

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 353**

51 Int. Cl.:

C23C 18/40

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.09.2014** **PCT/EP2014/069410**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015** **WO15043975**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.09.2014** **E 14761890 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.05.2018** **EP 3049550**

54 Título: **Método para depositar una capa de siembra de cobre sobre una capa de barrera y baño de cobreado**

30 Prioridad:

25.09.2013 EP 13185862

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

02.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

DAMMASCH, MATTHIAS;
HARYONO, MARCO;
KARASAHIN, SENGÜL y
SCHREIER, HANS-JÜRGEN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 684 353 T3

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

DESCRIPCIÓN

Método para depositar una capa de siembra de cobre sobre una capa de barrera y baño de cobreado

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un método para depositar una capa de siembra de cobre sobre una capa de barrera que sirve como una base de metalización para galvanoplastia sucesiva. El método según la presente invención es particularmente adecuado para metalización por damasquinado doble en la fabricación de microchips y similares.

Antecedentes de la invención

- 10 La galvanoplastia de un metal, particularmente la galvanoplastia de cobre, requiere una capa de siembra eléctricamente conductora en el caso de superficies de sustrato formadas por o materiales de barrera típicos tales como rutenio y cobalto. Tal capa de siembra puede consistir, en principio, en cualquier clase de material eléctricamente conductor. Sin embargo, se prefieren las capas de siembra de cobre debido a la alta conductividad eléctrica intrínseca del cobre.

- 15 Dicha capa de siembra tiene que satisfacer diversos requisitos, tales como una adhesión suficiente a la capa de barrera subyacente y al metal depositado encima de dicha capa de barrera por galvanoplastia. Además, la capa de siembra debe tener una distribución de espesor homogénea (estrecha) y una superficie externa lisa. Tales requisitos son de particular importancia en la fabricación de microchips y similares, donde estructuras con rebajes que necesitan ser revestidas con tal capa de siembra de cobre pueden tener dimensiones tan pequeñas como en el intervalo de nanómetros.

- 20 Los métodos para metalizar una capa de siembra de cobre sobre una capa de barrera preparada a partir de rutenio se describen en los documentos US 7.998.859 B2 y US 7.470.617 B2. Ambos métodos utilizan una solución acuosa que comprende un agente reductor para retirar óxidos superficiales indeseables de la capa de barrera de rutenio antes de depositar el cobre de forma no electrolítica. Ambos métodos utilizan además una composición de baño de cobreado no electrolítico convencional que comprende cualquiera de NaOH o KOH como la única fuente de iones hidróxido. La rugosidad de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre en ambos casos es demasiado alta (Ejemplos 1 a 4 Comparativos). El documento US 2004/0152303 describe un proceso de deposición no electrolítica de una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera, que comprende poner en contacto el sustrato de silicio con un baño de metalización no electrolítica acuoso que comprende una fuente de iones hidróxido, tal como hidróxido de tetrametilamonio. Por consiguiente, hay necesidad de proporcionar una capa de cobre fina depositada por metalización no electrolítica sobre una capa de barrera que da como resultado una capa de siembra de cobre que tiene una superficie exterior con una lisura mejorada.

Objetivo de la presente invención

- 35 El objetivo de la presente invención es proporcionar un método para depositar una capa de siembra de cobre para depositar de forma electrolítica sucesiva sobre una capa de barrera que tiene una distribución de espesor homogénea y una superficie exterior lisa.

Sumario de la invención

Este objetivo se resuelve por un método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera que comprende, en este orden, las etapas de

- (i) proporcionar un sustrato que comprende al menos sobre una parte de la superficie exterior una capa de barrera,
- 40 (ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño de cobreado no electrolítico acuoso que comprende
- a. una fuente de agua soluble para iones Cu(II),
 - b. un agente reductor para iones Cu(II),
 - c. al menos un agente complejante para iones Cu(II),
 - d. al menos una fuente para iones hidróxido seleccionada del grupo que consiste en RbOH, CsOH y mezclas de
- 45 los mismos.

- La capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera obtenida por el método según la presente invención proporciona una adhesión suficiente a la capa de barrera subyacente y a la capa de metal depositado electrolíticamente sobre dicha capa de siembra de cobre. Además, la capa de siembra de cobre tiene una distribución de espesor homogénea y la lisura de superficie requerida. No se requiere activación de la capa de barrera con un activador de metal noble antes de depositar la capa de siembra de cobre por metalización no electrolítica sobre la misma.
- 50

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene NaOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 1 (comparativo)).

- 5 La Figura 2 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene NaOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 1 (comparativo)).

- 10 La Figura 3 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene NaOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 2 (comparativo)).

La Figura 4 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene NaOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 2 (comparativo)).

- 15 La Figura 5 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene NaOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de cobalto (Ejemplo 3 (comparativo)).

La Figura 6 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene KOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 4 (comparativo)).

- 20 La Figura 7 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene KOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 4 (comparativo)).

- 25 La Figura 8 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene CsOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 5 (invención)).

La Figura 9 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene CsOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 5 (invención)).

- 30 La Figura 10 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene CsOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 6 (invención)).

La Figura 11 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene CsOH como la única fuente de iones hidróxido y formaldehído como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 6 (invención)).

- 35 La Figura 12 muestra una micrografía electrónica de barrido de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene CsOH como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de cobalto (Ejemplo 7 (invención)).

- 40 La Figura 13 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene hidróxido de tetrametilamonio como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 8 (comparativo)).

- 45 La Figura 14 muestra una imagen de barrido del microscopio de fuerza atómica (AFM) de una capa de siembra de cobre obtenida a partir de un baño de metalización no electrolítica que contiene hidróxido de tetrabutylamonio como la única fuente de iones hidróxido y ácido glioxílico como el agente reductor, sobre una capa de barrera de rutenio (Ejemplo 9 (comparativo)).

Descripción detallada de la invención

- 50 El material de sustrato adecuado para el método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según la presente invención se selecciona preferiblemente de silicio, un material dieléctrico de baja κ sobre un sustrato de silicio y vidrio. Los dispositivos electrónicos fabricados de tales materiales comprenden microchips, intercaladores de vidrio y similares. Las estructuras rebajadas en tales materiales de sustrato tienen que revestirse o rellenarse con un metal que normalmente se deposita por galvanoplastia. El metal más relevante es cobre electrometalizado.

Una aplicación particular del método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según la presente invención es depositar electrolíticamente un metal en estructuras rebajadas muy finas atacadas químicamente en un sustrato de silicio, un material dieléctrico de baja κ sobre un sustrato de silicio. Los materiales dieléctricos de baja κ típicos se conocen en la técnica y comprenden dióxido de silicio dopado con flúor, dióxido de silicio dopado con carbono, dióxido de silicio poroso, dióxido de silicio dopado con carbono poroso, poliimida, polinorbornenos, benzociclobutano, PTFE y dieléctricos poliméricos basados en silicona centrifugada tales como hidrógeno-silsesquioxano y metil-silsesquioxano.

Tales estructuras rebajadas muy finas pueden ser vías ciegas (que solo tienen una abertura), vías pasantes (que tienen una abertura en ambos lados), así como canales (patrones lineales y similares). Tales estructuras rebajadas normalmente tienen dimensiones geométricas que varían de por ejemplo 14 nm a varios cientos de μm o incluso mm.

Esta aplicación particular puede dividirse en

1. aplicaciones de damasquinado doble, en donde las estructuras rebajadas se forman de silicio y/o un material dieléctrico de baja κ y que tiene un tamaño de abertura en el intervalo de nanómetros o pocos micrómetros. La capa de siembra de cobre puede tener un espesor en el intervalo de 1 a 20 nm y

2. llenar las vías de paso de silicio (TSV) que son vías ciegas con silicio y/o un material dieléctrico de baja κ sobre un sustrato de silicio. La abertura de las TSV está en el intervalo de micrómetros y la capa de siembra de cobre puede tener un espesor de hasta varios cientos de nanómetros o incluso uno o más micrómetros.

Otra aplicación particular de las capas de siembra de cobre encima de una capa de barrera es la fabricación de pantallas tales como pantallas basadas en cristal líquido, en donde un sustrato de vidrio se reviste con una o más capas de barrera metálicas. El circuito eléctrico puede formarse depositando una capa de siembra de cobre que tiene una superficie exterior lisa sobre la una o más capas de barrera seguido de galvanoplastia de un metal tal como cobre sobre las mismas.

Todas estas aplicaciones requieren una distribución homogénea del espesor de la capa de siembra de cobre y una superficie exterior lisa.

Los procesos de difusión y relacionados no deseados de dicho metal depositado electrolíticamente en el material de sustrato o viceversa deben suprimirse en la mayoría de casos para obtener y/o mantener las propiedades deseadas del dispositivo electrónico final. Por consiguiente, el metal depositado electrolíticamente se separa mediante una o más capas de barrera depositadas por cualquiera de los métodos en fase gas tales como deposición química en fase vapor (CVD), deposición física en fase vapor (PVD) y deposición de capas atómicas (ALD) y métodos potenciados por plasma de los anteriores, o procesos químicos en húmedo tales como metalización no electrolítica. Únicamente, la capa de barrera más exterior en el caso de un apilamiento de dos o más capas de materiales de capa de barrera individuales estará en contacto con el baño de cobreado no electrolítico. El único material de capa de barrera o la mayoría de materiales de capa de barrera exterior en el caso de apilamientos de dos o más capas de barrera individuales se selecciona de cobalto, níquel, rutenio, volframio, molibdeno, tántalo, titanio, iridio, rodio y aleaciones de los mencionados anteriormente.

Dichas "aleaciones de los anteriores" comprenden nitruros tales como nitruro de volframio, nitruro de tántalo y nitruros de cobalto tales como Co_4N así como fosfuros y boruros tales como aleaciones de cobalto- y níquel-fósforo o -boro, aleaciones ternarias de cobalto- y níquel-fósforo y aleaciones ternarias de cobalto- y níquel-boro (por ejemplo Ni-Mo-P, Ni-W-P, Co-Mo-P, Co-W-P, Co-W-B).

El espesor de dicha capa de barrera o la capa de barrera más exterior en el caso de un apilamiento de varias capas de barrera normalmente tiene un espesor en el intervalo de 1 a 20 nm.

Retirada de los óxidos superficiales no deseados de la capa de barrera:

En el caso de que el material de capa de barrera única o el material de capa de barrera más exterior en el caso de apilamientos de capas de barrera individuales sea una capa de rutenio, puede ser necesario retirar los óxidos superficiales presentes encima de la superficie exterior de dichos materiales de capa de barrera antes de depositar la capa de siembra de cobre por metalización no electrolítica porque pueden evitar una cobertura completa de la capa de siembra de cobre sobre toda la superficie exterior de dicha capa de barrera.

Dichos óxidos superficiales pueden retirarse suficientemente antes de la etapa (ii) por tratamiento de una superficie de rutenio por ejemplo con un plasma de N_2/H_2 y/o por tratamiento de una superficie de rutenio con un agente reductor proporcionado en un disolvente.

Retirada química en húmedo de óxidos superficiales no deseados de la capa de barrera:

Los agentes reductores adecuados en un disolvente para una retirada suficiente de dichos óxidos superficiales se seleccionan del grupo que comprende ácido glioxílico, formaldehído, hipofosfito, hidrazina, dimetilamino borano,

trimetilamino borano, N-metilmorfolino borano y borohidruro sódico. La concentración de dicho agente reductor en el disolvente preferiblemente varía de 0,001 a 10 mol/l, más preferiblemente de 0,005 a 5 mol/l y lo más preferiblemente de 0,01 a 2 mol/l.

- 5 El disolvente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende agua, alcoholes tales como *i*-propanol, glicol éteres tales como dietilenglicol y mezclas de los mismos. Las mezclas de agua y uno o más de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente preferiblemente comprende 50 % en peso de agua y más preferiblemente menos de 50 % en peso de agua. La estabilidad del agente reductor se mejora cuando se utiliza dicha mezcla agua-disolvente (orgánico) en lugar de agua pura o mezclas agua-disolvente (orgánico) que contiene más de 50 % en peso de agua.
- 10 El sustrato que tiene una capa de barrera de rutenio se pone en contacto preferiblemente con dicho agente reductor en un disolvente durante 30 s a 20 min y, más preferiblemente, durante 1 a 10 min. La temperatura de la mezcla agente reductor –disolvente durante dicha etapa de proceso se mantiene preferiblemente en un intervalo de 20 a 90°C y, más preferiblemente, de 50 a 90°C.
- 15 Dicha mezcla agente reductor – disolvente preferiblemente comprende un agente humectante tal como un agente humectante catiónico, un agente humectante aniónico, un agente humectante no iónico, un agente humectante anfótero y mezclas de los mismos. Tales tipos de agentes humectantes se describen, por ejemplo, en el documento US 7.998.859 B2.
- La concentración del agente humectante en la mezcla agente reductor –disolvente preferiblemente varía de 0,1 a 100 g/l, más preferiblemente de 0,25 a 25 g/l y lo más preferiblemente de 0,5 a 15 g/l.
- 20 Otro método químico húmedo adecuado para una retirada suficiente de óxidos superficiales no deseados sobre la superficie exterior de una capa de barrera de rutenio es el tratamiento de la capa de barrera de rutenio con hidrógeno naciente que se genera *in situ* en un disolvente por aplicación de una corriente catódica al sustrato que está en contacto con dicho disolvente. En esta realización, el hidrógeno naciente sirve como el agente reductor proporcionado en un disolvente.
- 25 La tensión aplicada al sustrato preferiblemente varía de 0,5 a 20 V, más preferiblemente de 1 a 15 V y lo más preferiblemente de 2 a 10 V y se mantiene durante 1 a 360 s, más preferiblemente durante 10 a 180 s y lo más preferiblemente durante 20 a 120 s. El disolvente se selecciona preferiblemente del grupo que comprende agua, alcoholes tales como *i*-propanol, glicol éteres tales como dietilenglicol y mezclas de los mismos.
- 30 El disolvente que contiene hidrógeno naciente formado *in situ* se mantiene durante esta etapa del proceso a una temperatura en el intervalo de 10 a 80°C, más preferiblemente de 15 a 60°C y lo más preferiblemente de 20 a 40°C.
- 35 El disolvente preferiblemente comprende un agente humectante seleccionado de agentes humectantes catiónicos, agentes humectantes aniónicos, agentes humectantes no iónicos, agentes humectantes anfóteros y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el disolvente comprende un agente humectante no iónico o mezclas de dos o más agentes humectantes no iónicos. Lo más preferiblemente, el disolvente comprende un agente humectante no iónico seleccionado del grupo que comprende polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, alcoxilados de alcohol tales como etoxilados de alcohol secundario ramificado y fenol o naftol etoxilados, ácido graso alcoxilado tal como ácidos grasos etoxilados y mezclas de los mismos. La retirada deseada de óxidos superficiales con el hidrógeno naciente como el agente reductor está soportada particularmente por dichos agentes humectantes no iónicos.
- 40 La concentración del agente humectante en el disolvente o de todos los agentes humectantes juntos en un caso más de un agente humectante que se utiliza preferiblemente varía de 0,5 a 100 g/l, más preferiblemente de 1 a 25 g/l y lo más preferiblemente de 5 a 15 g/l.
- 45 En una realización de la presente invención, se combinan dos o más de dichos medios para reducir los óxidos superficiales encima de una capa de barrera de rutenio. Una etapa de enjuagado con un líquido de enjuagado, por ejemplo con agua, puede separar dichos medios para reducir los óxidos superficiales antes de la etapa (ii). El líquido de enjuagado puede comprender además un agente humectante no iónico seleccionado preferiblemente del grupo que comprende polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, alcoxilados de alcohol tales como etoxilados de alcohol secundario ramificados y fenol o naftol etoxilado, ácido graso alcoxilado tal como ácidos grasos etoxilados y mezclas de los mismos.
- 50 La concentración del agente humectante no iónico opcional en el líquido de enjuagado, o de todos los agentes humectantes juntos en el caso de que se utilice más de un agente humectante no iónico, varía preferiblemente de 0,5 a 100 g/l, más preferiblemente de 1 a 25 g/l y lo más preferiblemente de 5 a 15 g/l.
- El sustrato puede enjuagarse, por ejemplo, con agua antes de la etapa (ii) del método según la presente invención.
- 55 Los materiales de la capa de barrera que no son adecuados para depositar una capa de cobre por metalización no electrolítica (autocatalítica) sobre la misma requieren una activación por separado antes de la etapa (ii) del método

según la presente invención. Dicha activación se conoce en la técnica y se usa, por ejemplo, en la fabricación de placas de circuito impreso y similares. Por consiguiente, los materiales de la capa de barrera que no son adecuados para depositar una capa de barrera por metalización no electrolítica (autocatalítica) sobre la misma pueden activarse, por ejemplo, depositando un metal noble tal como paladio por metalización por inmersión sobre dicho material de la capa de barrera que después ya es adecuado para depositar cobre por metalización no electrolítica (autocatalítica) sobre el mismo.

Metalización no electrolítica de la capa de siembra de cobre sobre la capa de barrera:

Un inconveniente particular de tal(es) capa(s) de barrera es su conductividad eléctrica, que normalmente es mucho menor que, por ejemplo, la conductividad eléctrica del cobre. Por consiguiente, se requiere una capa de siembra de cobre que tiene una conductividad eléctrica aumentada en comparación con los materiales de la capa de barrera para galvanoplastia sucesiva.

El espesor de dicha capa de siembra de cobre preferiblemente varía de 50 nm a 2 µm para aplicaciones tales como llenado de vías de silicio pasantes y fabricación de pantallas. En el caso de aplicaciones de damasquinado doble, el espesor de la capa de siembra de cobre preferiblemente varía de 1 a 20 nm.

La capa de siembra de cobre se deposita por metalización no electrolítica sobre la capa de barrera (o la capa de barrera más exterior en el caso de un apilamiento de dos o más capas de barrera individuales) en la etapa (ii) del método según la presente invención.

"Metalización no electrolítica" significa "metalización autocatalítica". Por tanto, el baño de cobreado utilizado en la etapa (ii) comprende un agente reductor para iones Cu(II).

El baño de cobreado no electrolítico utilizado en el método según la presente invención es preferiblemente un baño de metalización acuoso, es decir, el disolvente es agua.

La fuente soluble en agua para los iones Cu(II) se selecciona preferiblemente del grupo que comprende sulfato de cobre, cloruro de cobre, nitrato de cobre, acetato de cobre, metanosulfonato de cobre, hidróxido de cobre, formiato de cobre e hidratos de los mismos. La concentración de los iones Cu(II) en el baño de metalización no electrolítica preferiblemente varía de 0,05 a 20 g/l, más preferiblemente de 0,1 a 10 g/l y lo más preferiblemente de 0,2 a 6 g/l.

El baño de metalización no electrolítica contiene además un agente reductor seleccionado del grupo que comprende formaldehído, ácido glioxílico, glucosa, sacarosa, celulosa, sorbitol, manitol, gluconolactona, hipofosfito, boranos, hidrazina, ácido fórmico, ácido ascórbico y mezclas de los mismos. Más preferiblemente, el agente reductor es ácido glioxílico. La concentración del agente reductor preferiblemente varía de 0,1 a 100 g/l, más preferiblemente de 0,5 a 50 g/l y lo más preferiblemente de 1 a 20 g/l.

El baño de metalización no electrolítica comprende además, al menos, un agente complejante para iones Cu(II) que se selecciona preferiblemente del grupo que comprende ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcanolaminas, polioles y mezclas de los mismos.

Las combinaciones particularmente preferidas de un agente reductor y al menos un agente complejante para iones Cu(II) son:

1. ácido glioxílico como agente reductor y al menos un derivado de ácido poliamino disuccínico como el agente complejante para iones Cu(II) que se describe en el documento WO 2013/050332 A2;

2. ácido glioxílico como agente reductor y una combinación de i) al menos un derivado de ácido poliamino disuccínico y ii) uno o más compuestos seleccionados del grupo que consiste en ácido etilendiamina tetraacético, ácido N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina-N,N,N'-triácético y N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina como agentes complejantes para iones Cu(II) que se describe en el documento EP 13161330.9; y

3. ácido glioxílico como agente reductor y una combinación de i) N,N,N',N'-tetrakis-(2-hidroxipropil)-etilendiamina y ii) uno o más de ácido etilendiamina tetraacético y ácido N'-(2-hidroxietil)-etilendiamina-N,N,N'-triácético como agentes complejantes para iones Cu(II) que se describe en el documento EP 13161418.

El baño de metalización no electrolítica comprende además una fuente de iones hidróxido que se selecciona del grupo que consiste en RbOH, CsOH y mezclas de los mismos. La concentración de iones hidróxido se ajusta para obtener un valor de pH para el baño de cobreado no electrolítico que preferiblemente varía entre 10 y 14 y, más preferiblemente, entre 11 y 13,5.

El baño de metalización no electrolítica según la presente invención y utilizado en el método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera, lo más preferiblemente, está sustancialmente exento de iones Na⁺ y K⁺. "Sustancialmente exento de" se define en la presente memoria como no añadido intencionadamente o a propósito al baño de metalización no electrolítica. Es posible que haya alguna pequeña cantidad de impureza de Na⁺ y/o K⁺ presente, pero esto ni se busca ni se desea.

El baño de metalización no electrolítica según la presente invención y utilizado en el método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera más preferiblemente también está sustancialmente exento de iones tetraalquilamonio, tales como iones tetrametilamonio.

En otra realización de la presente invención, dicho baño de metalización no electrolítica comprende iones Na^+ y/o K^+ además de la al menos una fuente para iones hidróxido seleccionada del grupo que consiste en RbOH , CsOH y mezclas de los mismos. Por consiguiente, los iones hidróxido pueden proporcionarse en esta realización de la presente invención en forma de al menos 50 % en moles de iones hidróxido proporcionados por fuentes seleccionadas del grupo que consiste en RbOH , CsOH y mezclas de los mismos, y menos del 50 % en moles de iones hidróxido se proporcionan añadiendo NaOH y/o KOH a dicho baño de metalización no electrolítica. Los iones hidróxido pueden proporcionarse también completamente en esta realización de la presente invención mediante una fuente para iones hidróxido seleccionada del grupo que consiste en RbOH , CsOH y mezclas de los mismos, y los iones Na^+ y/o K^+ se añaden a dicho baño de metalización no electrolítica en forma de, por ejemplo, una sal de sodio y/o potasio de un ácido carboxílico, ácido hidroxycarboxílico y/o ácido aminocarboxílico como el agente complejante para iones Cu(II) .

El baño de metalización no electrolítica utilizado en la etapa (ii) del método según la presente invención está preferiblemente exento de iones Na^+ y K^+ que se utilizan como contraiones en la fuente de iones hidróxido en baños de metalización no electrolítica usados comercialmente para deposición de cobre.

La rugosidad de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre es demasiado alta cuando se usa NaOH o KOH como la única fuente de iones hidróxido (Ejemplos 1 a 4). La rugosidad de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre también es demasiado alta cuando se usa hidróxido de tetrametilamonio o hidróxido de tetrabutilamonio como la fuente de iones hidróxido (Ejemplos 8 y 9).

El baño de metalización no electrolítica opcionalmente comprende además, al menos, un agente estabilizador que suprime la reducción no deseada de cobre en el propio baño de metalización. El al menos un agente de estabilización se selecciona preferiblemente del grupo que comprende mercaptobenzotiazol, tiourea, cianuro y/o ferrocianuro, sales de cobalto-cianuro, derivados de polietilenglicol, 2,2-bipiridilo, metilbutinol y propionitrilo.

La concentración de el al menos un agente estabilizador preferiblemente varía de 0,1 a 1000 mg/l, más preferiblemente de 0,5 a 500 mg/l y lo más preferiblemente de 1 a 250 mg/l.

En una realización preferida de la presente invención, el baño de metalización no electrolítica comprende además un agente humectante seleccionado del grupo que comprende agentes humectantes catiónicos, agentes humectantes aniónicos, agentes humectantes no iónicos, agentes humectantes anfóteros y mezclas de los mismos.

Más preferiblemente, el baño de metalización no electrolítica comprende uno o más agentes humectantes no iónicos seleccionados del grupo que comprende polietilenglicol, polipropilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, alcoxilados de alcohol tales como etoxilados de alcohol secundario ramificado y fenol o naftol etoxilados, ácido graso alcoxilado tales como ácidos grasos etoxilados y mezclas de los mismos. Particularmente, dichos agentes humectantes no iónicos reducen la tasa de metalización durante la metalización de cobre no electrolítica sobre la capa de barrera. De esta manera, la distribución de espesor de la capa de siembra de cobre encima de la capa de barrera mejora, es decir, es más homogénea.

La concentración del agente humectante opcional (o en caso de una mezcla de dos o más agentes humectantes, la concentración de todos los agentes humectantes juntos) preferiblemente varía de 0,1 a 100 g/l, más preferiblemente de 0,25 a 25 g/l y, lo más preferiblemente, de 0,5 a 15 g/l.

El sustrato puede ponerse en contacto, por ejemplo, con el baño de metalización no electrolítica sumergiendo el sustrato en el baño de metalización no electrolítica, pulverizando el baño de metalización no electrolítica sobre el sustrato o dispensando el baño de cobreado no electrolítico sobre el sustrato. En el documento US 2012/0213914 A1 se describe una herramienta de metalización particularmente adecuada que puede usarse para llevar a cabo el método según la presente invención.

El baño de metalización no electrolítica se mantiene preferiblemente a una temperatura en el intervalo de 15 a 80°C, más preferiblemente de 20 a 60°C y, lo más preferiblemente, de 25 a 45°C durante la etapa (ii). El sustrato se pone en contacto con el baño de metalización no electrolítica durante la etapa (ii) de 5 s a 30 min, dependiendo del espesor deseado de la capa de siembra de cobre que se va a depositar y de la tasa de metalización obtenida por la composición del baño de metalización particular y los parámetros de metalización.

En una realización de la presente invención, se dirige un gas inerte a través del baño de metalización no electrolítica durante la etapa (ii), lo que aumenta la tasa de metalización. El gas inerte se selecciona preferiblemente de nitrógeno, argón y mezclas de los mismos.

La vida útil del baño de metalización no electrolítica para depositar la capa de siembra de cobre mejora dirigiendo oxígeno gaseoso a través del electrolito antes de la etapa (ii) y/o entre las etapas de metalización (ii) durante la producción.

Preferiblemente, el oxígeno gaseoso se dirige a través del electrolito antes de la etapa (ii) y/o entre las etapas de metalización (ii) durante la producción, y/o un gas inerte se dirige a través del baño de metalización no electrolítica durante la etapa (ii).

- 5 La capa de siembra de cobre depositada en la etapa (ii) tiene una distribución homogénea del espesor incluso a un espesor de por ejemplo 10 nm o incluso menor. Por tanto, la capa de barrera está completamente cubierta por la capa de siembra de cobre incluso aunque la capa de siembra de cobre solo tenga un espesor de por ejemplo 10 nm o incluso menor.

- 10 Además, la superficie exterior de la capa de siembra de cobre es lisa como se desea. La lisura, expresada en valores S_Q y obtenida para metalización de cobre no electrolítica a 35°C durante 22 min con ácido glioxílico como el agente reductor, preferiblemente varía de 0,1 a 4 nm, más preferiblemente de 0,2 a 3,9 nm y lo más preferiblemente de 0,5 a 3,8 nm.

La lisura, expresada en valores S_Q obtenidos para metalización de cobre no electrolítica a 35°C durante 22 min con formaldehído como el agente reductor, preferiblemente varía de 0,1 a 30 nm, más preferiblemente de 1 a 28 nm y lo más preferiblemente de 5 a 26 nm.

- 15 El "valor S_Q " se define en la presente memoria como la altura de la media cuadrática de la superficie.

Dicho valor S_Q puede obtenerse explorando la superficie exterior de la capa de siembra de cobre con un microscopio de fuerza atómica de barrido. Tales métodos y su aplicación para determinar la lisura de la superficie de un metal y el valor S_Q se conocen en la técnica.

- 20 La lisura de las capas de siembra de cobre obtenidas a partir de un baño de cobreado no electrolítico que comprende formaldehído como el agente reductor es menos buena que si se compara con los baños de cobreado no electrolítica que comprenden ácido glioxílico como el agente reductor. El efecto técnico de la al menos una fuente para iones hidróxido seleccionado del grupo que consiste en RbOH, CsOH y mezclas de los mismos se observó también con formaldehído como el agente reductor.

El sustrato es entonces adecuado para depositar un metal sobre la capa de siembra de cobre por galvanoplastia.

- 25 El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera también es adecuado para rellenar completamente con cobre estructuras rebajadas, tales como estructuras de damasquinado doble, en lugar de solo proporcionar una capa de siembra para galvanoplastia sucesiva de un metal tal como cobre sobre la misma. A partir de esta realización de la presente invención se obtiene una estructura rebajada rellena con un depósito de cobre.

- 30 El metal que se deposita por galvanoplastia sobre la capa de siembra de cobre, en principio, puede ser cualquier metal o aleación metálica que pueda depositarse electrolíticamente sobre una capa de siembra de cobre. Más preferiblemente, el metal que se deposita por galvanoplastia sobre la capa de siembra de cobre es cobre. Se conocen en la técnica las composiciones de baño y las condiciones de metalización adecuadas para depositar un metal tal como cobre o una aleación metálica sobre la capa de siembra de cobre.

35 Ejemplos

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

Procedimientos generales

Materiales de sustrato:

- 40 El material de sustrato en el caso de los Ejemplos 1 a 2, 4 a 6, 8 y 9 era silicio en forma de obleas que tenían una capa de barrera de rutenio fijada a la superficie de la oblea sobre la cual se depositó cobre por metalización no electrolítica después de la reducción de los óxidos superficiales y la activación con un catalizador de metal noble.

El material de sustrato en el caso de los Ejemplos 3 y 7 era silicio en forma de obleas que tenían una capa de barrera de cobalto fijada a la superficie de la oblea sobre la cual se depositó cobre por metalización no electrolítica sin reducción de los óxidos superficiales ni activación con un catalizador de metal noble.

- 45 *Reducción de los óxidos superficiales sobre rutenio como el material de la capa de barrera:*

El método de pretratamiento químico en húmedo consistía en sumergir el sustrato que comprendía una capa de barrera de rutenio en una solución que consistía en 2 g/l de dimetilamino borano como el agente reductor en dietilenglicol como el disolvente ($T = 65^\circ\text{C}$, $t = 2$ min).

Baños de cobreado no electrolítico:

Se usaron dos tipos diferentes de baño de cobreado no electrolítico. El primer tipo de baño de cobreado comprendía ácido glioxílico como el agente reductor y una alcanolamina como agente complejante. El segundo tipo de baño de cobreado comprendía formaldehído como el agente reductor y tartrato como agente complejante.

- 5 Se añadieron diferentes fuentes de iones hidróxido a lo largo de los ejemplos para obtener un valor de pH de 13 en los baños de cobreado de ambos tipos.

Los baños de metalización, durante la deposición del cobre, se mantuvieron a 35°C y el tiempo de metalización fue de 22 min.

Investigación de la lisura superficial de las capas de siembra de cobre:

- 10 La lisura de la superficie exterior de las capas de siembra de cobre se determinó con un microscopio de fuerza atómica de barrido (Digital Instruments, NanoScope equipado con una PointProbe® de Nanosensors con un radio de punta de menos de 7 nm), tamaño de barrido: 1 x 1 µm (baños de metalización basados en ácido glioxílico) y 5 x 5 µm (baños de metalización basados de formaldehído), barrido en modo golpeteo.

- 15 Los valores S_Q se obtuvieron mediante estas mediciones y se proporcionan con el ejemplo respectivo a continuación.

Ejemplo 1 (comparativo)

Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era NaOH y el agente reductor era ácido glioxílico.

- 20 En la Fig. 1 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

El valor de S_Q obtenido era de 11,71 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrado en la Fig. 2.

Ejemplo 2 (comparativo)

- 25 Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era NaOH y el agente reductor era formaldehído.

En la Fig. 3 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

- 30 El valor de S_Q obtenido era de 31,4 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrado en la Fig. 4.

Ejemplo 3 (comparativo)

Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de cobalto después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era NaOH y el agente reductor era ácido glioxílico.

- 35 En la Fig. 5 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

Ejemplo 4 (comparativo)

Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era KOH y el agente reductor era ácido glioxílico.

- 40 En la Fig. 6 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

- 45 El valor de S_Q obtenido era de 33,5 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrada en la Fig. 7.

Ejemplo 5 (invención)

Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era CsOH y el agente reductor era ácido glioxílico.

- 5 En la Fig. 8 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

El valor de S_Q obtenido era de 3,67 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrada en la Fig. 9.

Ejemplo 6 (invención)

- 10 Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era CsOH y el agente reductor era formaldehído.

En la Fig. 10 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

- 15 El valor S_Q obtenido era de 24,0 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrada en la Fig. 11.

Ejemplo 7 (invención)

Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una barrera de cobalto. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era CsOH y el agente reductor era ácido glioxílico.

- 20 En la Fig. 12 se muestra una micrografía electrónica de barrido de la superficie exterior de la capa de siembra de cobre.

Ejemplo 8 (comparativo)

- 25 Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era hidróxido de tetrametilamonio y el agente reductor era ácido glioxílico (ejemplo según el documento US 2004/0152303 A1).

El valor S_Q obtenido era de 9,3 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrada en la Fig. 13.

Ejemplo 9 (comparativo)

- 30 Se depositó cobre sobre una oblea de silicio que comprendía una capa de barrera de rutenio después de la reducción de los óxidos superficiales. La única fuente de iones hidróxido en el baño de cobreado era hidróxido de tetrametilamonio y el agente reductor era ácido glioxílico.

El valor S_Q obtenido era de 20,7 nm a partir de la exploración del microscopio de fuerza atómica de barrido mostrada en la Fig. 14.

REIVINDICACIONES

1. Un método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera que comprende, en este orden, las etapas de
 - (i) proporcionar un sustrato que comprende, al menos sobre una parte de la superficie exterior, una capa de barrera,
 - (ii) poner en contacto dicho sustrato con un baño acuoso de cobreado no electrolítico que comprende
 - a. una fuente de agua soluble para iones Cu(II),
 - b. un agente reductor para iones Cu(II),
 - c. al menos un agente complejante para iones Cu(II) y
 - d. al menos una fuente para iones hidróxido seleccionada del grupo que consiste en RbOH, CsOH y mezclas de los mismos.
2. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según la reivindicación 1 en donde el material de sustrato se selecciona del grupo que consiste en silicio, un material dieléctrico de baja κ sobre un sustrato de silicio y vidrio.
3. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la capa de barrera se selecciona del grupo que consiste en cobalto, níquel, rutenio, volframio, tántalo, titanio, iridio, rodio y aleaciones de los mencionados anteriormente.
4. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) está sustancialmente exento de iones Na^+ y K^+ .
5. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente reductor en el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en formaldehído, ácido glioxílico, glucosa, sacarosa, celulosa, sorbitol, manitol, gluconolactona, hipofosfito, boranos, hidrazina, ácido fórmico, ácido ascórbico y mezclas de los mismos.
6. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde el agente reductor en el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) es ácido glioxílico.
7. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el agente complejante para iones Cu(II) en el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en ácidos carboxílicos, ácidos hidroxicarboxílicos, ácidos aminocarboxílicos, alcanolaminas, polioles y mezclas de los mismos.
8. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) comprende, además, un agente humectante seleccionado del grupo que comprende agentes humectantes catiónicos, agentes humectantes aniónicos, agentes humectantes no iónicos, agentes humectantes anfóteros y mezclas de los mismos.
9. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) comprende, además, un agente humectante seleccionado del grupo que consiste en polietilenglicol, propilenglicol, copolímeros de polietilenglicol-polipropilenglicol, alcoxilados de alcohol tales como etoxilados de alcohol secundario ramificados y fenol o naftol etoxilados, ácido graso alcoxilado tal como ácidos grasos etoxilados y mezclas de los mismos.
10. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según la reivindicación 8, en donde la concentración del agente humectante en el baño de cobreado no electrolítico utilizado en la etapa (ii) varía de 0,1 a 100 g/l.
11. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde la capa de barrera es rutenio y el medio para reducir los óxidos superficiales antes de la etapa (ii) se selecciona del grupo que consiste en tratamiento con un plasma de N_2/H_2 y tratamiento con un agente reductor proporcionado en un disolvente.
12. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según la reivindicación 11 en donde el agente reductor proporcionado en un disolvente se selecciona del grupo que consiste en generación *in situ* de hidrógeno naciente por aplicación de una tensión eléctrica catódica al disolvente, ácido

glioxílico, formaldehído, hipofosfito, hidrazina, dimetilamino borano, trimetilamino borano, N-metilmorfolino borano y borohidruro sódico.

5 13. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según las reivindicaciones 11 y 12 en donde el disolvente se selecciona del grupo que consiste en agua, alcoholes, glicol éteres y mezclas de los mismos.

14. El método para proporcionar una capa de siembra de cobre encima de una capa de barrera según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en donde se dirige oxígeno gaseoso a través del electrolito antes del cobreado y se dirige un gas inerte a través del baño de metalización no electrolítica durante la etapa (ii).

15. Un baño acuoso de cobreado no electrolítico, que comprende

- 10 a. una fuente para iones Cu(II),
 b. ácido glioxílico como el agente reductor para los iones Cu(II),
 c. al menos un agente complejante para iones Cu(II) y
 d. al menos una fuente para iones hidróxido seleccionada del grupo que consiste en RbOH, CsOH y mezclas de los mismos.

15 en donde dicho baño de cobreado no electrolítico normalmente está exento de Na⁺, K⁺ e iones tetraalquilamonio.

Fig. 1

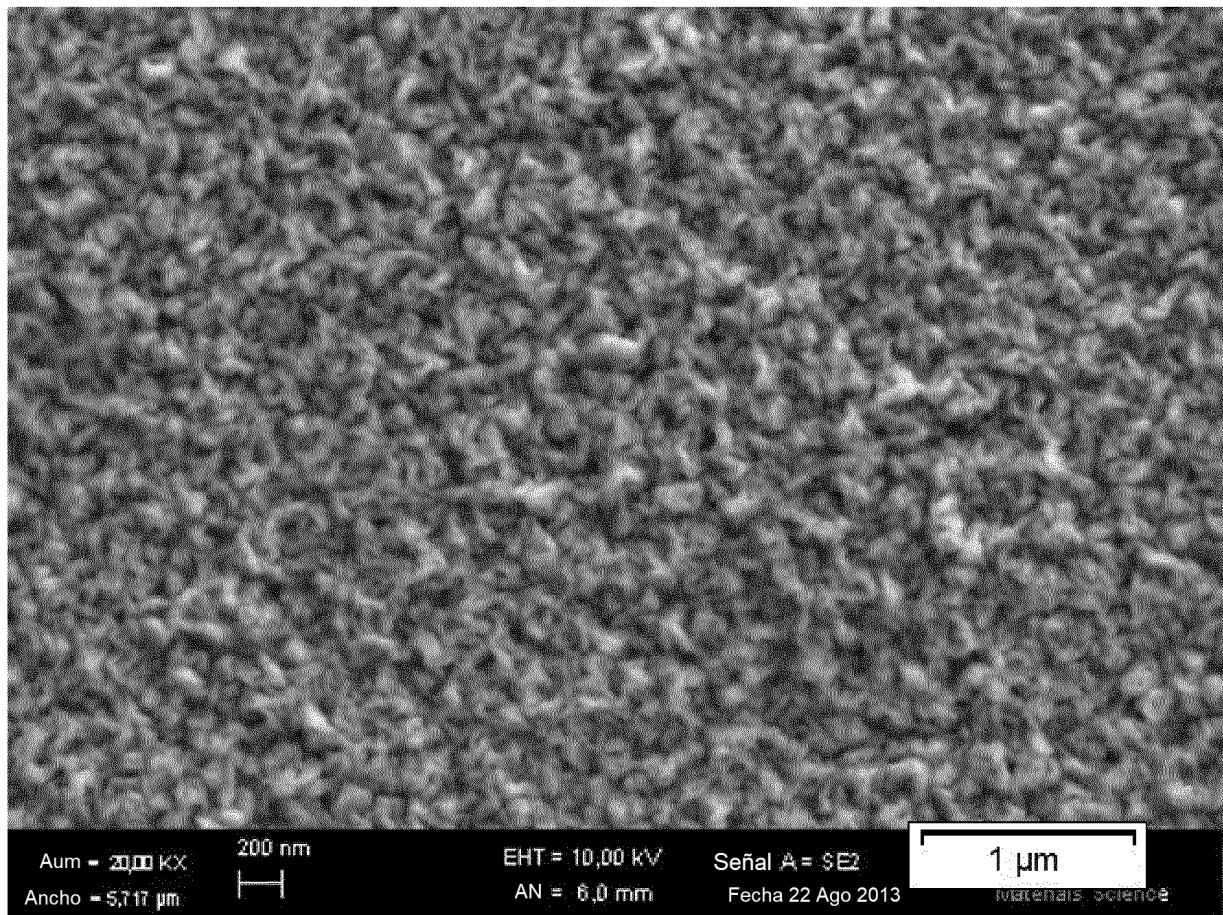


Fig. 2

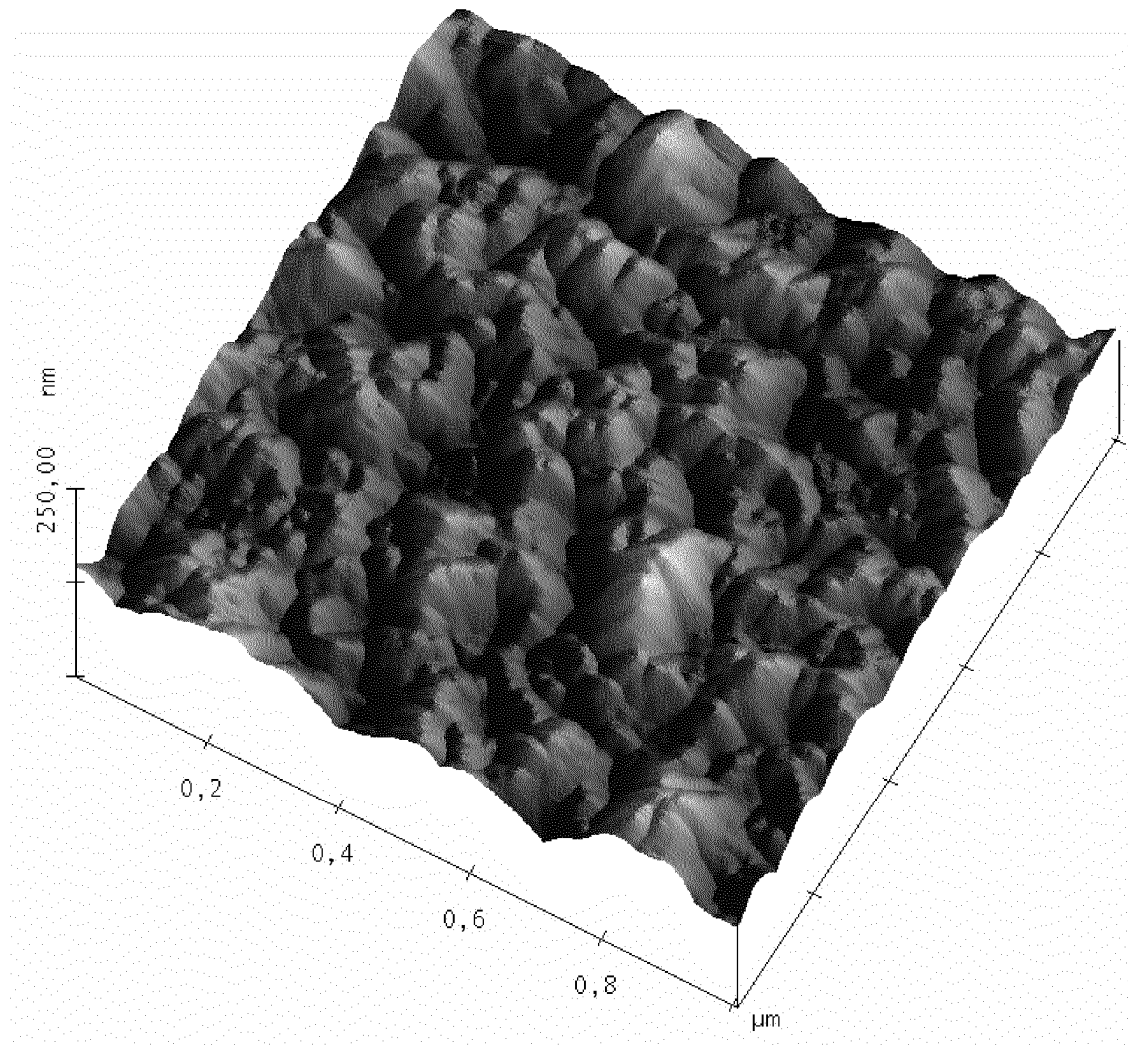


Fig. 3

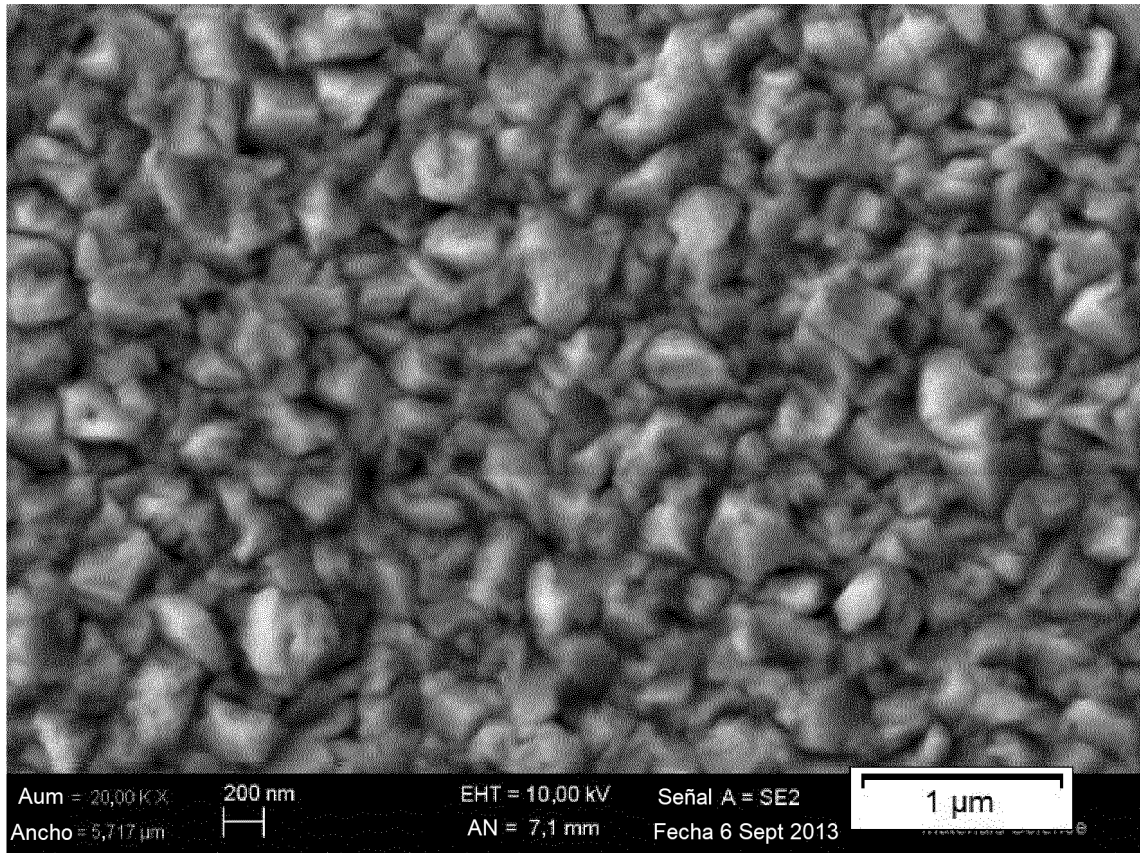


Fig. 4

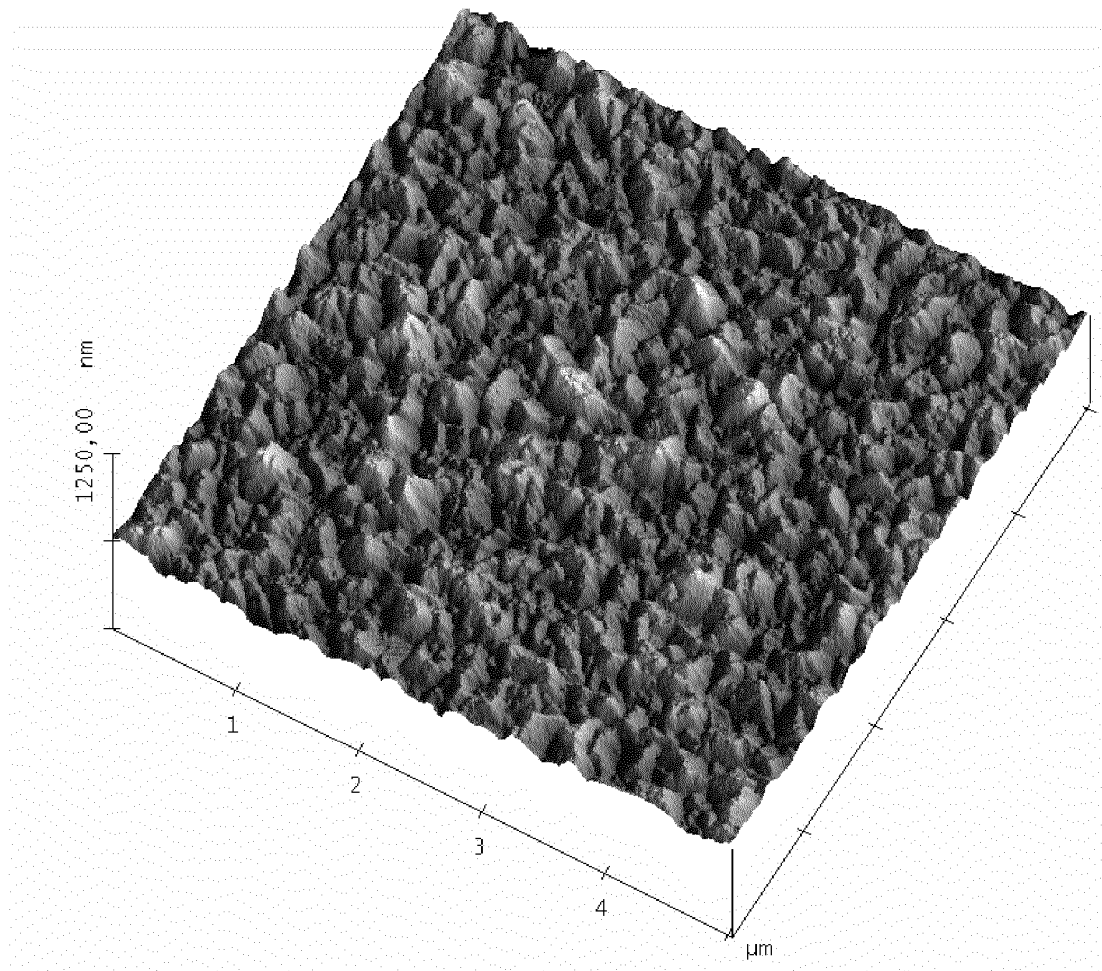


Fig. 5

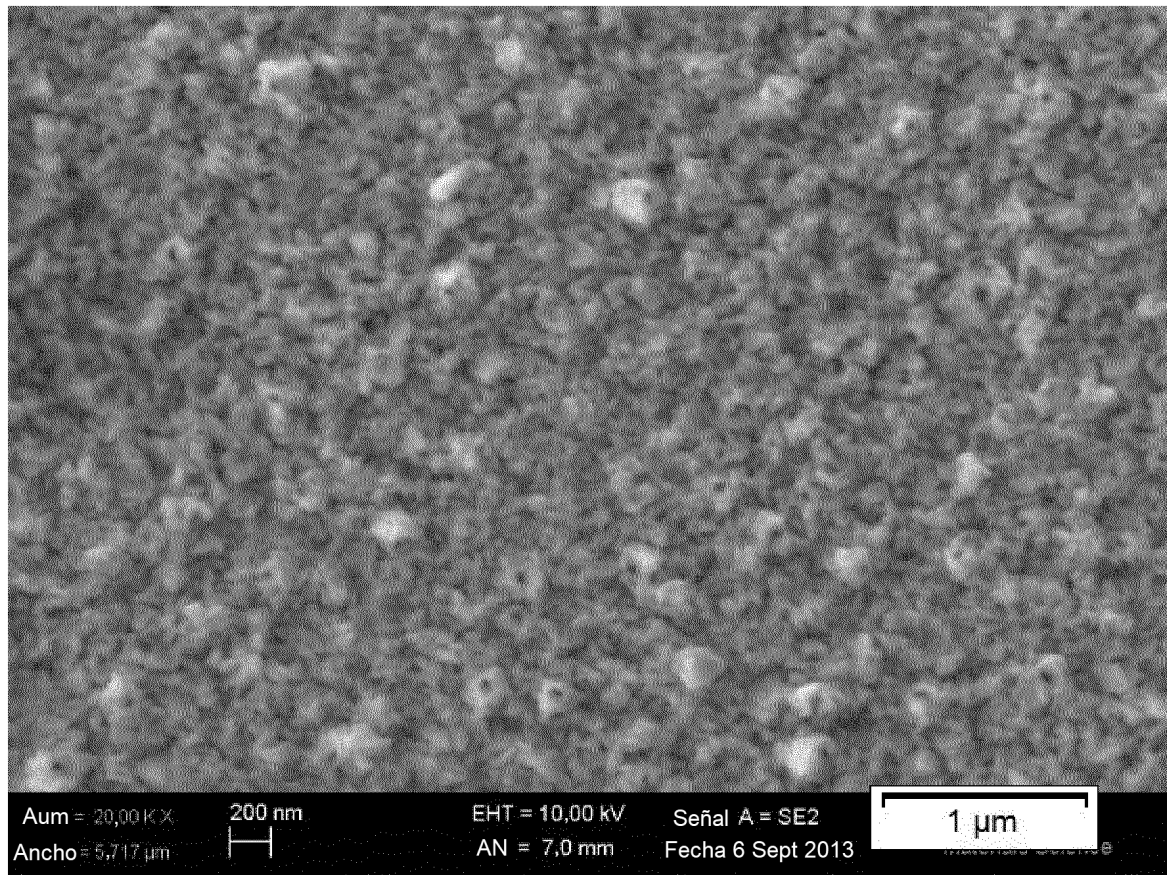


Fig. 6

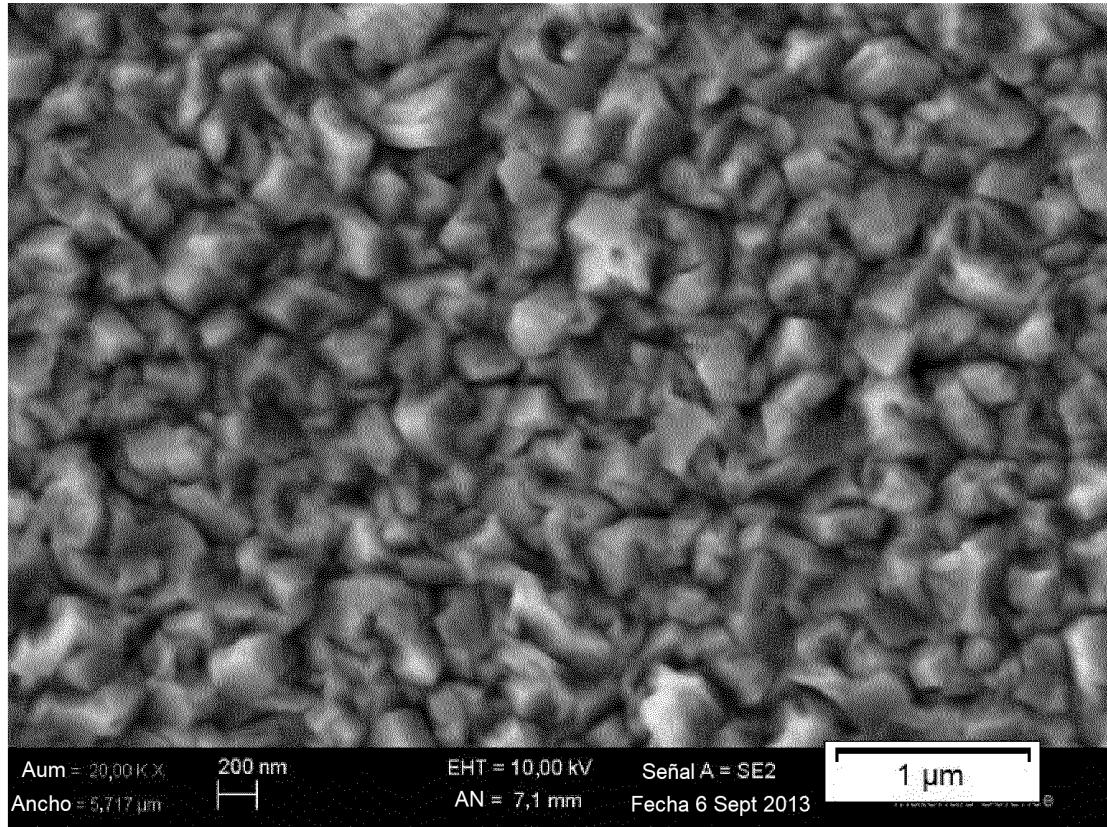


Fig. 7

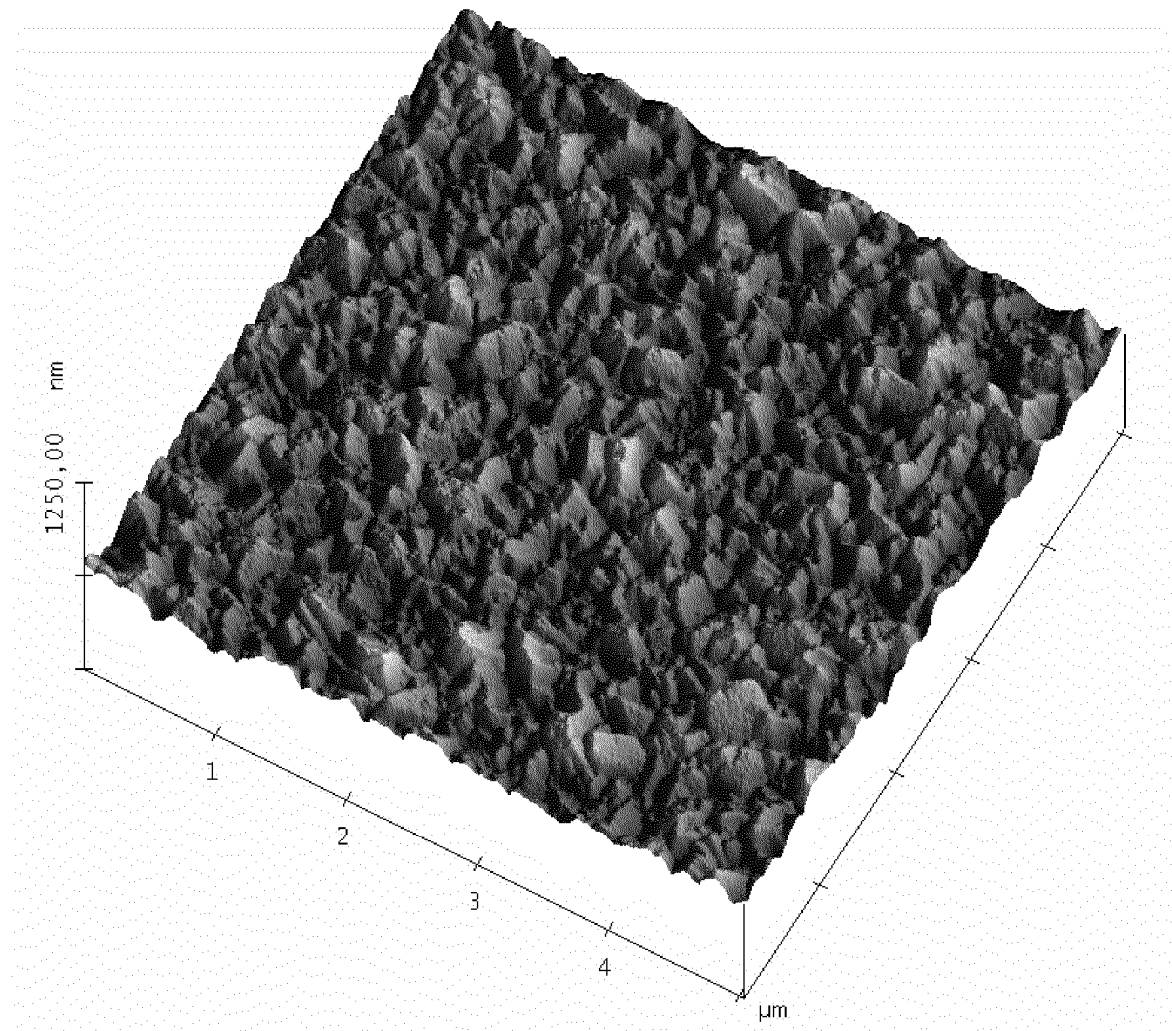


Fig. 8

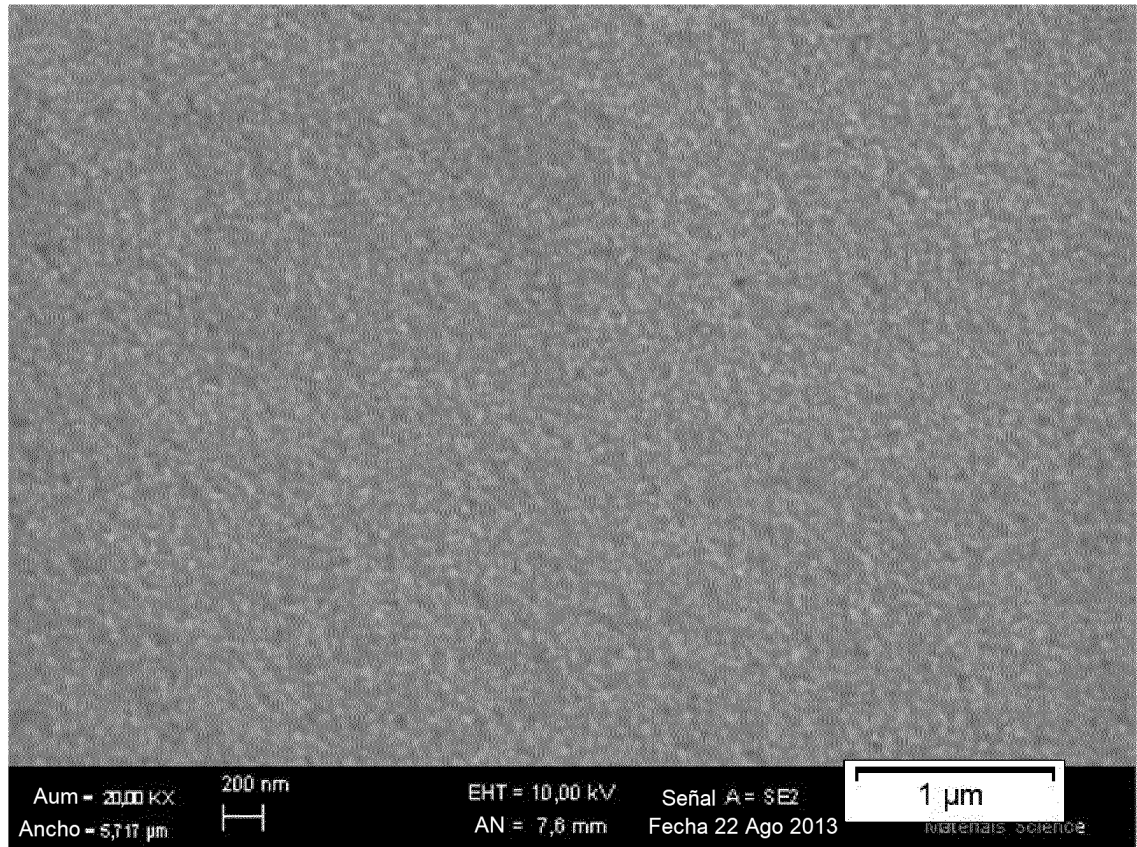


Fig. 9

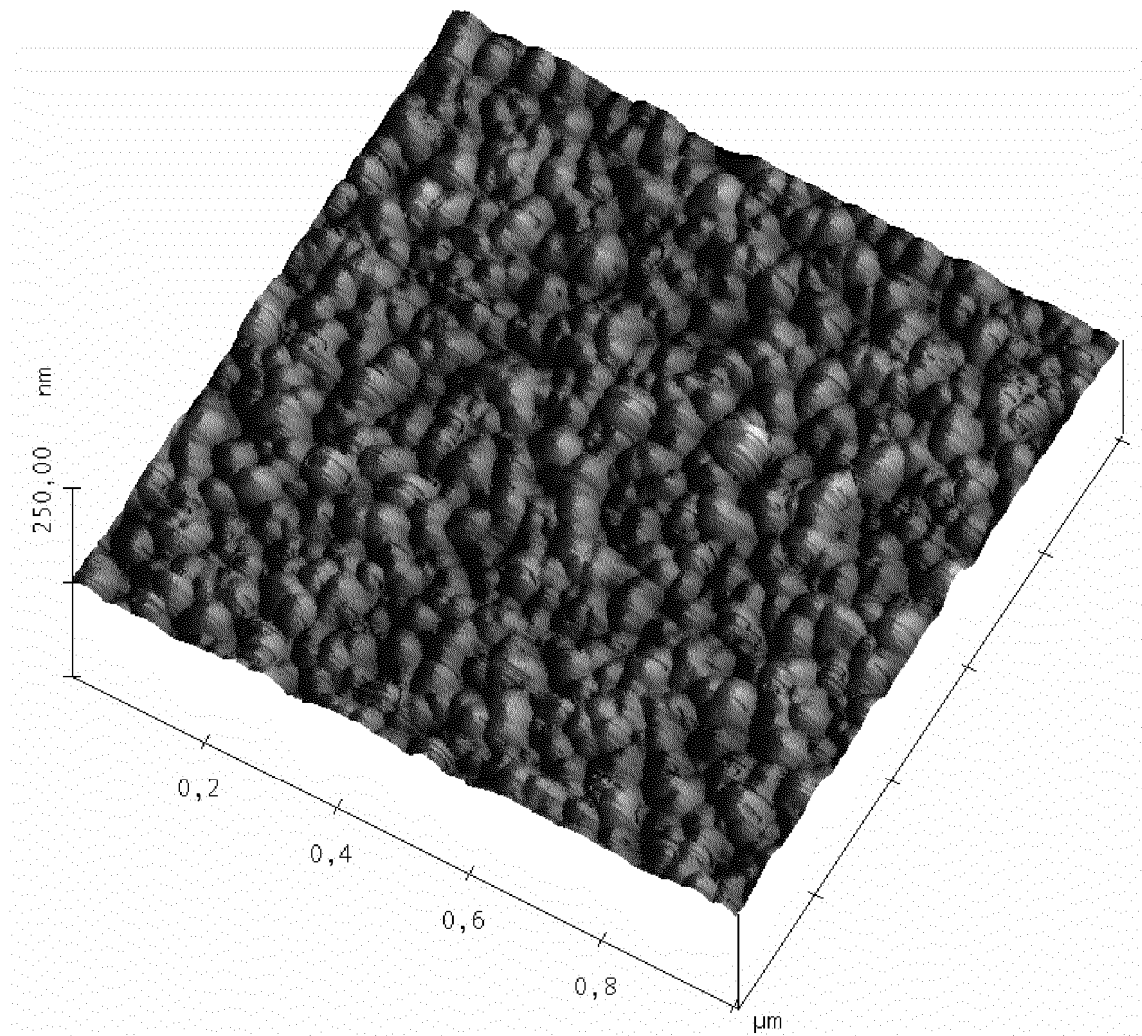


Fig. 10

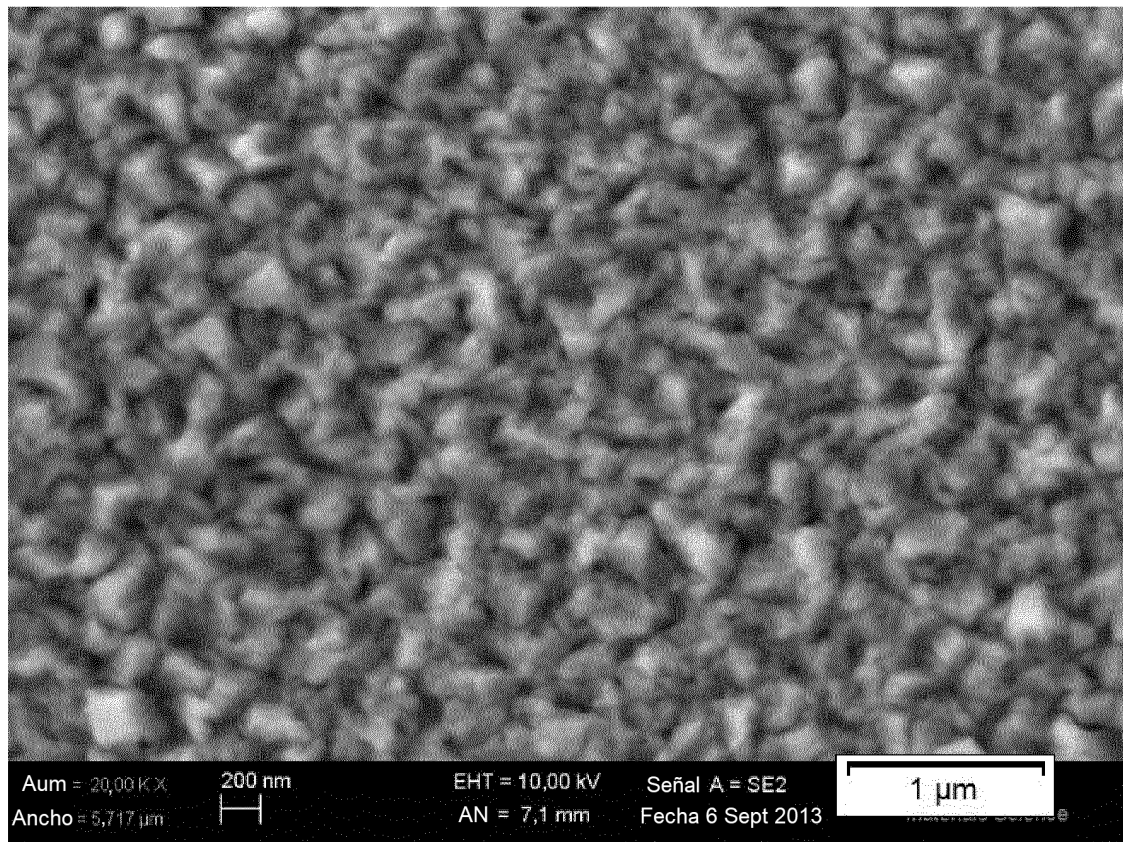


Fig. 11

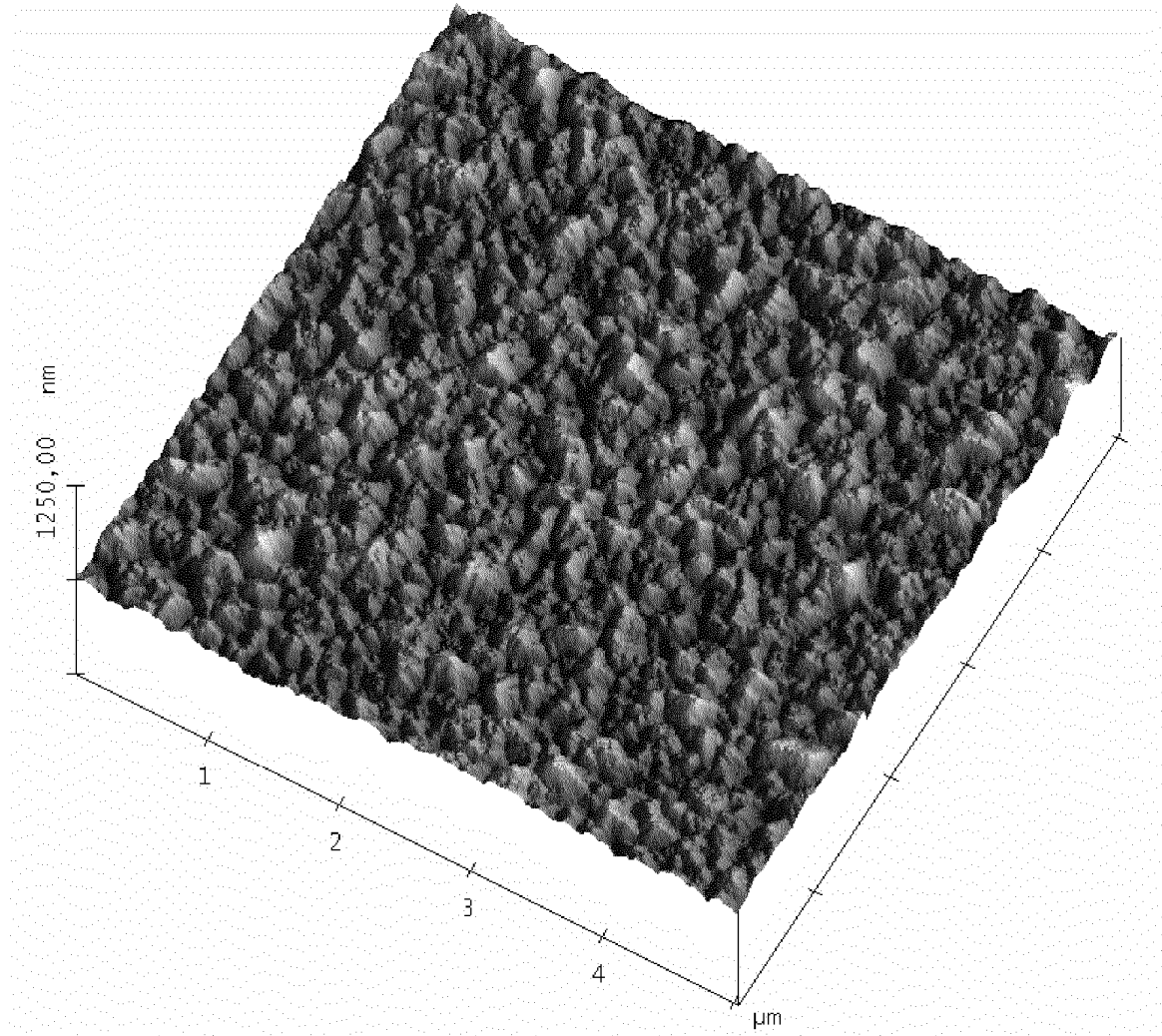


Fig. 12

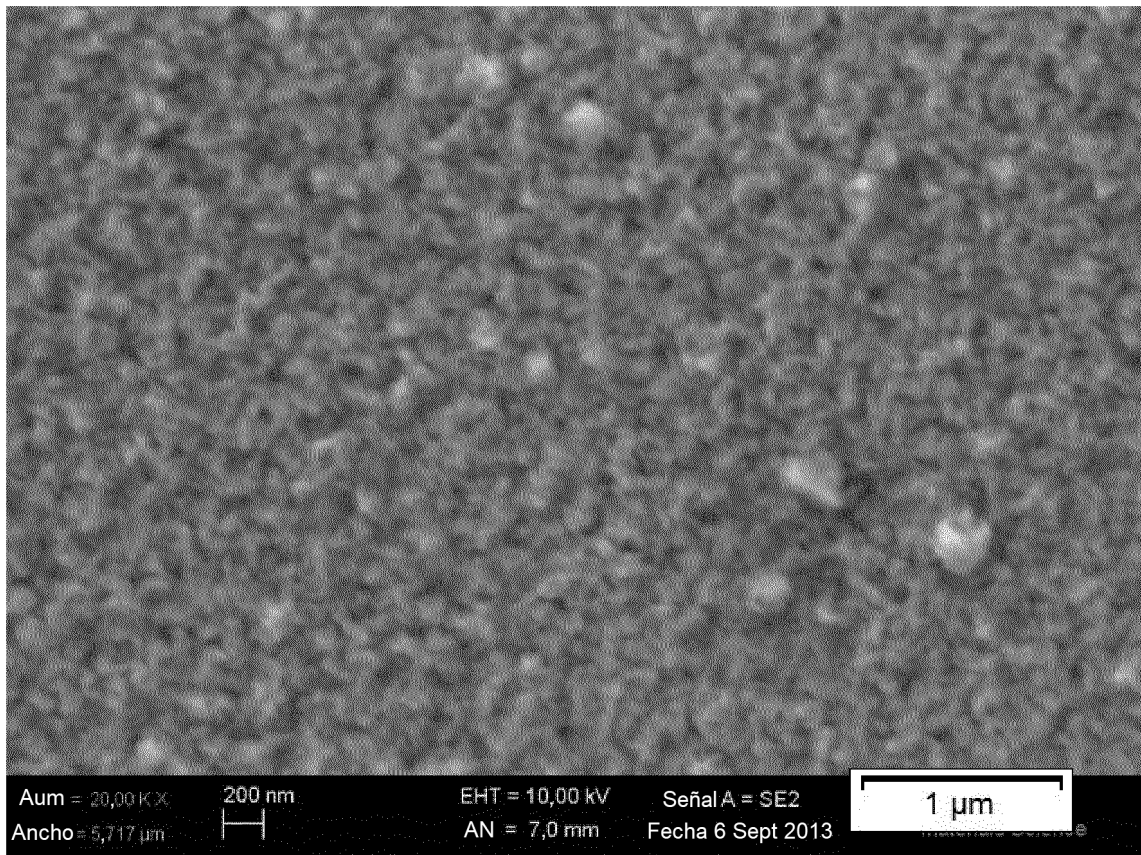


Fig. 13

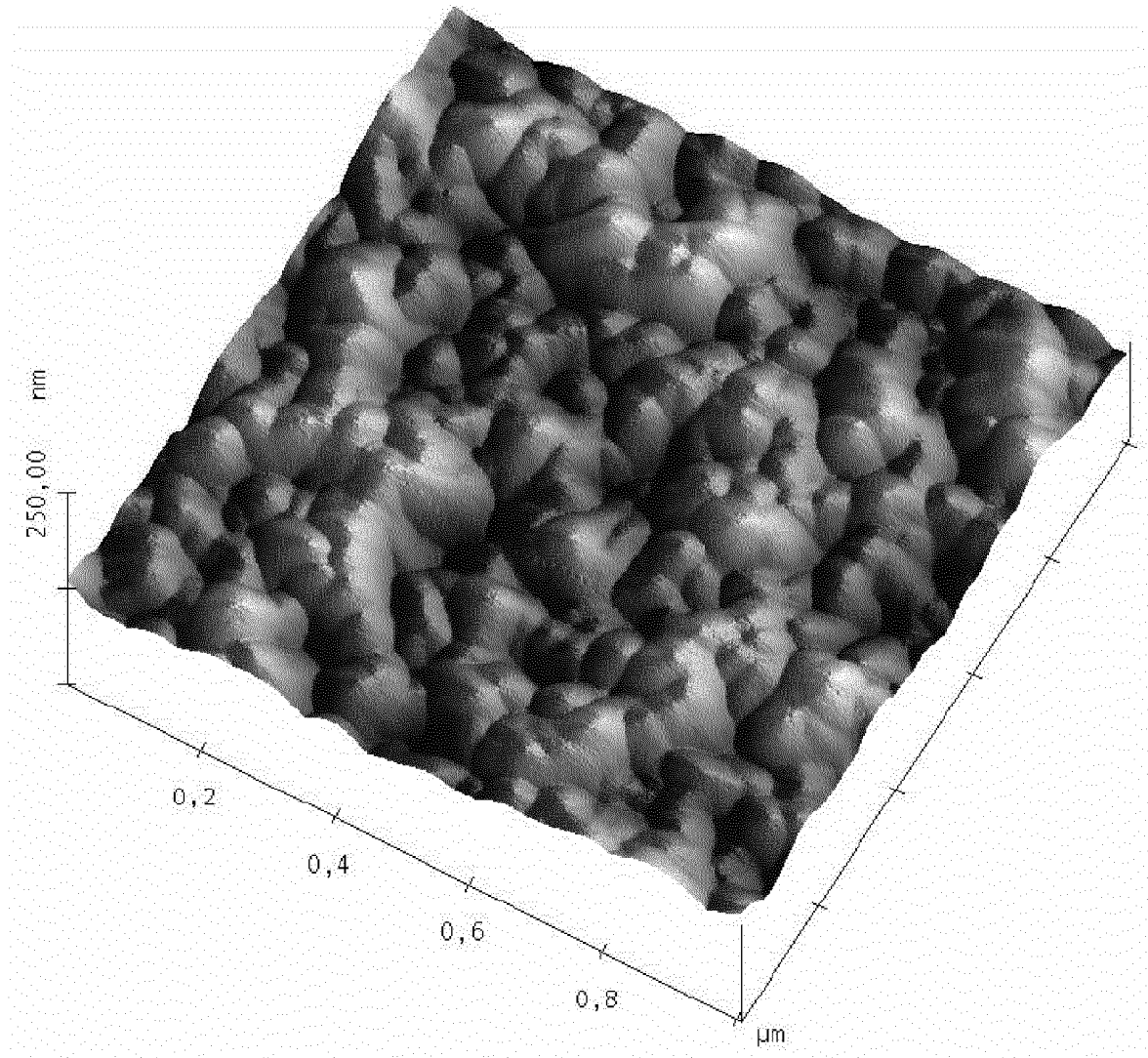


Fig. 14

