

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 733 771**

51 Int. Cl.:

**C25D 3/38** (2006.01)

**C25D 21/12** (2006.01)

**G01N 27/42** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2017 PCT/EP2017/061858**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.11.2017 WO17198722**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2017 E 17723144 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3417096**

54 Título: **Método para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre y proceso controlado para el recubrimiento**

30 Prioridad:

**19.05.2016 EP 16170304**

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

**02.12.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MUGLALI, MUTLU-ISKENDER;  
VOSS, TORSTEN y  
KIRBS, ANDREAS**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 733 771 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 monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre y proceso controlado para el recubrimiento

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a la monitorización de los abrillantadores presentes en los baños de recubrimiento ácidos de cobre o de una aleación de cobre.

En particular, la presente invención se refiere a un método para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre durante un proceso de recubrimiento de cobre o de una aleación de cobre, al uso de dicho método para controlar un proceso de recubrimiento, a un proceso controlado para depositar electrolíticamente el cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato, utilizando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención, y al uso de un compuesto redox activo o más, para monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre.

**Antecedentes de la invención**

15 En los procesos de depósito de cobre, las propiedades del depósito y del baño generalmente se controlan y regulan por medio de los aditivos presentes en el baño de recubrimiento, incluidos los abrillantadores, los niveladores (a veces también llamados refuerzos) y los portadores (a veces también llamados supresores) (los términos “depósito” y “recubrimiento” se usan indistintamente en todo el documento).

Los abrillantadores —también denominados a menudo aditivos o aceleradores anti-supresores— son necesarios para contrarrestar el efecto supresor de los aditivos supresores, que son comunes en tales baños de recubrimiento. Un abrillantador prominente en los baños de recubrimiento de cobre o de una aleación de cobre ácido es el bis-(sulfopropilo sódico)-disulfuro [disulfopropil disulfuro] (SPS). Por lo general, la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño durante el proceso de depósito es muy baja. Sin embargo, tales abrillantadores, entre otros aditivos, influyen drásticamente en la calidad del depósito de cobre. Como resultado, para mantener una cantidad óptima, debe controlarse cuidadosamente la cantidad total de abrillantadores en un baño de recubrimiento respectivo durante el proceso de depósito. Esto constituye todo un desafío porque la cantidad total suele variar en forma continua, por los siguientes motivos:

(i) la incorporación de dichos abrillantadores en el depósito metálico;

(ii) la degradación de estos abrillantadores en productos de degradación y

30 (iii) la formación y acumulación de complejos intermedios, electroquímicamente activos, de corta vida útil, que se encuentran en los baños envejecidos electroquímicamente y que se unen a dichos abrillantadores y los incorporan.

Además, la cantidad total de tales abrillantadores en un baño de recubrimiento suele ser muy baja (intervalo de 1 a 100 ppm) y, por lo tanto, no es accesible para cada herramienta analítica.

En la técnica, se describen métodos para monitorizar la cantidad total de abrillantadores y/o productos de degradación que se encuentran en un baño de recubrimiento respectivo.

El documento de patente estadounidense US 2005/0247577 A1 describe un método para medir la concentración de un producto de descomposición de un aditivo en un baño de recubrimiento para el depósito electrolítico de un metal. El producto de degradación es el ácido 3-mercaptopropilsulfónico (MPS). El método preferido para la monitorización es la voltamperometría de redisolución cíclica (CVS, *cyclic voltametric stripping*).

40 Choe et al. en “High Accuracy Concentration Analysis of Accelerator Components in Acidic Cu Superfilling Bath,” *Journal of The Electrochemical Society*, 163 (2) D33-D39 (2016), describen un método modificado de la voltamperometría de redisolución cíclica (CVS) para medir las concentraciones del bis-(sulfopropilo sódico)-disulfuro (SPS) y del 3-mercapto-1-propano sulfonato (MPS) en soluciones de recubrimiento de Cu.

El documento de patente europea EP 0 402 896 A2 se refiere a un método para estabilizar un aditivo orgánico en una solución de galvanoplastia ácida de cobre.

El documento de patente estadounidense US 6.129.830 A se refiere a un proceso para depositar electrolíticamente capas de cobre en un corto tiempo de preparación, en especial, en la fabricación de placas de circuito impreso.

El documento de patente estadounidense US 6.508.924 B1 describe un método para determinar la cantidad de productos de degradación de aditivos en un baño de galvanoplastia.

50 De acuerdo con nuestras propias experiencias, los métodos conocidos en la técnica a menudo tienen la desventaja de que no pueden utilizarse para monitorizar los abrillantadores directamente, o suelen requerir numerosas etapas

5 para hacerlo. En consecuencia, es muy común que su implementación demande mucho tiempo. También se ha observado con frecuencia que, en particular, los productos de degradación y los productos intermedios de cualquier tipo, presentes en un baño de recubrimiento (es decir, en un baño envejecido electroquímicamente), afectan a las diversas herramientas analíticas comunes de un modo negativo, mostrando efectos perjudiciales, por lo que no es posible obtener resultados confiables. (Para ver más detalles sobre los efectos perjudiciales, consulte el siguiente texto).

**Objetivo de la presente invención**

10 Por lo tanto, un primer objetivo de la presente invención consiste en proporcionar un método para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre durante un proceso de recubrimiento de cobre o de una aleación de cobre ácido que

- sea fácil de manejar;
- arroje resultados con mucha rapidez, de manera que el proceso de recubrimiento pueda monitorizarse constantemente;
- 15 - brinde resultados confiables, al minimizar los efectos perjudiciales que derivan de la interferencia de los productos de degradación y complejos intermedios de corta duración, con las herramientas analíticas comunes.

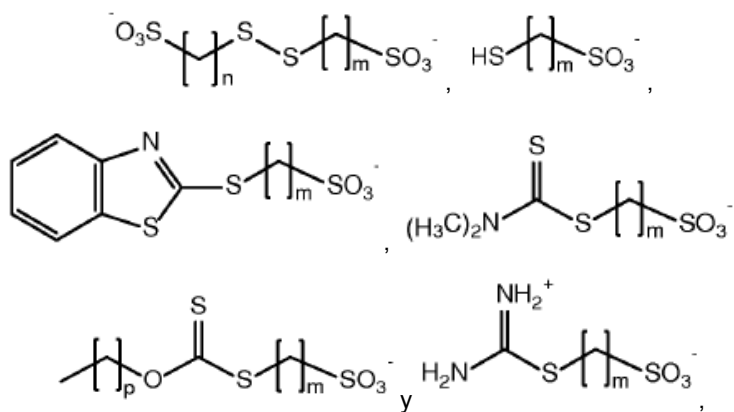
Un segundo objetivo residió en proporcionar un proceso mejor controlado, o más controlado, para el depósito de cobre o de una aleación de cobre.

**Compendio de la invención**

20 El primer objetivo de la presente invención se resuelve mediante un método para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, durante un proceso de recubrimiento de cobre o de una aleación de cobre, en donde el método comprende las siguientes etapas:

(a) proporcionar una muestra del baño de recubrimiento de dicho baño de recubrimiento, en donde el baño de recubrimiento comprende lo siguiente:

25 (a-1) un abrillantador o más, seleccionado del grupo que consiste en



en donde:

30 n y m son independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 y  
 p es independientemente 0, 1 o 2,

(a-2) iones de cobre

(a-3) iones de cloruro,

(b) añadir a la muestra del baño de recubrimiento

35 (b-1) un compuesto redox activo o más, que no sea un compuesto de (a-2), en donde dicho compuesto redox activo

- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V y

- se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular,

de modo tal que una muestra de medición resulte,

5 (c) en una unidad de medición que comprenda un electrodo de trabajo, en donde el electrodo de trabajo que se pone en contacto con la muestra de medición

mida una respuesta voltamétrica o cronoamperométrica del electrodo de trabajo, polarizando el electrodo de tal manera que se obtengan datos de la corriente electroquímica,

(d) procesar opcionalmente los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c), para obtener los datos procesados de la corriente electroquímica,

10 (e) comparar los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c) o los datos procesados de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (d) con los datos de la corriente electroquímica de referencia o los datos procesados de la corriente electroquímica de referencia.

Además (como se aborda en el segundo objetivo), el depósito de cobre o de la aleación de cobre se puede controlar mejor por medio de un proceso controlado para depositar de manera electrolítica el cobre/la aleación de cobre sobre un sustrato; el proceso controlado comprende las siguientes etapas:

15 (A) proporcionar el sustrato y un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en el que el baño de recubrimiento comprende lo siguiente

iones de cobre,

iones de cloruro y

20 un abrillantador o más, según se define en el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (tal como se lo ha definido con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto),

(B) poner en contacto el sustrato con el baño de recubrimiento y aplicar una corriente tal que el cobre/la aleación de cobre se deposite electrolíticamente sobre el sustrato,

25 (C) mientras se realiza el depósito, monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento, utilizando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha definido antes o como se lo definirá más adelante, preferiblemente el que se ha definido como preferido),

(D) controlar el proceso de depósito electrolítico del cobre/de la aleación de cobre, en función del resultado obtenido en la etapa (C).

### Descripción de las figuras

30 La figura 1 muestra un diagrama, en el cual, en el eje y se representa una cantidad relativa del abrillantador SPS (el 100 % corresponde a la cantidad total deseada en un baño de recubrimiento respectivo). En el eje x, se muestran los resultados analíticos para una serie de muestras (se brindan más detalles en el texto presentado a continuación y en la sección "Ejemplos").

35 En la figura 2, se representan esquemáticamente el método de monitorización de acuerdo con la presente invención y el proceso controlado de acuerdo con la presente invención.

### Descripción detallada de la invención

40 En nuestros propios experimentos, se ha demostrado que agregar a la muestra del baño de recubrimiento un compuesto redox activo, como se ha definido antes o como se lo definirá más adelante, (preferiblemente el que se ha definido como preferido) resuelve de manera sorprendente los objetivos de la presente invención (véanse también los ejemplos explicados más adelante y la figura 1).

45 En todo este documento, el término "independientemente" se usa en combinación con variables tales como "n y m son, independientemente, 1, 2, 3, 4 o 5". Esto significa que: (i) la variable "n" es independiente de la variable "m" en un abrillantador definido por "m" y "n", y (ii) en una mezcla de dos abrillantadores, por ejemplo, la variable "m" en el primer abrillantador es independiente de la variable "m" en el segundo abrillantador. Como resultado, el término significa que diferentes variables (por ejemplo, "n" y "m") son independientes una de la otra en el mismo compuesto y que las variables idénticas son independientes una de la otra entre los diferentes compuestos (por ejemplo, "n" en un primer abrillantador y "n" en un segundo abrillantador).

Si se usa la frase "baño de recubrimiento de cobre" o "baño de recubrimiento" (o una respectiva expresión), dichas frases también incluyen aleaciones de cobre.

En todo este documento, el término “ppm” se basa en el peso, si no se indica lo contrario.

La expresión “durante un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre” incluye el punto de inicio del proceso de recubrimiento (es decir, el proceso de recubrimiento significa depositar cobre o una aleación de cobre sobre un sustrato) y cualquier momento posterior al inicio del proceso de recubrimiento.

- 5 El baño de recubrimiento de cobre contiene iones de cobre, preferiblemente en una concentración variable en el intervalo de 0,005 mol/l a 2 mol/l, preferiblemente, en el intervalo de 0,01 mol/l a 0,35 mol/l o de 0,36 mol/l a 1,5 mol/l, basado en el volumen total del baño de recubrimiento. La concentración de iones de cobre en la muestra de medición se ubica con preferencia, en el intervalo de 0,8 a 1,2 mol/l, con mayor preferencia la concentración de iones de cobre en la muestra del baño de recubrimiento y en la muestra de medición se ubica, independientemente, en el intervalo de 0,8 a 1,2 mol/l.

En el método de acuerdo con la presente invención, la muestra del baño de recubrimiento comprende iones de cloruro. Se prefiere un método de monitorización en el que la muestra del baño de recubrimiento comprenda iones de cloruro, en una cantidad total de 130 ppm o menos, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento.

- 15 La frase “adición a la muestra del baño de recubrimiento” denota una acción activa de agregar el compuesto redox activo, como se lo define en la etapa (b), a la muestra del baño de recubrimiento. Con preferencia, se aplica una mezcla subsiguiente/simultánea (por ejemplo, agitación) de la muestra del baño de recubrimiento para disolver el compuesto añadido, al menos parcialmente. Por lo tanto, se prefiere añadir e incorporar por mezcla a la muestra del baño de recubrimiento, en donde la mezcla con preferencia, es una agitación. Con preferencia, el compuesto redox activo añadido se disuelve completamente en la muestra de medición después de añadir, con preferencia, después de añadir y mezclar. La palabra “añadir” en la etapa (b) denota, además, que la cantidad total de los compuestos redox activos (como se definen en y para la etapa (b) en todo este documento) en la muestra del baño de recubrimiento (que se convierte en la muestra de medición) se incrementa después de la adición, en comparación con la cantidad total de dichos compuestos en la muestra del baño de recubrimiento antes de la adición. Con preferencia, la cantidad total se incrementa en un factor de al menos dos, con preferencia, en un factor de al menos 3, con mayor preferencia, en un factor de 5 o más.

- La expresión “compuesto redox activo” se refiere a un compuesto que puede participar en una reacción redox, ya sea por reducción u oxidación. En todo este documento, los compuestos redox activos utilizados en la etapa (b) no implican: iones de cobre de ningún tipo (componente (a-2)), los compuestos abrillantadores (componente (a-1)), como se definen en la etapa (a) y iones cloruro (componente (a-3)).

La frase “potencial estándar” se refiere a un potencial de electrodo estándar, basado en la reacción redox de referencia  $\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{H}_3\text{O}^+ + 2\text{e}^-$ , definida con 0,00 V a T = 298 K.

- En la etapa (a) se proporciona una muestra del baño de recubrimiento. Típicamente, la composición de la muestra del baño de recubrimiento es idéntica al baño de recubrimiento para el momento en el que se obtiene la muestra del baño de recubrimiento.

- En la etapa (b), la muestra del baño de recubrimiento se modifica mediante etapas adicionales. Las etapas adicionales incluyen, con preferencia, añadir un disolvente, una mezcla de disolventes o una composición de base, por ejemplo, para diluir la muestra del baño de recubrimiento. Una composición de base típica contiene agua como disolvente, iones de cobre, iones de cloruro, ácidos o bases (con preferencia, para ajustar y mantener un cierto pH), agentes formadores de complejos (por ejemplo, tartratos) y otros aditivos (por ejemplo, tensioactivos, niveladores y compuestos portadores) pero no hay abrillantadores (con preferencia ningún abrillantador, como se define en la etapa (a) del método de la presente invención) y, por lo tanto, es idéntica a un baño de recubrimiento recién preparado, con la excepción de que no contiene abrillantadores. Si la muestra del baño de recubrimiento se diluye, en comparación con el baño de recubrimiento, la dilución se tiene en cuenta, con preferencia, en la etapa (e) o etapa (f) del método de monitorización (para la etapa (f) véase el texto presentado a continuación). Además, antes o después de la medición llevada a cabo en la etapa (c), la propia composición base, con preferencia, se caracteriza electroquímicamente utilizando el método para monitorizar la presente invención.

- El compuesto redox activo añadido en la etapa (b) en algunos casos se agrega, con preferencia, como una sal sólida o un compuesto sólido (si el compuesto redox activo existe como tal), incluidas las suspensiones. En otros casos, se prefiere primero disolver total o parcialmente el compuesto redox activo en un disolvente acuoso, en una mezcla de disolventes o en una composición base (para la composición base, consulte el texto anterior), con el fin de obtener dichos compuestos en forma (al menos parcialmente) disuelta. Después, la muestra del baño de recubrimiento se mezcla con el compuesto redox activo en tal forma (al menos parcialmente) disuelta. Esto incluye que el disolvente, la mezcla de disolventes o la composición base se preparan primero (con preferencia incluyendo ya al componente (b-1)) y luego se le añade la muestra del baño de recubrimiento.

Si el compuesto redox activo es un gas, el gas, con preferencia, se purga directamente en la muestra del baño de recubrimiento y los resultados de la muestra de medición. Opcionalmente, la muestra del baño de recubrimiento

tratada se diluye además, como se ha descrito con anterioridad.

5 En un método preferido de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha definido con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), el compuesto redox activo (con preferencia  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ ) se disuelve en la muestra del baño de recubrimiento no diluido. Posteriormente, la muestra del baño de recubrimiento que incluye el compuesto redox activo se diluye mezclándola con una composición base (para la composición base, consulte el texto anterior). Como resultado, se obtiene una muestra de medición como se define en la etapa (b). Cualquier factor de dilución se considera en la etapa (e) y la etapa (f).

10 Con preferencia, el compuesto redox activo definido en la etapa (b) (o según se lo define como el predilecto) y añadido y mezclado con la muestra del baño de recubrimiento de acuerdo con la etapa (b) no está contenido en el baño de recubrimiento. Esto significa que el compuesto redox activo es, con preferencia, un compuesto adicional, que solo se aplica para la utilización del método de monitorización de acuerdo con la invención.

15 La etapa (b) del método de monitorización de acuerdo con la presente invención define la etapa de "añadir a la muestra del baño de recubrimiento". Esto no incluye poner en contacto y/o mezclar la muestra del baño de recubrimiento con el aire del ambiente (aire natural, ambiental, sin modificar). En contraste, incluye añadir oxígeno molecular a la muestra del baño de recubrimiento, en donde el oxígeno molecular es un gas que contiene oxígeno molecular, que contiene 80 % en volumen o más de oxígeno molecular, con preferencia, 90 % en volumen o más, con mayor preferencia, 95 % en volumen o más, sobre la base del volumen total del gas y determinado a 20 °C y 1,0 bar. Esto incluye, por ejemplo, añadir a la muestra del baño de recubrimiento gas de oxígeno técnico (> 99 % en volumen de oxígeno molecular), que se prefiere particularmente en algunos casos. Nuestros propios experimentos han demostrado que el aire del ambiente es insuficiente para modificar de manera confiable la muestra del baño de recubrimiento en un tiempo comparativamente corto antes de la etapa de medición (c).

Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde dicho compuesto redox activo

- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de - 0,45 V a + 0,79 V y

25 - se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular, con preferencia, se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular, con mayor preferencia, se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de yoduro y oxígeno molecular, con mayor preferencia, se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos y oxígeno molecular y, aun con mayor preferencia, se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos.

Más preferido resulta un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en el que dicho compuesto redox activo

se selecciona del grupo que consiste en iones de hierro, iones de manganeso, iones de níquel, iones de zinc, iones de plata, iones de yoduro y oxígeno molecular,

35 con preferencia, se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y oxígeno molecular, y

con mayor preferencia, se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Los iones preferidos mencionados con anterioridad exhiben un potencial estándar  $E^0$  comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V. Los iones metálicos más preferidos exhiben un potencial estándar  $E^0$  variable en el intervalo de -0,45 V a +0,79 V, tales como los iones de hierro.

40 En nuestros propios experimentos, se ha demostrado que se obtuvieron resultados satisfactorios utilizando compuestos redox activos seleccionados del grupo que consiste en iones de hierro, iones de manganeso, iones de níquel, iones de zinc, iones de plata, iones de yoduro y oxígeno molecular, como se definió con anterioridad. Se han observado resultados confiables y rápidos mediante la utilización de compuestos redox activos seleccionados del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y oxígeno molecular. Estos compuestos redox activos están muy disponibles y son relativamente baratos. Se prefiere incluso más utilizar  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$  porque los iones de hierro son fáciles de manejar, en comparación con los compuestos redox activos gaseosos, como el oxígeno molecular. Además, los iones de hierro como tales son comparativamente no tóxicos. Los términos " $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ " se refieren a iones de hierro libres.

50 Con preferencia, los iones metálicos se añaden como sales comunes, con preferencia, sulfatos, fosfatos, bromuros, cianuros y cloruros; con mayor preferencia, como sulfatos, fosfatos, bromuros y cloruros, por excelencia, como sulfatos, fosfatos y bromuros. Con mayor preferencia, los iones de hierro se añaden como sulfato de hierro (II) y sulfato de hierro (III).

Se supone que estos compuestos redox activos "compensan" o "contrarrestan" el efecto perjudicial de los productos de degradación presentes en la muestra de medición durante el análisis realizado en la etapa (c). Sin embargo, el

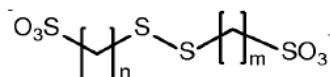
principio exacto de operación todavía no se entiende por completo. Sobre la base de nuestros experimentos, se ha demostrado que el beneficio del método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se definió con anterioridad, con preferencia como se prefiere) es el más obvio e impresionante cuanto más prolongado sea el período de uso del baño de recubrimiento, es decir, cuanta más corriente por unidad de tiempo se haya aplicado al baño de recubrimiento y, por lo tanto, más “envejecido” esté el baño de recubrimiento.

“Efecto perjudicial” significa un efecto inusual que se ha observado en los baños de recubrimiento envejecidos con respecto a los resultados analíticos obtenidos en ausencia de dichos compuestos redox activos. Este efecto inusual se puede describir de la siguiente manera:

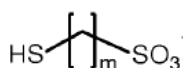
Un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre recién preparado suele contener una cantidad total definida X de abrillantadores. Se supone que esta cantidad total disminuye durante el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre debido a la incorporación y degradación de los abrillantadores. Como resultado, por lo general, los abrillantadores deben añadirse al baño de recubrimiento para mantener una cantidad total comparativamente constante. Sin embargo, de acuerdo con nuestros propios experimentos, la cantidad total de abrillantadores determinada analíticamente en un baño de recubrimiento envejecido, monitorizado por medio de una respuesta voltamétrica o cronoamperométrica muy a menudo excedió incluso la cantidad total máxima posible en el baño de recubrimiento. Se observó que en muchos casos la cantidad total determinada excedía la cantidad total máxima en un orden de magnitud; en algunos casos, incluso en dos órdenes de magnitud. Curiosamente, este efecto perjudicial se produjo de forma intensiva si se tomaba una muestra respectiva del baño de recubrimiento y se analizaba de inmediato, por ejemplo, dentro de los 30 minutos después de tomar la muestra. Sin embargo, si la muestra respectiva del baño de recubrimiento se dejaba reposar durante 20 a 24 horas, el efecto perjudicial desaparecía. Este proceso de recuperación se puede acelerar si la muestra del baño de recubrimiento se agita y si el aire ambiental se purga durante unas pocas horas. Sin embargo, un tiempo de recuperación de hasta 24 horas o un tiempo de tratamiento de hasta unas pocas horas es inaceptablemente largo y no permite el control en tiempo real de un proceso de recubrimiento respectivo.

Sorprendentemente, si se añade un compuesto redox activo o más de uno (como se definió con anterioridad, con preferencia, según se lo define como el predilecto) a la muestra del baño de recubrimiento, es posible una monitorización confiable de la cantidad total de abrillantadores en pocos minutos, usando herramientas analíticas que fallaron cuando se utilizaron sin añadir compuestos redox activos a una muestra del baño de recubrimiento respectiva.

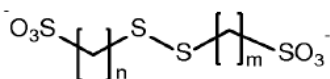
Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se describe como el preferido), en el que un abrillantador o más comprende



y/o

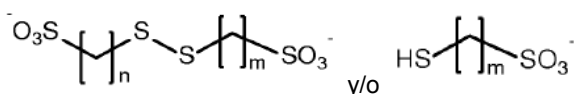


En donde n y m son independientemente 2, 3 o 4, con preferencia comprende



En donde n y m son 3. Si “n” y “m” son 3, el abrillantador es bis-(sulfopropilo sódico)-disulfuro (SPS), que es uno de los abrillantadores más populares y utilizados en los baños ácidos de cobre. Es ventajoso usar SPS porque aumenta la velocidad de depósito del cobre formando un complejo de ácido Cu-I-3-mercaptopropan-sulfónico.

Con preferencia, el abrillantador —uno o más— se selecciona del grupo que consiste en



en donde n y m son independientemente 2, 3 o 4 o, con mayor preferencia, el abrillantador es bis-(sulfopropilo sódico)-disulfuro (SPS).

Con preferencia, la cantidad total de abrillantadores en la muestra del baño de recubrimiento (y en la muestra de medición, respectivamente) está en el intervalo de 1 ppm a 100 ppm, sobre la base del peso total de la muestra del

baño de recubrimiento.

Como se mencionó con anterioridad en el texto, el método de monitorización de acuerdo con la presente invención es particularmente útil si el baño de recubrimiento se envejece considerablemente y se utiliza. De acuerdo con nuestros propios experimentos, el beneficio del método de monitorización de acuerdo con la presente invención fue particularmente obvio si el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre se utilizaba con al menos un ánodo de cobre soluble. Por lo tanto, un método preferido de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto) es aquel en donde el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre se utiliza en el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre con al menos un ánodo de cobre, antes de que se proporcione la muestra del baño de recubrimiento en la etapa (a). En tales circunstancias, el método de monitorización de acuerdo con la presente invención proporcionó resultados excelentes y muy fiables. Durante tal proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, se disuelve el material del ánodo del ánodo de cobre soluble. Se ha observado que los productos de degradación de los ánodos de cobre solubles y los productos de degradación de los aditivos orgánicos forman agregados complejos. Se considera que estos agregados, que son productos de degradación en sí mismos, influyen negativamente en las herramientas analíticas comunes, tales como CVS (*cyclic voltammetric stripping*, voltamperometría de redisolución cíclica) y CPVS (*cyclic pulse voltammetric stripping*, voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos) (el efecto perjudicial se ha explicado en el texto anterior).

El grado de disolución del ánodo de cobre soluble depende, entre otros factores, de la densidad de corriente aplicada. El método de monitorización de acuerdo con la presente invención es particularmente beneficioso, si se aplica una alta densidad de corriente durante un período prolongado, sin tiempos largos de inactividad. En tales casos, gran parte del ánodo de cobre soluble se disuelve, y suelen formarse muchos de dichos agregados complejos. Por lo tanto, se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre se utilice en el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre para al menos 5 Ah/l, sobre la base del volumen total del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, con mayor preferencia, para al menos 10 Ah/l, óptimamente, para al menos 15 Ah/l, antes de que se proporcione la muestra del baño de recubrimiento en la etapa (a).

Con preferencia, el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre se utiliza en el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre para al menos 5 Ah/l por hora de recubrimiento, basado en el volumen total del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre; con mayor preferencia, para al menos 10 Ah/l por hora de recubrimiento, por excelencia, para al menos 15 Ah/l por hora de recubrimiento, antes de que se proporcione la muestra del baño de recubrimiento en la etapa (a).

De acuerdo con nuestros propios experimentos, los compuestos redox activos utilizados en la etapa (b) del método de monitorización de acuerdo con la presente invención, en particular, contrarrestan el efecto perjudicial de estos productos de degradación en una muestra de medición respectiva.

El compuesto redox activo que más se prefiere de todos es  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ . En el método de monitorización de acuerdo con la presente invención, ambas especies de iones de hierro pueden utilizarse individualmente o en combinación en la etapa (b). Por lo general, un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre utilizado en un proceso de recubrimiento con ánodos solubles no contiene iones de hierro. Dichos baños de recubrimiento se prefieren en el método de monitorización de acuerdo con la presente invención.

Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se describió con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde la muestra del baño de recubrimiento provista en la etapa (a) comprenda iones de hierro en una cantidad total de 0 a 50 ppm; con preferencia, la muestra del baño de recubrimiento provista en la etapa (a) comprende iones metálicos reducibles, que no son iones de cobre ni iones de estaño, en una cantidad total de 0 a 50 ppm, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento. Con preferencia, la muestra del baño de recubrimiento provista en la etapa (a) comprende iones de hierro en una cantidad total de 0 a 30 ppm; con mayor preferencia, la muestra del baño de recubrimiento provista en la etapa (a) comprende iones metálicos reducibles, que no son iones de cobre ni iones de estaño, en una cantidad total de 0 a 30 ppm, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento. Con mayor preferencia, la muestra del baño de recubrimiento no contiene iones de hierro. La frase "iones metálicos reducibles" denota iones metálicos que, en las condiciones correspondientes durante el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, podrían reducirse al metal metálico que se está depositando sobre el sustrato.

En nuestros propios experimentos, si el baño de recubrimiento o la muestra del baño de recubrimiento contenía iones de hierro en una cantidad total de 50 ppm o menos, con preferencia, de 30 ppm o menos (es decir, antes de que se llevase a cabo la etapa (b)), por lo general, no se observaba —o solo se observaba de forma insuficiente— un efecto de neutralización o compensación sobre la base de estos iones de hierro. En tales casos, se debe añadir un compuesto redox activo (como se ha definido con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), como se define en la etapa (b) del método para monitorización de acuerdo con la presente invención. En todo este documento, la cantidad total de componente (b-1) en la muestra de medición se menciona en función de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición, es decir, independientemente de la



dilución de la muestra del baño de recubrimiento. Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se describió con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde la cantidad total de componente (b-1) en la muestra de medición supere las 50 ppm, sobre la base de la cantidad de la muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición, con preferencia, que sea de 90 ppm o más, con mayor preferencia, que sea de 140 ppm o más, incluso con mayor preferencia, que sea de 200 ppm o más; por excelencia, que sea de 400 ppm o más. Si el baño de recubrimiento comprende iones de estaño, con preferencia en una cantidad total de más de 10 ppm, se prefiere un método de monitorización siempre y cuando la cantidad total del componente (b-1), como se ha definido con anterioridad, no incluya la cantidad de iones de estaño. Por lo tanto, en algunos casos se prefiere que el compuesto redox activo no comprenda estaño, con mayor preferencia, que no comprende estaño ni zinc.

Con mayor preferencia todavía, el componente (b-1) es  $\text{Fe}^{2+}$  y/o  $\text{Fe}^{3+}$ , en donde la cantidad total de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra de medición supera las 50 ppm, sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición; con preferencia es de 90 ppm o más; con mayor preferencia, es 140 ppm o más, incluso con mayor preferencia, es de 200 ppm o más; por excelencia, es de 400 ppm o más. Según nuestros propios experimentos, ya se han obtenido resultados aceptables si la cantidad total de componente (b-1) en la muestra de medición, sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición, es ligeramente superior a 50 ppm. Se han obtenido mejores resultados si la cantidad total de componente (b-1) en la muestra de medición, sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición, es de 90 ppm o más.

Con preferencia, la cantidad total del componente (b-1) añadido y mezclado con la muestra del baño de recubrimiento es de 55 ppm o más, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento, con preferencia de 90 ppm o más, con mayor preferencia, de 140 ppm o más, incluso con mayor preferencia, es de 200 ppm o más, por excelencia, es 400 ppm o más. Incluso con mayor preferencia, la cantidad total de  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  agregada a la muestra del baño de recubrimiento es de 55 ppm o más, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento; con preferencia, es de 90 ppm o más; con mayor preferencia, es de 140 ppm o más; incluso con mayor preferencia, es de 200 ppm o más; por excelencia, es de 400 ppm o más. Esto se prefiere en particular si el baño de recubrimiento no contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  o contiene  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  solo en una cantidad total muy baja, con preferencia por debajo de las 10 ppm.

Si se utiliza oxígeno molecular como compuesto redox activo, la velocidad de flujo del gas que contiene oxígeno por cada ml de baño de recubrimiento es, con preferencia, de al menos 0,05 ml/min por 100 % en volumen de oxígeno molecular. La duración del tratamiento es, con preferencia, de al menos 300 segundos.

Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde al menos 80 % en peso, con preferencia al menos 90 % en peso, con mayor preferencia al menos 95 % en peso, por excelencia, el 100 % en peso, de la cantidad total de los compuestos redox activos como se los define en (b-1) en la muestra de medición se incorpore en la etapa (b). Esto se prefiere en particular si los compuestos redox activos se seleccionan del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido de metal, iones de yoduro y oxígeno molecular.

Con preferencia, al menos el 80 % en peso, con preferencia al menos el 90 % en peso, con mayor preferencia al menos el 95 % en peso, óptimamente el 100 % en peso, de la cantidad total de iones  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra de medición se añade en la etapa (b).

El baño de recubrimiento es un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en el que el pH del baño de recubrimiento es, con preferencia, 6 o menos; con mayor preferencia, 5 o menos; por excelencia, 3 o menos. Se prefiere que también la muestra de medición según la etapa (b) del método de monitorización de la presente invención tenga un pH de 6 o menos, con preferencia de 5 o menos, con mayor preferencia de 3 o menos.

La temperatura de la muestra de medición, mientras se lleva a cabo la etapa (c) del método de monitorización de la presente invención, está con preferencia, en el intervalo de 15 °C a 35 °C.

Nuestros propios experimentos han demostrado que la compensación y la neutralización, respectivamente, debidas al o a los compuestos redox activos añadidos a la muestra del baño de recubrimiento permiten, por un lado, resultados analíticos muy confiables. Por otro lado, el análisis analítico se puede realizar muy rápidamente. Parece que la influencia positiva de los compuestos redox activos surte efecto rápidamente. Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se describió con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde la etapa (c) comience a más tardar 30 minutos después de que se completa la etapa (b), con preferencia, no después de los 10 minutos; con mayor preferencia, no después de los 5 minutos; por excelencia, no después de los 2 minutos. Óptimamente, las etapas (a) a (c) del método de monitorización de acuerdo con la presente invención se llevan a cabo en 30 minutos o menos, con preferencia, en el lapso de 20 minutos o menos.

Es posible (aunque no se prefiere) llevar a cabo la etapa (b) y almacenar una muestra de medición respectiva hasta 24 horas antes de llevar a cabo la etapa (c). Nuestros propios experimentos han demostrado que dichas muestras

proporcionan resultados idénticos, en comparación con las muestras analizadas sin demora en la etapa (c).

La etapa (c) del método de monitorización de acuerdo con la presente invención incluye medir una respuesta voltamétrica o cronoamperométrica del electrodo de trabajo, polarizando el electrodo.

5 La unidad de medición comprende, con preferencia, una configuración de tres electrodos (electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo).

El electrodo de trabajo se selecciona, con preferencia, del grupo que consiste en un electrodo de trabajo de oro, un electrodo de trabajo de platino, un electrodo de trabajo de acero inoxidable, un electrodo de trabajo de cobre, un electrodo de trabajo de diamante dopado con boro y un electrodo de trabajo de carbón vítreo. Con preferencia, el electrodo de trabajo es un electrodo de trabajo de platino.

10 Se pueden usar electrodos de trabajo con formas diferentes para el método de monitorización de la presente invención, que incluyen electrodos en forma de plato, anillos, cintas, discos y cables.

Con preferencia, el electrodo de trabajo es giratorio y se usa, preferiblemente, para mezclar en la etapa (b) también. En algunos casos, la velocidad de rotación para mezclar en la etapa (b) y medir en la etapa (c) es preferiblemente idéntica. Se prefiere que la velocidad de rotación varíe independientemente en las etapas (b) y (c) de 500 a 5000 rpm, con mayor preferencia, de 1500 a 4000 rpm, por excelencia, de 2000 a 3000 rpm. Con mayor preferencia, la velocidad de rotación es constante mientras se lleva a cabo la medición en la etapa (c).

Con preferencia, el electrodo de referencia es un electrodo de referencia común, disponible comercialmente, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en un electrodo de referencia Ag/AgCl, un electrodo de referencia Hg/Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, un electrodo de referencia Hg/HgC<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub> y un electrodo de referencia Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

20 El contraelectrodo es, con preferencia, un electrodo inerte, con preferencia, un contraelectrodo de acero inoxidable o un contraelectrodo de un metal noble (un contraelectrodo de metal noble preferido es un contraelectrodo de platino). En algunos casos, se prefiere que el contraelectrodo esté separado de la muestra de medición por un diafragma. Un contraelectrodo preferido es un contraelectrodo de acero inoxidable.

25 Los electrodos de trabajo utilizados en el método de monitorización de acuerdo con la presente invención se reutilizan, con preferencia, después de una etapa de limpieza, con mayor preferencia, al menos para varias mediciones. Dicha etapa de limpieza es esencial para eliminar y desorber cualquier depósito (por ejemplo, óxidos, sulfuros, residuos orgánicos, grasa, aceites y huellas dactilares) de la superficie del electrodo de trabajo, antes de realizar una medición de acuerdo con la etapa (c). Por lo tanto, se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), que comprenda adicionalmente, antes de la etapa (c) la siguiente etapa:

30 limpiar el electrodo de trabajo en una solución que comprenda un ácido inorgánico o más de uno o una base o más de una, en donde la limpieza consiste, preferiblemente, en una limpieza electroquímica.

La etapa de limpieza mencionada con anterioridad siempre incluye una limpieza química (efecto, por ejemplo, de grabado químico por medio del ácido inorgánico o la base). Con preferencia, la solución comprende ácido sulfúrico (con preferencia, en una concentración de 0,2 a 1,0 M) o hidróxido de sodio (con preferencia, en una concentración de 0,04 a 0,4 M). Sin embargo, con preferencia la limpieza química se combina con una limpieza electroquímica. En tal etapa de limpieza, la limpieza química se complementa con procesos de oxidación y reducción electrolítica en la superficie del electrodo de trabajo, para oxidar y/o reducir cualquier compuesto depositado en la superficie del electrodo. Se cree que la eliminación y desorción de dichos compuestos depositados se optimiza con la oxidación y/o reducción. Nuestros propios experimentos han demostrado en muchos casos que una limpieza electroquímica en una solución ácida (por ejemplo, una solución de limpieza que contiene H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M) proporciona un proceso de limpieza óptimo. Como resultado, se pueden evitar los costos innecesarios de nuevos electrodos de trabajo. Por lo general, la limpieza electroquímica se monitoriza mediante voltametría, con preferencia mediante prueba de voltametría cíclica. Las condiciones adecuadas para la voltametría son, por ejemplo: voltametría cíclica, 100 mV/s.

45 En todo este documento, la frase "respuesta voltamétrica" denota una respuesta de corriente registrada a lo largo del tiempo, con un potencial de electrodo variable en forma lineal.

La expresión "respuesta cronoamperométrica" denota una respuesta de corriente registrada a lo largo del tiempo, a un potencial de electrodo constante.

50 La frase "polarizar el electrodo" denota la aplicación de un sobrepotencial definido en comparación con el electrodo de referencia (para el electrodo de referencia, véase el texto anterior).

Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se describió con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde la respuesta del electrodo de trabajo medida en la etapa (c) es una respuesta voltamperométrica de redisolución cíclica (CVS) o una respuesta cronoamperométrica de redisolución cíclica por impulsos (CPVS).

Con preferencia, las etapas (a), (b) y (c) se llevan a cabo en la unidad de medición.

5 La etapa (d) del método de monitorización de acuerdo con la presente invención es una etapa de procesamiento opcional. Después de la etapa (c), se obtienen los datos de la corriente electroquímica, que son datos "en bruto" (por ejemplo, una correlación de la corriente frente al potencial o al tiempo). Por lo tanto, la monitorización de la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre es una correlación de: (i) la cantidad total de dichos abrillantadores y (ii) los datos actuales.

10 En el caso más simple (aunque menos preferido), la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre puede monitorizarse, en algunos casos, de manera aceptable, en función de los datos en bruto, sin procesar, derivados de dos muestras de medición, en donde una muestra de medición es una muestra de referencia. Típicamente, la comparación según la etapa (e) del método de acuerdo con la presente invención se usa para supervisar/controlar el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre y/o el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre (para más detalles, consulte el texto presentado a continuación, respecto del proceso controlado).

15 En contraste, se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde los datos en bruto se procesen para obtener datos procesados (es decir, datos de corriente electroquímica procesados). Se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto), en donde los datos de la corriente electroquímica procesados de acuerdo con la etapa (d) se seleccionen del grupo que consiste en: área pico de redisolución del metal, altura pico de redisolución del metal, corriente integrada en un intervalo de potencial catódico predeterminado, corriente integrada en un intervalo de potencial anódico correspondiente a la redisolución del metal y corriente promedio en un intervalo de potencial catódico predeterminado.

20 Sobre la base de al menos una muestra de referencia que contiene una cantidad total conocida de abrillantadores (con preferencia, dos muestras de referencia), no solo se puede monitorizar la cantidad total de dichos abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, sino que se puede determinar la cantidad total de dichos abrillantadores y convertirla en una concentración.

25 Las técnicas analíticas preferidas utilizadas para determinar la concentración son la "aproximación lineal modificada" (LAT, *Linear Modified Approximation*) y la "técnica de aproximación lineal modificada" (MLAT, *Modified Linear Approximation Technique*), que han sido introducidas por R. Gluzman [Proc. 70<sup>th</sup> am Electroplaters Soc. Tech. Conf., Sur/Fin, Indianapolis, Ind. (junio de 1983)]. En tales técnicas, después de medir una muestra de medición en la etapa (c), se añaden cantidades totales conocidas de abrillantador (incremento de adición de abrillantador) en dos incrementos o en más de dos incrementos a la muestra de medición, para obtener el número respectivo de muestras de referencia (que contienen la cantidad desconocida de abrillantador y la cantidad de abrillantador añadida y conocida), en donde cada muestra de referencia se mide individualmente. La cantidad añadida en cada incremento suele ser idéntica.

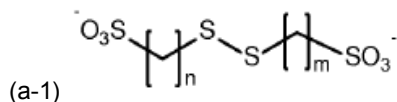
30 Por lo tanto, se prefiere un método de monitorización de acuerdo con la presente invención (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto) que comprenda adicionalmente, después de la etapa (e), la siguiente etapa:

40 (f) sobre la base de la comparación en la etapa (e), determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en la muestra de medición.

Para determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en la muestra de medición, se utilizan los datos de la corriente electroquímica de referencia o los datos de la corriente electroquímica de referencia, procesados, obtenidos de las muestras de medición de referencia. Tales muestras de referencia contienen cantidades totales conocidas de abrillantadores.

45 El método que más se prefiere de todos (como se definió con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto) para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre durante un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, es el método comprende las siguientes etapas:

50 (a) proporcionar una muestra del baño de recubrimiento de dicho baño de recubrimiento, en donde el baño de recubrimiento comprende lo siguiente:



en donde n y m son 3

(a-2) iones de cobre

(a-3) iones de cloruro,

5 en donde la cantidad total de iones de hierro presentes en la muestra del baño de recubrimiento varía de 0 a 30 ppm, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento, con preferencia, varía de 0 a 5 ppm, con mayor preferencia, es de 0 ppm,

(b) añadir a la muestra del baño de recubrimiento:

(b-1) un compuesto redox activo o más, que no sea un compuesto de (a-2), en donde dicho compuesto redox activo:

- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V, y

10 - se seleccione del grupo que consiste en  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  y oxígeno molecular, con preferencia, sea  $Fe^{2+}$  y/o  $Fe^{3+}$ ,

de modo tal que una muestra de medición resulte,

(c) en una unidad de medición que comprende un electrodo de trabajo, en donde el electrodo de trabajo que se pone en contacto con la muestra de medición

15 mida una respuesta voltamétrica por voltamperometría de redisolución cíclica (CVS) o una respuesta cronoamperométrica por voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos (CPVS), en cada caso polarizando el electrodo de trabajo de tal manera que se obtengan datos de la corriente electroquímica, preferiblemente, midiendo una respuesta cronoamperométrica por voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos (CPVS)

(d) procesar opcionalmente (se prefiere el procesamiento) los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c), para obtener los datos procesados de la corriente electroquímica,

20 (e) comparar los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c) o (preferiblemente) los datos procesados de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (d), con los datos de la corriente electroquímica de referencia o (preferiblemente) los datos procesados de la corriente electroquímica de referencia.

25 Preferiblemente, lo mencionado con anterioridad con respecto al método de monitorización de acuerdo con la presente invención (en particular, según se lo define como el predilecto) se aplica del mismo modo a esta realización que resulta la realización por excelencia.

En la figura 1 se muestran los resultados experimentales para las siguientes cuatro muestras (B, C, D, E) y la siguiente muestra de referencia (A):

30 A = muestra de un baño de recubrimiento recién preparado, que contiene una cantidad total de referencia de SPS al 100 %; el baño aún no se utilizó en un proceso de recubrimiento (es decir, es una muestra de referencia); la muestra fue analizada inmediatamente después de su preparación y no se añadió el compuesto redox activo, como se define en la etapa (b) del método de acuerdo con la presente invención; la cantidad total de referencia del abrillantador, determinada de manera analítica, concuerda con el valor teórico.

35 B = muestra de un baño de recubrimiento envejecido/activado, medido después de 50 Ah/l, al cabo de unos minutos después de haber tomado la muestra; no se añadió compuesto redox activo, como se define en la etapa (b) del método de acuerdo con la presente invención, ni se aplicó ningún otro tratamiento.

C = muestra de un baño de recubrimiento envejecido después de 50 Ah/l, medido después de purgarlo suavemente con aire ambiental durante 14 horas; no se añadió compuesto redox activo como se define en la etapa (b) del método de acuerdo con la presente invención.

40 D = muestra de un baño de recubrimiento envejecido después de 50 Ah/l, medido después de 22 horas de reposo/recuperación; no se añadió compuesto redox activo como se define en la etapa (b) del método de acuerdo con la presente invención y la muestra no se purgó con aire ambiental.

45 E = muestra de un baño de recubrimiento envejecido después de 50 Ah/l, medido después de la adición de 400 ppm de  $Fe^{3+}$ , sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento presente en la muestra de medición; la muestra se trató según el método de monitorización de acuerdo con la presente invención; el tiempo total para proporcionar la muestra del baño de recubrimiento, añadir  $Fe^{3+}$  (etapa (b)) y medir (etapa (c)) fue de 3 a 5 minutos. La cantidad total de SPS determinada analíticamente coincide con la cantidad total esperada de SPS.

La concentración se determinó para cada muestra mediante voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos (CPVS).

50 El método de monitorización de acuerdo con la presente invención generalmente permite una monitorización en línea de un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre y, por lo tanto, un control en tiempo real (véase el

5 proceso controlado para el depósito electrolítico del cobre/de la aleación de cobre en el texto presentado a continuación). Por lo tanto, la presente invención se refiere también al uso del método de monitorización (como se definió con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), para controlar un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, con preferencia, un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre como se describe a lo largo del presente documento.

10 Se prefiere el uso del método de monitorización (como se ha definido con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), para controlar un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, aumentando o disminuyendo la concentración de abrillantadores, como se define para el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (con preferencia, los abrillantadores según se los define como los preferidos), presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre.

Con preferencia, lo mencionado con anterioridad con respecto al método de monitorización de acuerdo con la presente invención (en particular, según se lo define como el predilecto) se aplica igualmente al uso del método de monitorización para controlar un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre.

15 El resultado obtenido después de la etapa (e) o (f) se puede utilizar para controlar mejor el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre correspondiente. Por lo tanto, la presente invención se refiere también a un proceso controlado para depositar electrolíticamente cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato, en donde el proceso controlado que comprende las siguientes etapas:

(A) proporcionar el sustrato y un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en el que el baño de recubrimiento comprende lo siguiente:

20 iones de cobre,

iones de cloruro y

un abrillantador o más, según se define para el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (preferiblemente, los abrillantadores definidos como los predilectos),

25 (B) poner en contacto el sustrato con el baño de recubrimiento y aplicar una corriente tal que el cobre/la aleación de cobre se deposite electrolíticamente sobre el sustrato,

(C) mientras se realiza el depósito, monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento, utilizando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (el método según se ha descrito con anterioridad, preferiblemente el que se ha descrito como el predilecto),

30 (D) controlar el proceso de depósito electrolítico del cobre/de la aleación de cobre, en función del resultado obtenido en la etapa (C).

La frase "cobre/aleación de cobre" denota que se deposita ya sea cobre solo o una aleación de cobre.

En el proceso controlado de acuerdo con la invención, se prefiere que las etapas (C) y (D) se lleven a cabo de manera reiterada durante el proceso para el depósito electrolítico de cobre o de una aleación de cobre.

35 Con preferencia, lo mencionado con anterioridad con respecto al método de monitorización de acuerdo con la presente invención (en particular, según se lo define como el predilecto) se aplica igualmente al proceso controlado para depositar electrolíticamente cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato (el proceso como se definió con anterioridad, con preferencia el proceso según se lo define como el predilecto).

40 Por lo tanto, se prefiere un proceso controlado de acuerdo con la presente invención (como se ha definido con anterioridad), en donde en la etapa (B), la corriente aplicada sea de al menos 5 Ah/l, sobre la base del volumen total del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, con mayor preferencia, de al menos 10 Ah/l, por excelencia, de al menos 15 Ah/l.

En algunos casos se prefiere un proceso controlado, en el que la corriente aplicada sea de al menos 30 Ah/l o de al menos 40 Ah/l.

45 Más se prefiere un proceso controlado (el proceso como se definió con anterioridad, con preferencia el proceso que se ha definido como el predilecto), en donde en la etapa (B) la corriente aplicada sea de al menos 5 Ah/l por hora de recubrimiento, sobre la base del volumen total del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, con mayor preferencia, de al menos 10 Ah/l por hora de recubrimiento, por excelencia, de al menos 15 Ah/l por hora de recubrimiento.

50 En algunos casos, se prefiere un proceso controlado en el que la corriente aplicada sea de al menos 30 Ah/l por hora de recubrimiento o de al menos 40 Ah/l por hora de recubrimiento.

También se prefiere un proceso controlado (el proceso como se ha definido con anterioridad, con preferencia el

proceso según se lo define como el predilecto), en donde en la etapa (B) se utiliza al menos un ánodo de cobre soluble.

La monitorización y/o la determinación de acuerdo con la etapa (C) pueden revelar que la cantidad total de  
 5  
 10  
 15  
 20  
 25  
 30  
 35  
 40  
 45  
 50  
 55  
 60  
 65  
 70  
 75  
 80  
 85  
 90  
 95  
 100  
 105  
 110  
 115  
 120  
 125  
 130  
 135  
 140  
 145  
 150  
 155  
 160  
 165  
 170  
 175  
 180  
 185  
 190  
 195  
 200  
 205  
 210  
 215  
 220  
 225  
 230  
 235  
 240  
 245  
 250  
 255  
 260  
 265  
 270  
 275  
 280  
 285  
 290  
 295  
 300  
 305  
 310  
 315  
 320  
 325  
 330  
 335  
 340  
 345  
 350  
 355  
 360  
 365  
 370  
 375  
 380  
 385  
 390  
 395  
 400  
 405  
 410  
 415  
 420  
 425  
 430  
 435  
 440  
 445  
 450  
 455  
 460  
 465  
 470  
 475  
 480  
 485  
 490  
 495  
 500  
 505  
 510  
 515  
 520  
 525  
 530  
 535  
 540  
 545  
 550  
 555  
 560  
 565  
 570  
 575  
 580  
 585  
 590  
 595  
 600  
 605  
 610  
 615  
 620  
 625  
 630  
 635  
 640  
 645  
 650  
 655  
 660  
 665  
 670  
 675  
 680  
 685  
 690  
 695  
 700  
 705  
 710  
 715  
 720  
 725  
 730  
 735  
 740  
 745  
 750  
 755  
 760  
 765  
 770  
 775  
 780  
 785  
 790  
 795  
 800  
 805  
 810  
 815  
 820  
 825  
 830  
 835  
 840  
 845  
 850  
 855  
 860  
 865  
 870  
 875  
 880  
 885  
 890  
 895  
 900  
 905  
 910  
 915  
 920  
 925  
 930  
 935  
 940  
 945  
 950  
 955  
 960  
 965  
 970  
 975  
 980  
 985  
 990  
 995

Como se mencionó con anterioridad, se prefiere que las etapas (C) y (D) se lleven a cabo de manera reiterada, es decir, en ciclos. En este caso, se genera una señal de realimentación en la etapa (C) de un ciclo  $n + 1$ , en respuesta a una acción tomada en la etapa (D) del ciclo  $n$ . Dicha interacción de realimentación-respuesta es una base preferida para un proceso controlado.

Por lo tanto, se prefiere un proceso controlado (como se ha descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto) en donde la etapa (D) comprende las siguientes etapas:

(D1) aumentar la concentración de abrillantadores presentes en el baño de cobre, con preferencia, añadiendo dichos abrillantadores al baño de cobre.

o

(D2) reducir la concentración de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento de cobre, con preferencia, como se ha descrito con anterioridad.

Se prefiere un proceso controlado para depositar electrolíticamente cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato, en donde el proceso controlado comprende las siguientes etapas:

(A) proporcionar el sustrato y un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en el que el baño de recubrimiento comprende lo siguiente:

iones de cobre,

iones de cloruro, y

un abrillantador o más como se define para el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (con preferencia, abrillantadores según se los define como los predilectos),

(B) poner en contacto el sustrato con el baño de recubrimiento y aplicar una corriente tal que el cobre/la aleación de cobre se deposite electrolíticamente sobre el sustrato,

(C) mientras se realiza el depósito, monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento, utilizando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (el método descrito con anterioridad, con preferencia, según se lo describe como el predilecto),

(D) controlar el proceso para el depósito electrolítico del cobre/de la aleación de cobre, en función del resultado obtenido en la etapa (C), en donde la etapa (D) comprende la etapa:

(D1) de aumentar la concentración de los abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento,

o

(D2) de reducir la concentración de los abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento.

Como resultado, el método de monitorización de acuerdo con la presente invención y el proceso controlado para el depósito electrolítico de acuerdo con la presente invención permiten optimizar los procesos de recubrimiento de cobre de un modo económico y ecológico.

En la figura 2, se representa esquemáticamente el proceso controlado de la presente invención, que incluye el método de monitorización de acuerdo con la presente invención.

5 En la figura 2, los procesos (por ejemplo, el método de monitorización de acuerdo con la presente invención) y las etapas del proceso (por ejemplo, la provisión, el añadido y la mezcla, etc.) se representan en formas rectangulares con líneas discontinuas, en tanto que las composiciones (por ejemplo, los baños), los compuestos (por ejemplo, los iones de hierro) y las muestras (por ejemplo, la muestra del baño de recubrimiento) se representan en formas rectangulares con líneas continuas.

En la figura 2 se representa el proceso controlado (100) según la presente invención para depositar electrolíticamente cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato (2), incluido un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre (10) y el método de monitorización de acuerdo con la presente invención (50).

10 El proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre (10) incluye un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre (1) y el sustrato (2).

15 El método de monitorización de acuerdo con la presente invención (50) incluye las siguientes etapas: (51), etapa (a): proporcionar una muestra del baño de recubrimiento; (52), etapa (b): añadir un compuesto redox activo; (53), pasos (c) y (d): medir una respuesta voltamétrica o cronoamperométrica para obtener datos de la corriente electroquímica y, opcionalmente, procesar los datos de la corriente electroquímica; (54), etapa (e): comparación de los datos de la corriente electroquímica con los datos de referencia.

La etapa (a) (51) incluye la muestra del baño de recubrimiento (60), obtenida del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre (1).

La etapa (b) (52) incluye añadir a la muestra del baño de recubrimiento (60) uno o más de los compuestos redox activos (61).

20 La etapa (c) (53) incluye la muestra de medición (62), que ya se obtuvo al final de la etapa (b) (no se muestra). Sin embargo, la muestra de medición (62) se investiga y analiza en la etapa (c).

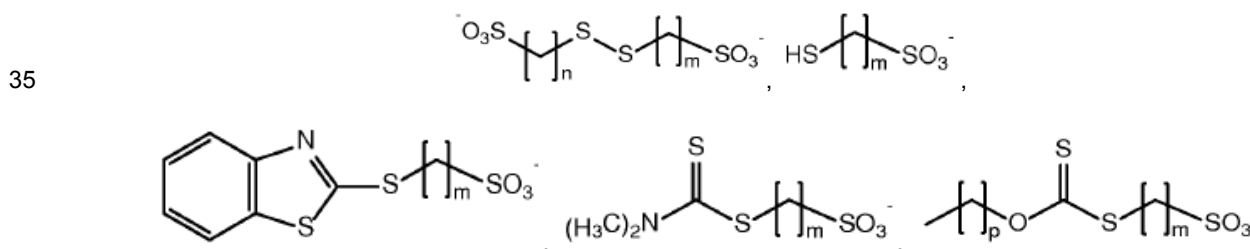
La presente invención utiliza compuestos redox activos (compuestos como se han definido con anterioridad, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), con el fin de obtener resultados fiables y rápidos en el método para la monitorización de acuerdo con la presente invención.

25 Por lo tanto, la presente invención también se refiere al uso de un compuesto redox activo o más de uno (un compuesto como se define para el método de monitorización de la presente invención, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), que no es un compuesto de (a -2), en donde dicho compuesto redox activo:

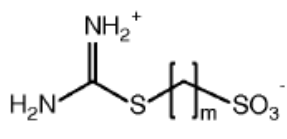
- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V y

30 - se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular,

en una muestra del baño de recubrimiento de un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, para obtener una muestra de medición, para monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en donde los abrillantadores se seleccionan del grupo que consiste en,



y



en donde:

40 n y m son independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 y

p es independientemente 0, 1 o 2,

con preferencia, dichos abrillantadores se seleccionan del grupo de abrillantadores tal como se los define en todo este documento como los predilectos.

5 Esto significa, preferiblemente, que el compuesto redox activo, uno o más, se usa en la muestra de medición de la muestra del baño de recubrimiento, del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre.

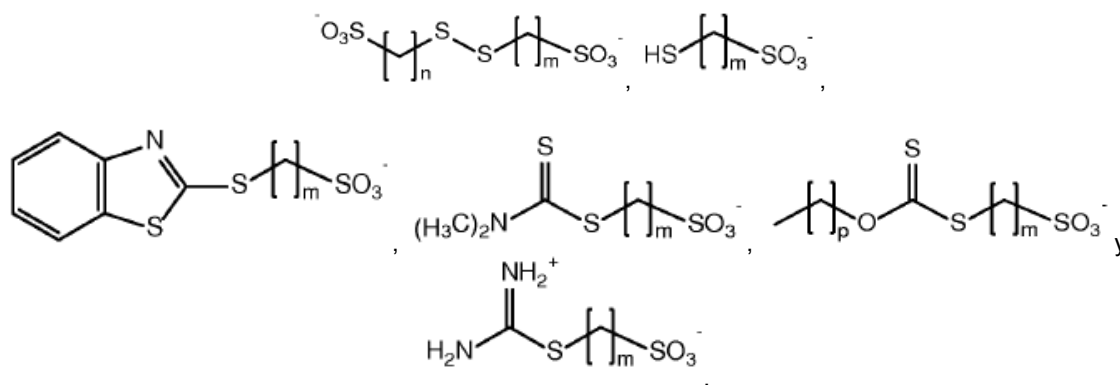
Con preferencia, la presente invención se refiere al uso de un compuesto redox activo, o más de uno, (un compuesto como se define para el método de monitorización de la presente invención, preferiblemente, como el que se ha definido como el predilecto), que no son iones de cobre, en donde dicho compuesto redox activo

- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V y

10 - se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular,

en una muestra de medición del baño de recubrimiento de un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, para monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en donde los abrillantadores se seleccionan del grupo que

15 consiste en,



en donde:

20 n y m son independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 y

p es independientemente 0, 1 o 2,

con preferencia, dichos abrillantadores se seleccionan del grupo de abrillantadores tal como se los define en todo este documento como los predilectos.

25 Con preferencia, lo mencionado con anterioridad con respecto al método de monitorización de acuerdo con la presente invención (en particular, según se lo define como el predilecto) y con respecto al proceso controlado de acuerdo con la presente invención (en particular, según se lo define como el predilecto) se aplica igualmente al uso de acuerdo con la presente invención.

En particular, se prefiere un uso (como se ha definido con anterioridad), en el que el un compuesto redox activo o más de uno se seleccionan del grupo que consiste en  $Fe^{2+}$  y  $Fe^{3+}$ .

30 La presente invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos no limitativos.

### Ejemplos

Preparación de la muestra:

En una primera etapa, se preparó un baño de recubrimiento de cobre, ácido (pH = <1), que contenía lo siguiente:

iones de cobre (50 g/l);

35 ácido sulfúrico (60 g/l);

iones de cloruro (60 ppm) y

SPS al 100 % (cantidad total de referencia).



Además, el baño de recubrimiento mencionado con anterioridad contiene al menos un compuesto orgánico adicional, seleccionado del grupo que consiste en nivelador y portador. Se separó una muestra del baño de recubrimiento A (muestra de referencia) (25 ml).

5 En una segunda etapa, el baño de recubrimiento de cobre se utilizó en un proceso de recubrimiento de cobre con los siguientes parámetros:

Tiempo de recubrimiento: 2,5 h.

Corriente de recubrimiento: 20 A.

Cátodo: lámina de cobre (10 cm x 10 cm), recubierta por ambos lados.

10 Ánodo: dos electrodos de cobre, cada uno dopado con fósforo (0,04-0,065 en peso, % de fósforo) (forma de plato, 10 cm x 10 cm cada uno).

Tanque de prueba: volumen de baño de 3 l, con rociadores entre el ánodo y el cátodo.

Tasa de convección del baño: 50 l/h, a través de una bomba externa.

Temperatura del baño: 30 °C.

15 Durante el proceso de recubrimiento, se añadió SPS, en forma gradual, para mantener una concentración de SPS básicamente constante en el baño de recubrimiento. La cantidad adicional de SPS se basó en observaciones empíricas. El SPS se reponía cada 10 Ah.

En una tercera etapa, se separaron cuatro muestras adicionales del baño de recubrimiento (25 ml del volumen cada una, muestras de baño de recubrimiento B, C, D, E).

20 En una cuarta etapa, se modificaron las muestras de baño de recubrimiento A a E, para obtener las muestras de medición A a E.

Muestra de medición A (muestra de referencia, figura 1, A):

25 La muestra del baño de recubrimiento A (que contenía una cantidad total conocida de SPS, punto establecido) se obtuvo antes del inicio del proceso de recubrimiento de cobre y no se vio afectada por ninguna corriente eléctrica. 1 ml de la muestra del baño de recubrimiento se mezcló con 79 ml de una composición base (que contenía agua, iones de cobre, ácido sulfúrico, iones de cloruro y el único compuesto orgánico adicional como mínimo), para obtener la muestra de medición A.

Muestra de medición B (figura 1, B):

30 La muestra del baño de recubrimiento B se obtuvo después de 50 Ah/l, lo que significa que el baño de recubrimiento de cobre se utilizó intensivamente. No se llevó a cabo ningún tratamiento particular con la muestra, excepto que se mezcló 1 ml de la muestra del baño de recubrimiento B con 79 ml de la composición base utilizada para medir la muestra A, a fin de obtener la muestra de medición B. La muestra de medición B se midió inmediatamente por CPVS.

Muestra de medición C (figura 1, C):

35 La muestra del baño de recubrimiento C se obtuvo después de 50 Ah/l. Antes de la medición por CPVS, la muestra del baño de recubrimiento se purgó suavemente con aire ambiental, durante 14 horas, con un caudal de gas de aproximadamente 0,5 ml/min. Posteriormente, se mezcló 1 ml de la muestra del baño de recubrimiento C, tratada, con 79 ml de la composición base utilizada para medir la muestra A, a fin de obtener la muestra de medición C.

Muestra de medición D (figura 1, D):

40 La muestra del baño de recubrimiento D se obtuvo después de 50 Ah/l. Antes de la medición por CPVS, se dejó que la muestra reposara/se recuperase durante 22 horas al aire ambiental. Sin embargo, no se utilizó aire ambiental para purgar la muestra, ni se llevó a cabo ningún otro tratamiento, excepto que después del tiempo de reposo, se mezcló 1 ml de dicha muestra del baño de recubrimiento con 79 ml de la composición de base utilizada para medir la muestra A, a fin de obtener la muestra de medición D.

Muestra de medición E (figura 1, E):

45 La muestra del baño de recubrimiento E se obtuvo después de 50 Ah/l y se trató de acuerdo con el método de monitorización de acuerdo con la presente invención. Se añadieron iones de  $Fe^{3+}$  y se disolvieron en la muestra del baño de recubrimiento. Posteriormente, se mezcló 1 ml de dicha muestra del baño de recubrimiento con 79 ml de la composición de base, utilizada para medir la muestra A, a fin de obtener la muestra de medición E. Después de añadir  $Fe^{3+}$ , la cantidad total de  $Fe^{3+}$  en la muestra del baño de recubrimiento fue de 400 ppm, sobre la base de la

## ES 2 733 771 T3

5 cantidad total de la muestra del baño de recubrimiento (igual a 400 ppm de  $\text{Fe}^{3+}$  en la muestra de medición E, sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento en la muestra de medición). Se añadió  $\text{Fe}^{3+}$  como  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \times 5 \text{H}_2\text{O}$  en forma disuelta, en donde la dilución adicional de la muestra del baño de recubrimiento fue despreciable. De manera similar a la muestra B, la muestra de medición E se preparó y se midió de manera expedita, después de recoger la muestra del baño de recubrimiento E del tanque de prueba.

Parámetros de medición por CPVS:

Electrodo de trabajo (WE, *working electrode*): Pt (4 mm de diámetro)

Contraelectrodo (CE, *counter electrode*): varilla de acero inoxidable

10 Electrodo de referencia (RE, *reference electrode*): Ag/AgCl (KCl 0,1 M); en el presente documento, los potenciales se enumeran con respecto al ER:

Demora de mezcla	10 segundos
Velocidad de rotación de mezcla	2500 rpm
Número de exploraciones	5 exploraciones
Velocidad de rotación	2000 rpm
Recubrimiento	-0,10 V/15 segundos
Decapado	0,36 V/10 segundos
Limpieza	1,585 V/5 segundos
Volumen de solución	80 ml
Factor de dilución	1:80
Incremento de adición del abrillantador	Dos adiciones de abrillantador de cantidades conocidas

Intervalo temporal entre la etapa (b) y la etapa (c): 1 a 3 minutos.

Duración de la medición (etapa (c)): 10 a 15 minutos.

#### 5 Resultados:

La figura 1, muestra B, muestra que después de un uso intensivo de un baño de recubrimiento ácido de cobre, la cantidad total de SPS en una muestra respectiva no se puede monitorizar o determinar de manera confiable inmediatamente después de obtener la muestra. Para eliminar el efecto perjudicial de los productos de degradación en una muestra de este tipo, se necesita un tiempo de recuperación prolongado, de aproximadamente 22 horas (figura 1, muestra D). Sin embargo, como se vio para la muestra de medición E, una muestra tratada empleando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención, permite un análisis inmediato de dicha muestra, sin un retraso significativo. Además, se obtienen resultados fiables. Según la muestra de medición E, la cantidad total de SPS en la muestra corresponde a la cantidad total esperada de SPS después de la reposición empírica de SPS.

El efecto perjudicial que suele producirse en dicho baño envejecido se observó claramente como se muestra en la figura 1, muestra B. Sin embargo, el efecto perjudicial puede contrarrestarse eficientemente utilizando el método de monitorización de acuerdo con la presente invención y como se muestra en la figura 1, muestra E.

Se han obtenido resultados fiables muy similares utilizando: (i) iones  $\text{Fe}^{2+}$  y (ii) gas de oxígeno molecular (> 99 % en volumen de oxígeno molecular), purgando suavemente la muestra respectiva con un caudal de 5 ml/l, durante 300 segundos (los datos no se muestran).

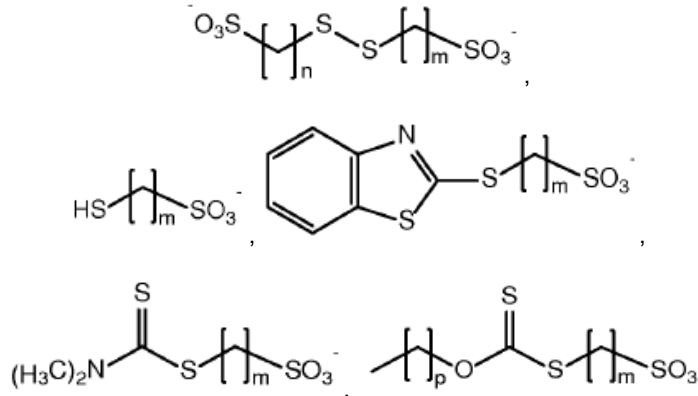
20

**REIVINDICACIONES**

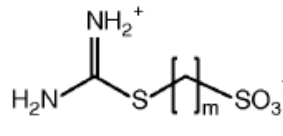
1. Un método para monitorizar la cantidad total de abrillantadores presentes en un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, durante un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, en donde el método comprende las siguientes etapas:

5 (a) proporcionar una muestra del baño de recubrimiento de dicho baño de recubrimiento, en donde el baño de recubrimiento comprende lo siguiente:

(a-1) un abrillantador o más, seleccionado del grupo que consiste en



y



en donde:

n y m son independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 y

15 p es independientemente 0, 1 o 2,

(a-2) iones de cobre

(a-3) iones de cloruro,

(b) añadir a la muestra del baño de recubrimiento

20 (b-1) un compuesto redox activo o más, que no sea un compuesto de (a-2), en donde dicho compuesto redox activo

- exhibe un potencial E<sup>0</sup> estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V y

- se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular,

de modo tal que una muestra de medición resulte,

25 (c) en una unidad de medición que comprende un electrodo de trabajo, en donde el electrodo de trabajo que se pone en contacto con la muestra de medición

mida una respuesta voltamétrica o cronoamperométrica del electrodo de trabajo, polarizando el electrodo de tal manera que se obtengan datos de la corriente electroquímica,

30 (d) procesar opcionalmente los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c), para obtener los datos procesados de la corriente electroquímica,

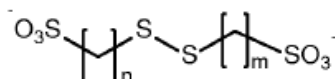
(e) comparar los datos de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (c) o los datos procesados de la corriente electroquímica obtenidos en la etapa (d) con los datos de la corriente electroquímica de referencia o los datos procesados de la corriente electroquímica de referencia.

2. El método según la reivindicación 1, en el que dicho compuesto redox activo

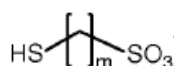
se selecciona del grupo que consiste en iones de hierro, iones de manganeso, iones de níquel, iones de zinc, iones de plata, iones de yoduro y oxígeno molecular, con preferencia, se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y oxígeno molecular, y

5 con mayor preferencia, se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

3. El método según cualquiera de las reivindicaciones mencionadas con anterioridad, en el que el o los abrillantadores comprenden



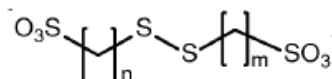
y/o



10

en donde:

n y m son independientemente 2, 3 o 4, con preferencia, comprenden



en donde n y m son 3.

15 4. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre se utiliza en el proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre con al menos un ánodo de cobre soluble, antes de que se proporcione la muestra del baño de recubrimiento en la etapa (a).

20 5. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la muestra del baño de recubrimiento provista en la etapa (a) comprende iones de hierro, en una cantidad total de 0 a 50 ppm; con preferencia, la muestra del baño de recubrimiento proporcionada en la etapa (a) comprende iones metálicos reducibles, que no son iones de cobre ni iones de estaño, en una cantidad total de 0 a 50 ppm, sobre la base del peso total de la muestra del baño de recubrimiento.

25 6. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la cantidad total de componente (b-1) en la muestra de medición es más de 50 ppm, sobre la base de la cantidad de muestra del baño de recubrimiento presente en la muestra; con preferencia es de 90 ppm o más; con mayor preferencia, es de 140 ppm o más; incluso con mayor preferencia, es de 200 ppm o más, por excelencia, es de 400 ppm o más.

7. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa (c) se inicia no más de 30 minutos después de que se completa la etapa (b); con preferencia, no más de 10 minutos después; con mayor preferencia, no más de 5 minutos después; por excelencia, no más de 2 minutos después.

30 8. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la respuesta del electrodo de trabajo medida en la etapa (c) es una respuesta voltamétrica por voltamperometría de redisolución cíclica o una respuesta cronoamperométrica por voltamperometría de redisolución cíclica por impulsos.

35 9. El método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que los datos procesados de la corriente electroquímica de acuerdo con la etapa (d) se seleccionan del grupo que consiste en: área pico de redisolución del metal, altura pico de redisolución del metal, corriente integrada en un intervalo de potencial catódico predeterminado, corriente integrada en un intervalo de potencial anódico correspondiente a la redisolución del metal y corriente promedio en un intervalo de potencial catódico predeterminado.

40 10. El uso del método según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, para controlar un proceso de recubrimiento de cobre/aleación de cobre, aumentando o reduciendo la concentración de abrillantadores, como se define en la reivindicación 1 o 3, en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre.

11. Proceso controlado para depositar electrolíticamente cobre/una aleación de cobre sobre un sustrato, en donde el proceso controlado comprende las siguientes etapas:

(A) proporcionar el sustrato y un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en el que el

baño de recubrimiento comprende lo siguiente:

iones de cobre,

iones de cloruro, y

un abrillantador o más, según se define en la reivindicación 1 o 3,

5 (B) poner en contacto el sustrato con el baño de recubrimiento y aplicar una corriente tal que el cobre/la aleación de cobre se deposite electrolíticamente sobre el sustrato,

(C) mientras se realiza el depósito, monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento, utilizando el método de monitorización según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9,

10 (D) controlar el proceso para el depósito electrolítico del cobre/de la aleación de cobre, en función del resultado obtenido en la etapa (C), en donde la etapa (D) comprende la etapa:

(D1) de aumentar la concentración de los abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento,

o

(D2) de reducir la concentración de los abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento.

15 12. Un proceso controlado de acuerdo con la reivindicación 11, en donde en la etapa (B), la corriente aplicada es de al menos 5 Ah/l por hora de recubrimiento, sobre la base del volumen total del baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre; con mayor preferencia, de al menos 10 Ah/l por hora de recubrimiento; por excelencia, de al menos 15 Ah/l por hora de recubrimiento.

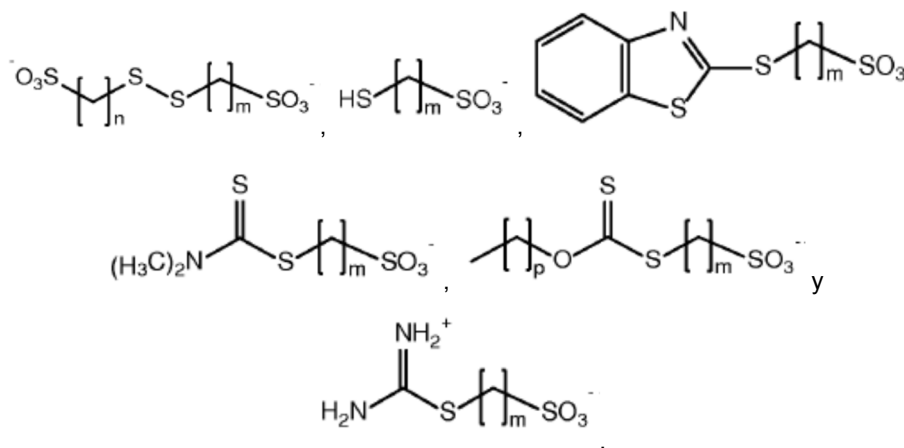
13. Un proceso controlado según la reivindicación 11 o 12, en donde en la etapa (B), se utiliza al menos un ánodo de cobre soluble.

20 14. El uso de un compuesto redox activo o más, que no son iones de cobre, en donde dicho compuesto redox activo

- exhibe un potencial  $E^0$  estándar, comprendido en el intervalo de -0,80 V a +1,45 V y

- se selecciona del grupo que consiste en iones metálicos, iones de óxido metálico, iones de yoduro y oxígeno molecular,

25 en una muestra de medición del baño de recubrimiento de un baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, para monitorizar y/o determinar la cantidad total de abrillantadores presentes en el baño de recubrimiento ácido de cobre o de una aleación de cobre, en donde los abrillantadores se seleccionan del grupo que consiste en



30 en donde:

n y m son independientemente 1, 2, 3, 4 o 5 y

p es independientemente 0, 1 o 2.

15. El uso de acuerdo con la reivindicación 14, en el que el citado compuesto redox activo, uno o más, se selecciona del grupo que consiste en  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Fe}^{3+}$ .

Fig. 1

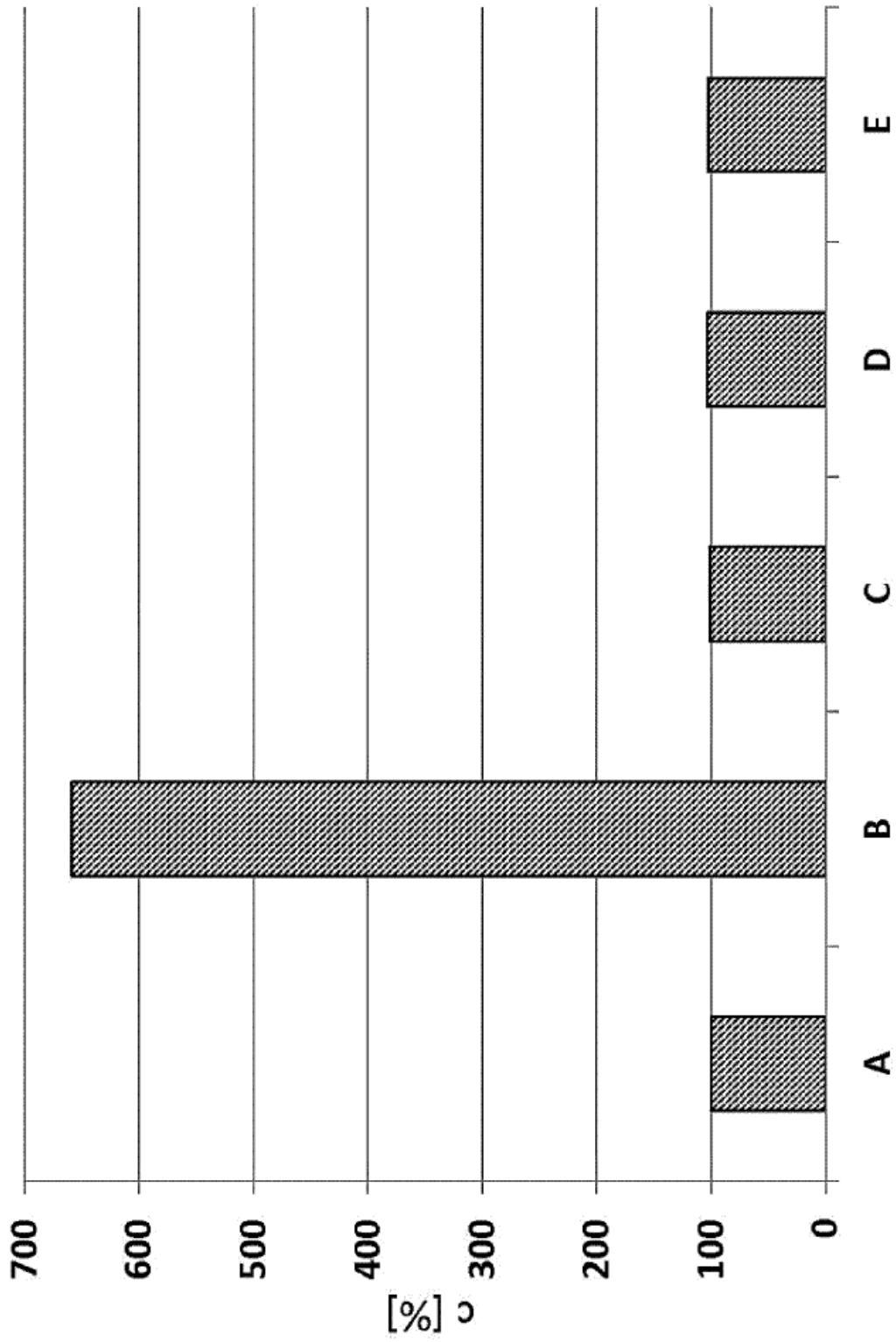


Fig. 2

