas cíclicas de la siguiente estructura



- 20 en donde cada J es hidrógeno,  $-CH_2-NH_2$  o  $-CH_2-CH_2-NH_2$  y "r" es 3 ó 4 a condición de que solamente una o ninguna J sea distinta de hidrógeno; arilaminas; heteroarilos que contienen nitrógeno con restos amina opcionales unidos al resto heteroarilo; polieteteraminas; aminoguanidinas y sales y/o hidratos de cualquiera de los anteriormente mencionados.

- 25 6. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la relación molar de restos glicidilo de uno o más compuestos de aminoglicidilo y grupos amino de uno o más compuesto amina y/o amoniaco está en el intervalo de 1:0,8 y 1:1,5.

7. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que los restos de polioxialquileo se han formado por óxido de propileno y óxido de etileno en una relación molecular de al menos 0,25 moles de óxido de propileno por mol de óxido de etileno.

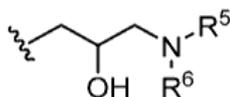
- 30 8. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que el al menos un aditivo porta al menos un resto de polioxialquileo que tiene un peso molecular  $P_M$  en el intervalo de 100 a 10.000 g/mol.

9. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que al menos un aditivo es uno según la fórmula (I) a (III)



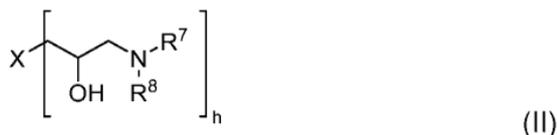
- 35 en donde  $R^1$  y  $R^2$  son restos monovalentes seleccionados independientemente uno de otro del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileo;

- 40  $R^3$  y  $R^4$  son restos monovalentes seleccionados independientemente uno de otro del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo y polioxialquileo y



siendo R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> restos monovalentes seleccionados independientemente uno de otro del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno;

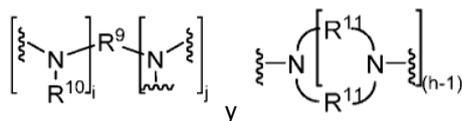
- 5 a condición de que al menos un resto monovalente de R<sup>1</sup> a R<sup>6</sup> se seleccione para ser polioxialquileno;



en donde R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son restos monovalentes seleccionados independientemente uno de otro del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo y polioxialquileno;

- 10 "h" es un número entero que oscila de 2 a 6;

X es un resto h-valente seleccionado del grupo que consiste en



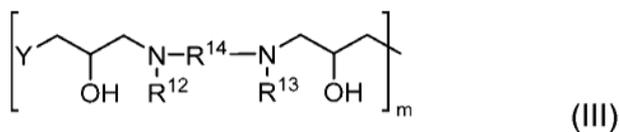
en donde

- 15 R<sup>9</sup> es un alquileo ramificado o no ramificado, lineal y/o cíclico de 1 a 12 átomos de carbono, arileno y sus combinaciones;

R<sup>10</sup> es un resto monovalente seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, y polioxialquileno;

"i" es un número entero que oscila de 0 a "h" y "j" es un número entero que oscila de 0 a h/2 a condición de que la suma de "i" y 2\*j sea igual a "h";

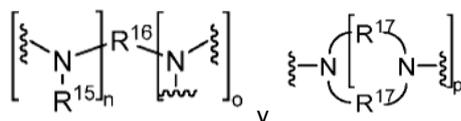
- 20 y cada R<sup>11</sup> es un resto divalente independientemente seleccionado uno de otro de -(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>- siendo "k" un número entero que oscila de 1 a 7, -C(O)-, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-, -CH=CH-CH=CH-, -CH=CH-N=CH-, -CH=CH-N=N-, -CH=CH-CH=N-, -CH=CH-CH=CH-CH=N-, -CH=CH-CH=CH-N=CH, y -CH=CH-CH=N-CH=CH- a condición de que al menos un resto de R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> y R<sup>10</sup> se seleccione para ser polioxialquileno; y



- 25 R<sup>12</sup> y R<sup>13</sup> son restos monovalentes independientemente seleccionados del grupo que consiste en hidrógeno, alifáticos, alifáticos que contienen nitrógeno, arilo, heteroarilo, alcarilo, carbamoilo, amidinilo, guanilo, ureilo, y polioxialquileno;

R<sup>14</sup> es un resto divalente seleccionado de alquileo ramificado o no ramificado, alicíclico y/o cíclico, arileno, polioxialquileno y sus combinaciones; "m" es un número que oscila de 1 a 25;

- 30 Y es un resto al menos divalente seleccionado del grupo que consiste en



en donde

R<sup>15</sup> se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo ramificado o no ramificado, lineal y/o cíclico, arilo, aralquilo y polialcoxileno;

R<sup>16</sup> es un resto de hidrocarburo que tiene una valencia de la suma de "n" y "o" seleccionado de alquileo ramificado o no ramificado, lineal y/o cíclico de 1 a 12 átomos de carbono, arileno y sus combinaciones,

5 "n" es un número entero que oscila de 0 a 10 y "o" es un número entero que oscila de 0 a 10 a condición de que la suma de "n" y "o" oscile de 2 a 10;

"p" es un número entero que oscila de 2 a 5;

10 cada R<sup>17</sup> se selecciona independientemente uno de otro de  $-(CH_2)_q-$  siendo "q" un número entero que oscila de 1 a 7,  $-C(O)-$ ,  $-CH_2-CH_2-O-CH_2-CH_2-$ ,  $-CH=CH-CH=CH-$ ,  $-CH=CH-N=CH-$ ,  $-CH=CH-N=N-$ ,  $-CH=CH-CH=N-$ ,  $-CH=CH-CH=CH=N$ ,  $-CH=CH-CH=CH-N=CH$ , y  $-CH=CH-CH=N-CH=CH-$

a condición de que al menos un resto de R<sup>12</sup> a R<sup>15</sup> se seleccione para ser polioxialquileo.

10. El baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes caracterizado por que la concentración del aditivo oscila de 1 mg/ml a 500 mg/ml.

15 11. El uso del baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes para depositar cobre sobre un sustrato.

12. Un método para la deposición de cobre sobre un sustrato que comprende las etapas

(i) proporcionar un sustrato y

(ii) poner en contacto el sustrato con un baño de galvanoplastia con cobre ácido acuoso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10,

20 (iii) aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo,

y de ese modo depositar cobre sobre el sustrato.

13. El método para la deposición de cobre sobre un sustrato según la reivindicación 12 en donde el sustrato se selecciona del grupo que consiste en placas de circuito impreso, sustratos de CI, obleas semiconductoras, cerámicas y sustratos de vidrio.

25 14. El método para la deposición de cobre sobre un sustrato según las reivindicaciones 12 y 13 en donde el cobre se deposita en estructuras cóncavas seleccionadas del grupo que consiste en hendiduras, micro vías ciegas, agujeros pasantes, vías de silicio pasantes y vías de vidrio pasantes.

30 15. El uso de un aditivo en un baño de chapado de metal caracterizado por que el aditivo es obtenible mediante una reacción de al menos un compuesto de aminoglicidilo que comprende al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y al menos un segundo compuesto seleccionado de amoníaco y compuestos de amina en donde los compuestos de amina comprenden al menos un grupo amino primario o secundario a condición de que el compuesto de aminoglicidilo contenga al menos un resto de polioxialquileo y/o el compuesto de amina contenga al menos un resto de polioxialquileo y en donde el compuesto de aminoglicidilo comprenda al menos un grupo amino que porta al menos un resto glicidilo y en donde el compuesto de aminoglicidilo no contiene ningún resto glicidilo  
35 portado por grupos amonio permanentemente cuaternizado.

Fig. 1

