

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 881 029**

51 Int. Cl.:

C25D 7/12	(2006.01)	C08G 18/71	(2006.01)
C07C 273/18	(2006.01)	C08G 18/73	(2006.01)
C07C 275/10	(2006.01)	C08G 18/28	(2006.01)
C07C 275/14	(2006.01)	C08G 18/32	(2006.01)
C08G 18/00	(2006.01)		
C25D 3/38	(2006.01)		
C07C 211/13	(2006.01)		
C07C 215/18	(2006.01)		
C07C 215/50	(2006.01)		
C07C 217/42	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.01.2018 E 18150785 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.05.2021 EP 3508620**

54 Título: **Aditivo de ureileno, su uso y un método para su preparación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BOLTON, DR. ONAS;
ACKERMANN, DR. STEFANIE;
ADOLF, DR. JAMES;
WU, DR. JUN;
HOFFMANN, NADJA y
BRUNNER, DR. HEIKO**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 881 029 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

Aditivo de ureileno, su uso y un método para su preparación

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a aditivos de ureileno, un método para su preparación, un uso de dichos aditivos de ureileno favorablemente como aditivo en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente en una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, más preferiblemente como supresor y/o nivelador en la misma, composición de deposición de metal o de aleación de metal que comprende dicho aditivo de ureileno y el uso de tal composición, y un método para depositar electrolíticamente una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una superficie de un sustrato.

10 Antecedentes de la invención

La deposición química húmeda de metales y aleaciones de metales (recubrimiento de metales) se utiliza ampliamente en diversas industrias para la fabricación de recubrimientos decorativos y funcionales. Por tanto, se pueden formar un gran número de metales y de aleaciones metálicas sobre diversos sustratos. De particular interés en la industria de la electrónica y los semiconductores es el recubrimiento de cobre. El cobre se utiliza en estas industrias por su alta conductividad y su precio relativamente bajo. El cobre se utiliza para construir las líneas conductoras, a menudo mediante deposición electrolítica de cobre, siendo esta rápida y rentable.

15 Los baños de recubrimiento para la deposición electrolítica de cobre se utilizan, entre otros, para fabricar placas de circuito impreso y sustratos de CI en los que las estructuras finas como surcos, orificios pasantes (abreviado generalmente como TH por sus iniciales en inglés: "through hole"), microvías ciegas (abreviado generalmente como BMV por sus iniciales en inglés: "blind micro vias") y protuberancias pilares deben rellenarse o elevarse con cobre. Otra aplicación de dicha deposición electrolítica de cobre es el relleno de estructuras cóncavas, como las vías pasantes de silicio (abreviado generalmente como TSV por sus iniciales en inglés: "through silicon vias") y doble recubrimiento de damasquinado o formación de capas de redistribución (abreviado generalmente como RDL por sus iniciales en inglés: "redistribution layer") y protuberancias pilares en y sobre sustratos semiconductores. Otra aplicación que se está volviendo más exigente es el relleno de vías pasantes de vidrio, es decir, orificios y estructuras cóncavas relacionadas en sustratos de vidrio con cobre o aleaciones de cobre por electrodeposición.

20 Convencionalmente, se usa una combinación de varios aditivos en tales composiciones de baño de recubrimiento. Por ejemplo, los baños electrolíticos de recubrimiento de cobre comprenden muchos aditivos individuales que incluyen niveladores, supresores (también denominados portadores en la técnica) y aceleradores (también denominados abrillantadores en la técnica).

Además, los polímeros que contienen grupos urea se utilizan desde hace mucho tiempo en este campo de la técnica. A modo de ejemplo, la solicitud de patente EP 1 069 211 A2 describe baños acuosos de recubrimiento de cobre que comprenden una fuente de iones cobre, un ácido, un supresor, un acelerador y un nivelador que puede ser poli[bis(2-cloroetil)eteralt-1,3-bis[3-(dimetilamino)propil]urea (Nº CAS 68555-36-2) que contiene un átomo de haluro unido a un compuesto orgánico (por ejemplo, enlaces covalentes C-Cl) en al menos un extremo.

25 Los polímeros que contienen grupos urea se conocen además en la técnica a partir del documento EP 2 735 627 A1 como niveladores para la deposición electrolítica de cobre. Tales polímeros se pueden obtener mediante una poliadición de derivados de aminourea y nucleófilos. El documento WO 2011/029781 divulga los mismos polímeros para la deposición electrolítica de zinc.

40 Descripción modificada (versión corregida) de fecha 28.11.2019 P60859/EP SH

El documento GB 1 529 046 A se refiere a compuestos que contienen polioxialquileno con terminación ureido sustituidos o no sustituidos y un método para preparar estos compuestos.

45 El documento US 5.380.942 A se refiere a compuestos que contienen grupos bis-ureido unidos por un resto alquilenoxi o restos alquilenoxi recurrentes. El 2-nitrógeno de cada grupo ureido puede llevar grupos que comprenden hidrógeno, arilo, alquilo o dialquilaminoalquilo, iguales o diferentes.

El documento US 2011/0130391 A1 se refiere a compuestos de ácido benzoico sustituido con ureido, composiciones que comprenden los compuestos y métodos para tratar o prevenir enfermedades asociadas con mutaciones sin sentido de ARNm mediante la administración de estos compuestos o composiciones.

50 El documento US 2009/0205969 A1 describe polímeros reticulados hechos de urea, N,N-dialquilaminoalquilamina y N,N-bis-(aminoalquil)-alquilamina como aditivos para la deposición electrolítica de zinc.

También se describen polímeros similares a base de urea en el documento US 4.157.388 en el que todos los restos urea están unidos mediante puente de alcanodiilo que contiene nitrógeno, es decir: aminas secundarias, terciarias y similares. Los derivados catiónicos y su uso en baños electrolíticos de recubrimiento se describen en la solicitud de patente alemana. DE 10 2005 060 030 A1. Los restos urea individuales en estos polímeros están unidos por derivados

de amonio cuaternario.

5 Los isocianatos se han utilizado durante mucho tiempo en la química preparativa, en particular en la química de polímeros cuando, por ejemplo, se forman poliuretanos. Normalmente, en estos casos se utilizan moléculas con dos o más restos isocianato. Sin embargo, tales moléculas con dos o más restos isocianato carecen de suficiente selectividad de los grupos isocianato individuales, teniendo todos una reactividad similar frente a nucleófilos tales como las aminas. Las reacciones que requieren una alta regioselectividad son, por tanto, problemáticas. Sin embargo, cuando se utilizan aditivos, por ejemplo en los procedimientos de recubrimiento, es deseable que los aditivos tengan una estructura uniforme, ya que no todos los regioisómeros y subproductos pueden tener las mismas propiedades, por ejemplo, cuando se utilizan en un baño de recubrimiento.

10 Además, se han utilizado poliuretanos en baños de recubrimiento. Por ejemplo, el documento EP 2 489 762 A2 describe poliuretanos para su uso en baños de recubrimiento.

15 Sin embargo, dichos aditivos, cuando se utilizan en baños ácidos de recubrimiento de cobre, no son adecuados para cumplir con los requisitos actuales y futuros en la fabricación de placas de circuitos impresos avanzadas, sustratos de CI y metalización de sustratos semiconductores y de vidrio. Dependiendo de la disposición de los circuitos, las BMV en las placas de circuitos impresos y los sustratos de los CI deben rellenarse con cobre no solo de manera conformacional sino por completo. Los requisitos típicos para el relleno de las BMV son, por ejemplo: obtener una BMV completamente rellena sin depositar más de 12 a 18 µm de cobre sobre las áreas planas vecinas del sustrato y creando al mismo tiempo una deformación en la superficie exterior de la BMV rellena de no más de 5 µm.

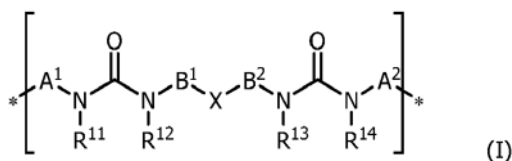
20 En la metalización de obleas semiconductoras, el relleno de TSV debe conducir a un relleno con cobre completo y sin huecos no creando más de 1/5 del diámetro de vía de cobre sobrerrecubierto sobre las áreas planas vecinas. Se exigen requisitos similares para el relleno con cobre de vías pasantes de vidrio .

Objetivo de la presente invención

25 Por tanto, un objetivo de la presente invención es superar las deficiencias de la técnica anterior. Por tanto, un objetivo adicional de la presente invención es proporcionar un compuesto adecuado para ser utilizado en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente en una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, por ejemplo, como nivelador y/o supresor. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un método para la preparación de tales compuestos. Otro objetivo más de la presente invención es proporcionar una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, que idealmente sea capaz de rellenar estructuras cóncavas sin huecos y/o deformaciones.

30 Sumario de la invención

Los objetivos mencionados anteriormente se resuelven mediante el aditivo de ureileno que comprende al menos una unidad estructural representada por la fórmula (I):



donde:

35 A¹ y A² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

B¹ y B² son independientemente grupos alcanodiilo;

R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; y

40 X se selecciona entre el grupo que consiste en:

- unidades estructurales representadas por la fórmula (II):



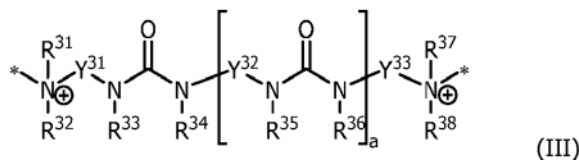
donde:

R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo

arilo; y

Y²¹ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo);

- unidades estructurales representadas por la fórmula (III):



5

donde:

R³¹, R³², R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 R³³, R³⁴, cada R³⁵ y cada R³⁶ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

Y³¹ e Y³³ son independientemente grupos alcanodiilo;

cada Y³² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo); y

a es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;

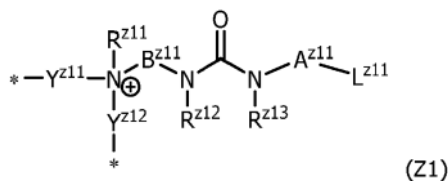
- 15 • unidades estructurales representadas por la fórmula (IV):



donde:

R⁴¹, R⁴², R⁴³ y R⁴⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

Z está representado por una de las siguientes fórmulas (Z1) a (Z3):



20

donde:

Y^{z11} e Y^{z12} son independientemente grupos alcanodiilo;

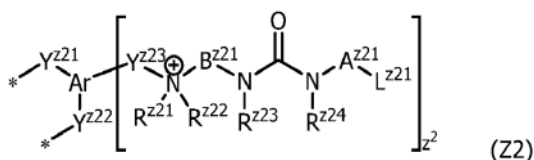
A^{z11} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

- 25 B^{z11} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

R^{z11} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

R^{z12} y R^{z13} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

L^{z11} se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;



donde:

Ar es un grupo aromático;

Y^{z21} , Y^{z22} y cada Y^{z23} independientemente son grupos alcanodiilo;

5 cada A^{z21} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

cada B^{z21} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

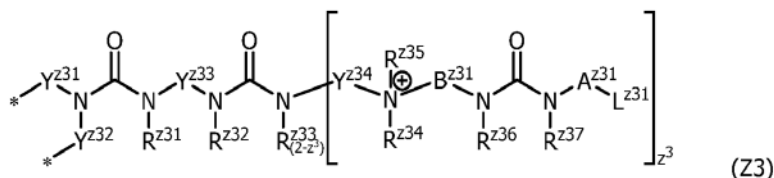
cada R^{z21} y cada R^{z22} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada R^{z23} y cada R^{z24} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 cada L^{z21} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

z^2 es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

y



donde:

15 Y^{z31} , Y^{z32} , Y^{z33} y cada Y^{z34} son independientemente grupos alcanodiilo;

cada A^{z31} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

cada B^{z31} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

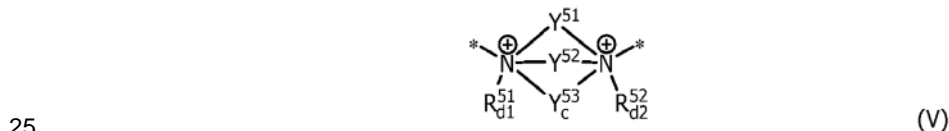
20 R^{z31} , R^{z32} , R^{z33} , cada R^{z36} y cada R^{z37} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada R^{z34} y cada R^{z35} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada L^{z31} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

z^3 es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

- unidades estructurales representadas por la fórmula (V):



25 donde:

cada R^{51} y cada R^{52} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada uno de Y^{51} , Y^{52} e Y^{53} es independientemente un grupo alcanodiilo;

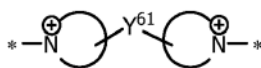
30 c se selecciona entre 0 y 1;

$d1$ es un número entero expresado por la ecuación matemática $d1 = (1-c)$;

$d2$ es un número entero expresado por la ecuación matemática $d2 = (1-c)$; y

y

- unidades estructurales representadas por la fórmula (VI):



(VI)

donde:

Y⁶¹ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo y un grupo alcanodiil-urediil-alcanodiilo.

5 Los objetivos descritos anteriormente se alcanzan adicionalmente mediante el uso de los aditivos de ureileno según la invención en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente en una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, más preferiblemente en una composición de deposición electrolítica de cobre o de aleación de cobre, en particular como nivelador y/o supresor en la misma.

10 Los objetivos descritos anteriormente también se alcanzan mediante la composición de deposición de metal o de aleación de metal que comprende al menos un tipo de iones metálicos reducibles, preferiblemente iones de cobre, y al menos un aditivo de ureileno según la invención.

Además, los objetivos descritos anteriormente se alcanzan mediante el uso de la composición de deposición según la invención para formar una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una superficie de un sustrato.

15 Además, los objetivos descritos anteriormente se alcanzan mediante el método para depositar (de forma preferible, electrolíticamente) una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una superficie de un sustrato que comprende las siguientes etapas del método:

- i. proporcionar el sustrato que tiene dicha al menos una superficie;
- ii. poner en contacto dicha al menos una superficie del sustrato con la composición de deposición según la invención que comprende el al menos un aditivo de ureileno;
- 20 iii. opcionalmente, aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo; y

formar así la capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente la capa de cobre o de aleación de cobre, sobre dicha al menos una superficie del sustrato.

25 De manera ventajosa, los aditivos de ureileno permiten obtener tasas de recubrimiento mejoradas cuando se usan como aditivos tales como supresores y/o niveladores, por ejemplo en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, como en baños de recubrimiento de cobre electrolíticos (véanse los experimentos de recubrimiento 5.1 frente a C2).

Breve descripción de las figuras

30 La Figura 1 muestra los resultados del experimento de recubrimiento 5.1 de la invención (Figura 1A) y un experimento de recubrimiento comparativo con una polietilenimina como nivelador (el experimento de recubrimiento comparativo C2 se muestra en la Figura 1B). Aunque se realiza en condiciones idénticas por lo demás, el relleno logrado con los experimentos de recubrimiento de la invención es mucho más completo en comparación con el experimento de recubrimiento comparativo. Por tanto, es obvio que la presente invención permite tasas de recubrimiento mejoradas que son muy deseadas en la industria electrónica y de semiconductores.

Descripción detallada de la invención

35 Los porcentajes a lo largo de esta memoria descriptiva son porcentajes en peso (% en peso) a menos que se indique lo contrario. Las concentraciones dadas en esta memoria descriptiva se refieren al volumen o masa de las soluciones/composiciones completas a menos que se indique lo contrario. Los términos "deposición", "depositar" y "recubrimiento" se usan indistintamente en el presente documento. Además, "capa" y "depósito" también se utilizan como sinónimos en esta memoria descriptiva. Se entiende que los modos de realización de la presente invención descritos en esta memoria descriptiva pueden combinarse a menos que esto no sea técnicamente factible o esté específicamente excluido. Los términos "composición de deposición" y "baño de recubrimiento" son sinónimos en el contexto de la presente invención. Los términos "sustitución" y "funcionalización" se utilizan indistintamente en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones. Una "composición de deposición electrolítica de metal o de aleación de metal" se entiende en el presente documento como una composición adecuada para ser utilizada para la deposición electrolítica de un metal o de una aleación de metal. El isocianato, la monoamina, el intermedio y el material de partida multifuncional se denominan "reactivos" en la presente memoria.

50 El término "grupo alquilo" según la presente invención comprende grupos alquilo ramificados o no ramificados que comprenden elementos estructurales cíclicos y/o no cíclicos, en los que los elementos estructurales cíclicos de los grupos alquilo requieren naturalmente al menos tres átomos de carbono. Grupo alquilo de C1-CX en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a grupos alquilo que tienen de 1 a X átomos de carbono (siendo X un número entero). Un grupo alquilo de C1-C8 incluye, por ejemplo, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo,

isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, isopentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo y octilo. Teóricamente, los grupos alquilo sustituidos se pueden obtener reemplazando al menos un hidrógeno por un grupo funcional. A menos que se indique lo contrario, los grupos alquilo se seleccionan preferiblemente entre los grupos alquilo de C1-C8 sustituidos o no sustituidos, más preferiblemente entre los grupos alquilo de C1-C4 sustituidos o no sustituidos debido a su solubilidad mejorada en agua.

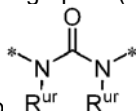
El término "grupo arilo" según la presente invención se refiere a restos hidrocarbonados aromáticos con forma de anillo, por ejemplo fenilo o naftilo, en los que los átomos de carbono individuales del anillo pueden reemplazarse por N, O y/o S, por ejemplo benzotiazolilo. Además, los grupos arilo están eventualmente sustituidos reemplazando un átomo de hidrógeno en cada caso por un grupo funcional. El término grupo arilo de C5-CX se refiere a grupos arilo que tienen de 5 a X átomos de carbono (donde uno o más átomos de carbono están opcionalmente reemplazados por N, O y/o S (sin cambiar el número de 5 a X) y X es un número entero) en el grupo aromático en forma de anillo. A menos que se indique lo contrario, los grupos arilo se seleccionan preferiblemente entre los grupos arilo de C5-C10 sustituidos o no sustituidos, más preferiblemente entre los grupos arilo de C5-C6 sustituidos o no sustituidos debido a su solubilidad mejorada en agua. Naturalmente, un grupo arilo de C5 requiere la sustitución de al menos un átomo de carbono por un heteroátomo capaz de donar electrones como nitrógeno, azufre u oxígeno.

El término "grupo alcanodiilo" es el derivado correspondiente de un grupo alquilo que tiene dos sitios de enlace. A veces, los grupos alcanodiilo se denominan grupos alquileo en la técnica. Grupo alcanodiilo de C1-CX en esta memoria descriptiva (siendo X un número entero) y en las reivindicaciones se refiere a grupos alcanodiilo que tienen de 1 a X átomos de carbono, por ejemplo 1-12. Se prefieren los grupos alcanodiilo no sustituidos por la facilidad de síntesis, a menos que se indique lo contrario en el presente documento. Las explicaciones y preferencias descritas para los grupos alquilo también se aplican a los grupos alcanodiilo.

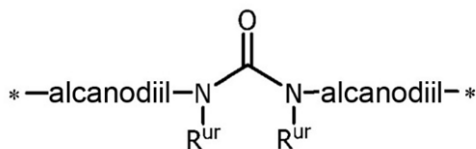
En la técnica, el término "grupo poli(oxialcanodiilo)" se usa a menudo de manera intercambiable con los términos "poliéter", "polialquilenglicol" y similares. Los grupos poli(oxialcanodiilo) se pueden preparar, por ejemplo, mediante polimerización (con anillo abierto) de epóxidos adecuados, tales como los óxidos de alquileo como el óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno. Un grupo oligo(oxialcanodiilo) es un derivado más corto del mencionado anteriormente con menos unidades de repetición derivadas de los epóxidos anteriores, por ejemplo de 2 a 4. Los grupos poli(oxialcanodiilo) normalmente tienen 5 o más unidades de repetición.

Un grupo alcanodiiloxialcanodiilo se puede representar como *-alcanodiil-O-alcanodiilo-*. De manera similar, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo) se pueden representar de la misma manera en la que, por ejemplo, el grupo alcanodiilo representado en el lado derecho se reemplaza por un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo), respectivamente.

Un grupo alcanodiil-urediil-alcanodiilo comprende un grupo urediilo unido entre dos grupos alcanodiilo. Un grupo urediilo se puede describir como un grupo di(λ^2 -azanil)metanona (con un R^{ur} unido a cada átomo de nitrógeno).



Opcionalmente se representa como R^{ur} R^{ur} seleccionándose cada R^{ur} independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; preferiblemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; son más preferiblemente hidrógeno. Normalmente, los dos grupos alcanodiilo se unen a los dos átomos de nitrógeno diferentes del grupo urediilo. Dicho grupo de los grupos alcanodiil-urediil-alcanodiilo se pueden representar preferiblemente como



A menos que se indique lo contrario, los grupos definidos anteriormente están sustituidos o no sustituidos. Los grupos funcionales como sustituyentes se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en oxo (=O), hidroxilo (-OH), amino (-NH₂), carbonilo (-CHO) y carboxilo (-CO₂H) para mejorar la solubilidad de los compuestos relevantes en disolventes polares como el agua, más preferiblemente hidroxilo para mejorar la solubilidad de los compuestos relevantes en disolventes polares como el agua y evitar posibles reacciones secundarias no deseadas durante la síntesis. En un modo de realización de la presente invención, los grupos preferiblemente no están sustituidos a menos que se indique lo contrario a continuación. Oxo no debe confundirse con oxi (-O-) que suele ser un átomo de oxígeno de un resto éter.

Si se va a seleccionar más de un sustituyente en un determinado grupo, cada uno de los sustituyentes se selecciona independientemente entre sí a menos que se indique lo contrario en el presente documento. Los modos de realización descritos a continuación se pueden combinar sin restricciones a menos que se indique lo contrario en el presente documento o si su combinación es técnicamente imposible. Además, los números variables de átomos de carbono de

varios modos de realización preferidos para un resto, por ejemplo, los átomos de carbono de un grupo alquilo, pueden combinarse libremente. Los modos de realización preferidos descritos para un aspecto de la presente invención, son aplicables *mutatis mutandis* para todos los demás aspectos de la presente invención a menos que se indique lo contrario en el presente documento.

5 Los sitios de unión en varias fórmulas químicas se destacan como asteriscos.

Si X es una unidad estructural representada por la fórmula (II), el átomo de nitrógeno que lleva R²¹ y R²² está unido a B¹ y el átomo de nitrógeno que lleva R²³ y R²⁴ está unido a B², respectivamente.

Si X es una unidad estructural representada por la fórmula (III), el átomo de nitrógeno que lleva R³¹ y R³² está unido a B¹ y el átomo de nitrógeno que lleva R³⁷ y R³⁸ está unido a B², respectivamente.

10 Si X es una unidad estructural representada por la fórmula (IV), el átomo de nitrógeno que lleva R⁴¹ y R⁴² está unido a B¹ y el átomo de nitrógeno que lleva R⁴³ y R⁴⁴ está unido a B², respectivamente.

Si Z está representado por la fórmula (Z1), el átomo de nitrógeno que lleva R⁴¹ y R⁴² está unido a Y^{z11} y el átomo de nitrógeno que lleva R⁴³ y R⁴⁴ está unido a Y^{z12}, respectivamente.

15 Si Z está representado por la fórmula (Z2), el átomo de nitrógeno que lleva R⁴¹ y R⁴² está unido a Y^{z21} y el átomo de nitrógeno que lleva R⁴³ y R⁴⁴ está unido a Y^{z22}, respectivamente. Los grupos individuales Y^{z21}, Y^{z22} e Y^{z23} están unidos a los átomos del anillo del grupo Ar.

Si Z está representado por la fórmula (Z3), el átomo de nitrógeno que lleva R⁴¹ y R⁴² está unido a Y^{z31} y el átomo de nitrógeno que lleva R⁴³ y R⁴⁴ está unido a Y^{z32}, respectivamente.

20 A continuación y en las reivindicaciones dependientes, se describen detalles adicionales y modos de realización preferidos de los aditivos de ureileno que se ha encontrado que son particularmente útiles cuando se aplican los aditivos de ureileno como aditivos en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente en una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, particularmente en una composición de deposición electrolítica de cobre o de aleación de cobre.

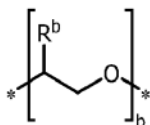
Fórmula (I)

25 Preferiblemente, B¹ y B² son independientemente un grupo alcanodiilo de C1-C8, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4, aún más preferiblemente B¹ y B² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo, B¹ y B² son más preferiblemente etano-1,2-diilo.

30 Preferiblemente, B¹ y B² son grupos alcanodiilo no sustituidos para evitar reacciones secundarias durante la síntesis de los aditivos de ureileno.

Preferiblemente, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ son hidrógeno.

Preferiblemente, A¹ y A² están representados independientemente por la siguiente fórmula (A-1):



(A-1)

35 donde cada R^b se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; preferiblemente entre hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente entre hidrógeno y un grupo metilo; b es un número entero que varía de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 7 a 50.

Si A¹ y A² están representados por la fórmula (A-1), preferiblemente están unidos a los respectivos átomos de nitrógeno en la fórmula (I) a través de los átomos de carbono que llevan R^b en dicha fórmula.

40 En un modo de realización de la presente invención, A¹ y A² son independientemente grupos poli(oxialcanodiilo). Preferiblemente, dichos grupos poli(oxialcanodiilo) son copolímeros. Preferiblemente, la tacticidad de los grupos poli(oxialcanodiilo) copoliméricos es atáctica, isotáctica o sindiotáctica. Los grupos poli(oxialcanodiilo) pueden ser copolímeros aleatorios, copolímeros alternos o copolímeros de bloques. Se prefieren los copolímeros de bloques.

Fórmula (II)

45 Preferiblemente, R²¹, R²², R²³ y R²⁴ son independientemente grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente R²¹, R²², R²³ y R²⁴ son grupos metilo.

Preferiblemente, Y^{21} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C2-C12 y un grupo (alcanodiilo de C1-C6)-oxi-(alcanodiilo de C1-C6), más preferiblemente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C3-C8 y un grupo (alcanodiilo de C2-C4)-oxi-(alcanodiilo de C2-C4), incluso más preferiblemente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C3-C6 y un grupo (alcanodiilo de C2-C3)-oxi-(alcanodiilo de C2-C3).

Fórmula (III)

Las preferencias y los detalles dados para R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} se aplican independientemente de los mismos a cada uno de R^{33} , R^{34} , cada uno de R^{35} y R^{36} y los dados para R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} se aplican independientemente de los mismos a R^{31} , R^{32} , R^{37} y R^{38} .

Preferiblemente, Y^{31} e Y^{33} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C8, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C4.

Preferiblemente, cada Y^{32} es un grupo alcanodiilo de C2-C12, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C4-C8, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C5-C7.

Preferiblemente, a es 1 ó 2, a es más preferiblemente 1.

15 Fórmula (IV)

En un modo de realización de la presente invención, Z está representado por la fórmula (Z1). En otro modo de realización de la presente invención, Z está representado por la fórmula (Z2). En un modo de realización adicional de la presente invención, Z está representado por la fórmula (Z3).

Las preferencias y los detalles dados para R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} se aplican independientemente de los mismos a R^{41} , R^{42} , R^{43} y R^{44} .

Preferiblemente, cada uno de L^{z11} , L^{z21} y L^{z31} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo, cada uno de L^{z11} , L^{z21} y L^{z31} independientemente son más preferiblemente grupos alquilo, incluso más preferiblemente grupos alquilo de C1-C4, aún más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2 y aún más preferiblemente cada uno de L^{z11} , L^{z21} y L^{z31} son grupos metilo.

25 Fórmula (Z1)

Las preferencias y los detalles descritos para B^1 y B^2 se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, a B^{z11} y los descritos para A^1 y A^2 se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, a A^{z11} . Además, las preferencias y los detalles dados para R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} se aplican *mutatis mutandis* de los mismos a R^{z12} y R^{z13} y los dados para R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} se aplican, *mutatis mutandis* de los mismos, a R^{z11} . Preferiblemente, Y^{z11} e Y^{z12} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C1-C4, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C3.

L^{z11} es preferiblemente un grupo alquilo, más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C2, aún más preferiblemente un grupo metilo.

Fórmula (Z2)

Las preferencias y los detalles descritos para B^1 y B^2 se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, para B^{z21} y los descritos para A^1 y A^2 se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, a A^{z21} . Además, las preferencias y los detalles dados para R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} se aplican independientemente de los mismos a cada uno de R^{z23} y R^{z24} y los dados para R^{21} , R^{22} , R^{23} y R^{24} se aplican independientemente de los mismos a cada uno de R^{z21} y R^{z22} .

Ar es un grupo aromático que tiene al menos (z^2+2) grupos unidos a él y opcionalmente funcionalizados, por ejemplo, con uno o más grupos hidroxilo.

Ar es preferiblemente un grupo aromático de C5-C6, más preferiblemente un grupo benceno, incluso más preferiblemente un grupo benceno sustituido con hidroxilo.

Preferiblemente, Y^{z21} , Y^{z22} e Y^{z23} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C6, preferiblemente grupos alcanodiilo de C1-C4, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C1-C2, incluso más preferiblemente grupos metano-1,1-diilo.

Preferiblemente, z^2 es 1.

L^{z21} es preferiblemente un grupo alquilo, más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C2, aún más preferiblemente un grupo metilo.

50

Fórmula (Z3)

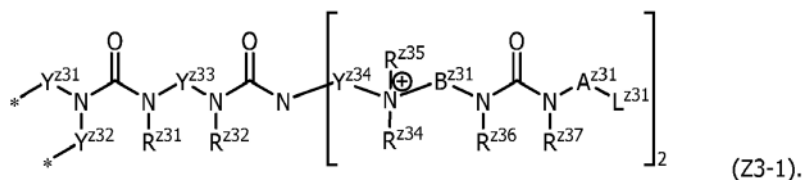
Las preferencias y los detalles descritos para B¹ y B² se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, a B^{z31} y los descritos para A¹ y A² se aplican independientemente de los mismos, *mutatis mutandis*, a A^{z31}. Además, las preferencias y los detalles dados para R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ se aplican independientemente de los mismos a cada R^{z31}, R^{z32}, R^{z33}, cada R^{z36} y cada R^{z37} y los dados para R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se aplican independientemente de los mismos a cada R^{z34} y R^{z35}.

Preferiblemente, Y^{z31}, Y^{z32} y cada Y^{z34} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C8, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C3-C4.

Preferiblemente, Y^{z33} es un grupo alcanodiilo de C1-C12, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C10, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C4-C8 y aún más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C5-C6.

L^{z31} es preferiblemente un grupo alquilo, más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C2 y aún más preferiblemente un grupo metilo.

En la fórmula (Z3), R^{z33} solo está presente en los casos en que z³ es 1. Preferiblemente, z³ es 2. En los últimos casos, el resto respectivo está representado por la fórmula (Z3-1):



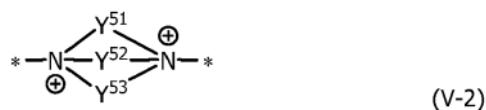
Fórmula (V)

Las preferencias y los detalles dados para R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se aplican independientemente de los mismos a R⁵¹ y R⁵².

Preferiblemente, cada Y⁵¹, Y⁵² e Y⁵³ son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C4.


Preferiblemente, c es 1.

En un modo de realización de la presente invención, la unidad estructural representada por la fórmula (V) está representada por una de las fórmulas (V-1) o (V-2):




donde R⁵¹, R⁵², Y⁵¹, Y⁵² e Y⁵³ se seleccionan independientemente entre los grupos definidos anteriormente. Preferiblemente, la unidad estructural representada por la fórmula (V) está representada por la fórmula (V-2).

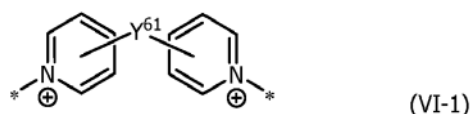
Fórmula (VI)

En la fórmula (VI), cada  representa independientemente un resto heterocíclico cargado tal como piridinio (el derivado catiónico de la piridina) o pirrolio (el derivado catiónico del pirrol). Estos restos heterocíclicos cargados incluyen naturalmente el(los) átomo(s) de nitrógeno representado(s). Los dos restos heterocíclicos cargados que se muestran en la fórmula (VI) están unidos a través de Y⁶¹.

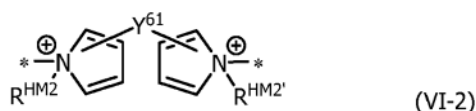
Preferiblemente, Y⁶¹ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C1-C6 y un grupo alcanodiilo de C1-C6-urediil- alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4 y un grupo alcanodiilo de C1-C3-urediilo-alcanodiilo de C1-C3.

Preferiblemente, los restos heterocíclicos cargados (representados como  en la fórmula (VI)) se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en piridinio y pirrolio, más preferiblemente son piridinio.

En un modo de realización de la presente invención, las unidades estructurales representadas por la fórmula (VI) están representadas por las fórmulas (VI-1) o (VI-2):



y



5 donde R^{HM2} y $R^{HM2'}$ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo, preferiblemente R^{HM2} y $R^{HM2'}$ son independientemente grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente grupos metilo.

10 En un modo de realización preferido de la presente invención, las unidades estructurales representadas por la fórmula (VI) están representadas por la fórmula (VI-1).

15 En un modo de realización de la presente invención, X se selecciona entre las unidades estructurales representadas por las fórmulas (II), (III), (IV) y (V). X se selecciona preferiblemente entre las unidades estructurales representadas por la fórmula (II) y las unidades estructurales representadas por la fórmula (III). Más preferiblemente, X es una unidad estructural representada por la fórmula (III). Esta selección permite mejoras adicionales cuando se usan los aditivos de ureileno en una composición de deposición de cobre a medida que aumenta la tasa de recubrimiento (en comparación con otros aditivos de ureileno y con niveladores o supresores estándar conocidos en la técnica tales como polietilenimina).

20 En un modo de realización de la presente invención, R^{11} , R^{12} , R^{13} , R^{14} , R^{33} , R^{34} , R^{35} , R^{36} , R^{z12} , R^{z13} , R^{z23} , R^{z24} , R^{z31} , R^{z32} , R^{z33} , R^{z36} y R^{z37} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente son hidrógeno.

En un modo de realización de la presente invención, R^{21} , R^{22} , R^{23} , R^{24} , R^{31} , R^{32} , R^{37} , R^{38} , R^{41} , R^{42} , R^{43} , R^{44} , R^{51} , R^{52} , R^{z11} , R^{z21} , R^{z22} , R^{z34} y R^{z35} se seleccionan independientemente entre sí y son independientemente grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente son grupos metilo.

25 En un modo de realización de la presente invención, B^1 , B^2 , B^{z11} , B^{z21} y B^{z31} son grupos alcanodiilo no sustituidos por las razones descritas anteriormente.

En un modo de realización de la presente invención, B^1 , B^2 , B^{z11} , B^{z21} y B^{z31} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C8, preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C6, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C4, incluso más preferiblemente se seleccionan entre el grupo que consiste en etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo, lo más preferiblemente son etano-1,2-diilo.

30 En un modo de realización de la presente invención, A^1 , A^2 , A^{z11} , A^{z21} y A^{z31} se seleccionan entre los grupos definidos anteriormente y las preferencias y detalles dados para A^1 y A^2 se aplican a todos ellos.

Por lo tanto, en un modo de realización de la presente invención, A^1 , A^2 , A^{z11} , A^{z21} y A^{z31} están representados independientemente por la siguiente fórmula (A-1):



35 donde cada R^b se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; preferiblemente entre hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente entre hidrógeno y grupo metilo; b es un número entero que varía de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 7 a 50.

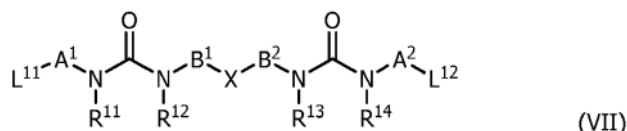
En un modo de realización preferido de la presente invención, el aditivo de ureileno según la invención comprende una unidad estructural (única) representada por la fórmula (I).

40 Preferiblemente, el aditivo de ureileno según la invención no comprende ningún grupo funcional haluro (o haluro unido a compuestos orgánicos) tal como C-Cl o C-Br.

Preferiblemente, el aditivo de ureileno según la invención es un grupo de bloqueo L^{11} unido a A^1 y/o un grupo de

bloqueo L¹² unido a A² donde los grupos de bloqueo L¹¹ y/o L¹² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; L¹¹ y/o L¹² son preferiblemente de forma independiente grupos alquilo, más preferiblemente grupos alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2, aún más preferiblemente grupos metilo. Más preferiblemente, el aditivo de ureileno comprende ambos grupos de bloqueo L¹¹ y L¹².

- 5 Particularmente preferible, el aditivo de ureileno según la invención comprende una unidad estructural (única) representada por la fórmula (I) y un grupo de bloqueo L¹¹ unido a A¹ y un grupo de bloqueo L¹² unido a A². Este aditivo de ureileno particularmente preferido está representado por la fórmula (VII) con las condiciones, detalles y preferencias descritas anteriormente aplicando *mutatis mutandis*:



- 10 Como los aditivos de ureileno según la invención están cargados catiónicamente, requieren que haya suficientes aniones como contracargas. Dichos aniones pueden ser iones hidróxido, iones sulfato, iones hidrógenosulfato, iones carbonato, iones hidrógenocarbonato, iones alquilsulfonato como metanosulfonato, iones alcarilsulfonato, iones arilsulfonato como tosilato, iones alquilcarboxilato, iones alcarilcarboxilato, iones arilcarboxilato, iones fosfato, iones hidrógenofosfato, iones dihidrógenofosfato, iones fosfonato e iones haluro tales como iones cloruro. Se prefieren iones haluro, iones sulfato, iones alquilsulfonato e iones arilsulfonato.

15 En un modo de realización de la presente invención, los iones haluro que sirven como contraiones del aditivo de ureileno cargado positivamente según la invención se reemplazan después de la preparación del aditivo de ureileno según la invención por otros aniones seleccionados entre los descritos anteriormente. Los iones haluro se pueden reemplazar, por ejemplo, mediante intercambio iónico sobre una resina de intercambio iónico adecuada. Las resinas de intercambio iónico más adecuadas son las resinas de intercambio iónico básicas como Amberlyst® A21. Los iones haluro se pueden reemplazar añadiendo un ácido inorgánico y/o un ácido orgánico que contenga los aniones adecuados para la resina de intercambio iónico. El enriquecimiento de iones haluro en una composición de deposición, en particular un baño de recubrimiento de cobre, durante el uso puede evitarse si los aditivos de ureileno según la invención están libres de iones haluro.

25 **Método de preparación del aditivo de ureileno.**

La presente invención se refiere además a un método para preparar un aditivo de ureileno, preferiblemente el aditivo de ureileno según la invención. Este método de preparación incluye hacer reaccionar al menos un isocianato representado por la fórmula (ISO):



30 donde:

B es un grupo alcanodiilo; y

LG es un grupo saliente adecuado para ser reemplazado por sustitución nucleofílica;

con

al menos una monoamina que comprende una unidad estructural representada por la fórmula (MA):



35 donde:

A se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo); y

cada R^{MA1} y R^{MA2} se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

y se forma así al menos un intermedio;

- 40 y dicho al menos un intermedio se hace reaccionar con al menos un material de partida multifuncional seleccionado entre el grupo que consiste en diaminas, ureaaminas, triaminas, aminas aromáticas, diureaoligoaminas, aminas cíclicas y aminas heterocíclicas

donde:

las diaminas están representadas por la fórmula (DA):

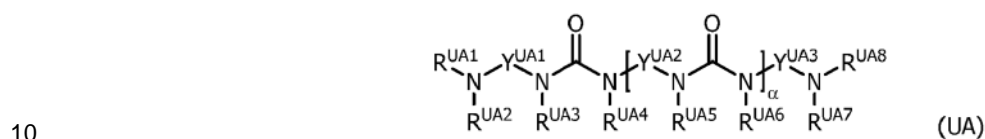


donde:

5 R^{DA1} , R^{DA2} , R^{DA3} y R^{DA4} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo; e

Y^{DA} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo);

las ureaaminas están representadas por la fórmula (UA):



donde:

R^{UA1} , R^{UA2} , R^{UA7} y R^{UA8} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo; y

15 R^{UA3} , R^{UA4} , cada R^{UA5} y cada R^{UA6} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

Y^{UA1} e Y^{UA3} son independientemente grupos alcanodiilo;

cada Y^{UA2} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo); y

α es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;

20 las triaminas están representadas por la fórmula (TA):

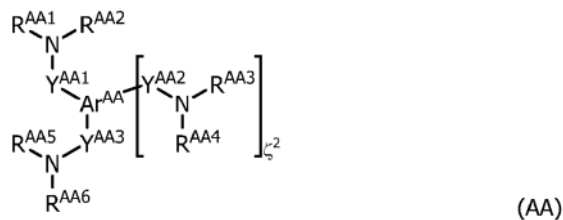


donde:

Y^{TA1} e Y^{TA2} son independientemente grupos alcanodiilo;

25 R^{TA1} , R^{TA2} , R^{TA3} , R^{TA4} y R^{TA5} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

las aminas aromáticas están representadas por la fórmula (AA):



donde:

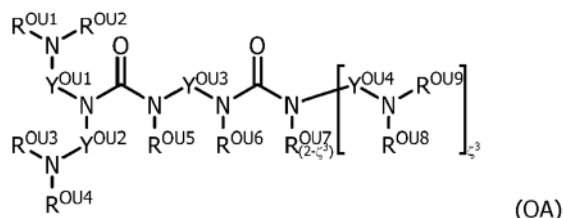
Ar^{AA} es un grupo aromático;

30 Y^{AA1} , cada Y^{AA2} e Y^{AA3} son independientemente grupos alcanodiilo;

R^{AA1} , R^{AA2} , R^{AA3} , R^{AA4} , R^{AA5} , R^{AA5} y R^{AA6} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

ζ^2 es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

las diureaoligoaminas están representadas por la fórmula (OA):



5

donde:

Y^{OU1} , Y^{OU2} , Y^{OU3} y cada Y^{OU4} son independientemente grupos alcanodiilo;

R^{OU5} , R^{OU6} y cada R^{OU7} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 R^{OU1} , R^{OU2} , R^{OU3} , R^{OU4} , cada R^{OU8} y cada R^{OU9} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

ζ^3 es un número entero seleccionado entre 1 y 2; y

las aminas cíclicas están representadas por la fórmula (CA):



15 donde:

R^{CA1} y R^{CA2} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

Y^{CA1} , Y^{CA2} e Y^{CA3} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alcanodiilo;

χ es un número entero seleccionado entre 0 y 1; y

δ_1 es un número entero expresado por la ecuación matemática $\delta_1 = (1-\chi)$;

20 δ_2 es un número entero expresado por la ecuación matemática $\delta_2 = (1-\chi)$;

las aminas heterocíclicas están representadas por la fórmula (HA):



donde:

Y^{AH} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo y un grupo alcanodiil-urediil-alcanodiilo.

25 A continuación, se describen modos de realización preferidos de los reactivos que resultaron ser particularmente útiles, especialmente cuando se usan los aditivos de ureileno resultantes en composiciones de deposición electrolítica de cobre o de aleaciones de cobre, por ejemplo, como supresores y/o niveladores.

Isocianato (ISO)

30 Preferiblemente, B es un grupo alcanodiilo de C1-C8, preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4, aún más preferiblemente B se selecciona entre el grupo que consiste en etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo, lo más preferiblemente B es etano-1,2-diilo.

LG es un grupo saliente adecuado para ser reemplazado por sustitución nucleofílica, tal como por un grupo amina, por ejemplo por uno de los grupos amina del al menos un material de partida multifuncional. LG no es un grupo

isocianato. Los grupos salientes típicos para LG se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en haluros tales como cloruro, bromuro, yoduro, alcanosulfonato tal como mesilato, arilsulfonato tal como tosilato, LG se selecciona más preferiblemente entre el grupo que consiste en cloruro y bromuro, incluso más preferiblemente cloruro. El LG, una vez reemplazado por sustitución nucleofílica, puede formar la base para que los aniones estén presentes como contracargas para el aditivo ureileno.

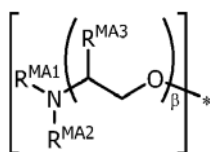
En un modo de realización de la presente invención, el al menos un isocianato se selecciona entre el grupo que consiste en 1-cloro-2-isocianatoetano (N° CAS 1943-83-5), 1-bromo-2-isocianatoetano (N° CAS 42865-19-0), 1-cloro-3-isocianatopropano (N° CAS 13010-19-0), isocianato de 2-cloroacetilo (N° CAS 4461-30-7), 2-isocianatoetano-1-sulfonato de metilo y mezclas de los mencionados anteriormente. Preferiblemente, el al menos un isocianato se selecciona entre el grupo que consiste en 1-cloro-2-isocianatoetano (N° CAS 1943-83-5), 1-cloro-3-isocianatopropano (N° CAS 13010-19-0), y mezclas de los mencionados anteriormente. Lo más preferiblemente, el al menos un isocianato es 1-cloro-2-isocianatoetano. Las preferencias se deben a la mejora de los rendimientos y la menor aparición de reacciones secundarias.

Monoamina (MA)

La al menos una monoamina tiene preferiblemente un único resto amina que reacciona en el método de preparación del aditivo de ureileno según la invención con el al menos un isocianato con lo que se forma el al menos un intermedio. El al menos un intermedio comprende un resto urea que se forma a partir del resto amina del al menos una monoamina y el resto isocianato del isocianato.

En un modo de realización de la presente invención, A es un grupo poli(oxialcanodiilo). Preferiblemente, dicho grupo poli(oxialcanodiilo) que forma A es un copolímero. Su tacticidad es preferentemente atáctica, isotáctica o sindiotáctica. El grupo poli(oxialcanodiilo) puede ser un copolímero aleatorio, un copolímero alterno o un copolímero de bloques. Se prefiere un copolímero de bloques.

Por lo tanto, se prefiere que la al menos una monoamina comprenda una unidad estructural representada por la fórmula (MA-1):

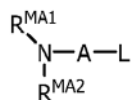


(MA-1)

donde cada $\text{R}^{\text{MA}3}$ se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; preferiblemente entre hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente entre hidrógeno y un grupo metilo; y β es un número entero que varía de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 7 a 50.

$\text{R}^{\text{MA}1}$ y $\text{R}^{\text{MA}2}$ se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente, es hidrógeno. Se prefiere particularmente que al menos uno de $\text{R}^{\text{MA}1}$ y $\text{R}^{\text{MA}2}$ sea hidrógeno para facilitar la formación del intermedio.

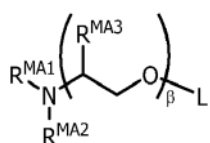
En un modo de realización de la presente invención, la al menos una monoamina comprende un grupo de bloqueo L unido a A. Por tanto, se prefiere que la al menos una monoamina esté representada por la siguiente fórmula (MA-2):



(MA-2)

donde $\text{R}^{\text{MA}1}$, $\text{R}^{\text{MA}2}$ y A se seleccionan entre los grupos definidos anteriormente y L se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo, preferiblemente un grupo alquilo, más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente un grupo alquilo de C1-C2, todavía incluso más preferiblemente un grupo metilo. L es un grupo de bloqueo para A.

En un modo de realización preferido de la presente invención, la al menos una monoamina está representada por la siguiente fórmula (MA-3)



(MA-3)

siendo $\text{R}^{\text{MA}1}$, $\text{R}^{\text{MA}2}$, $\text{R}^{\text{MA}3}$, β y L seleccionados entre los grupos definidos anteriormente.

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una monoamina se selecciona entre el grupo que consiste en Surfonomine® B-60 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_1\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_9\text{-NH}_2$), Surfonomine® B-100 ($\text{C}_9\text{H}_{19}\text{-}\phi\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{12.5}\text{-OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-NH}_2$), Surfonomine® B-200 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_6\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{29}\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-100 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{19}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_3\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-200 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{41}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_4\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-207 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{33}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{10}\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-300 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{58}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_8\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-600 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_1\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_9\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-1000 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{19}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_3\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-2005 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_6\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{29}\text{-NH}_2$) y Jeffamine® M-2070 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{31}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{10}\text{-NH}_2$) y mezclas de los mencionados anteriormente. Jeffamines® y Surfonomines® son fabricados y distribuidos por Huntsman Corp.

- 10 Preferiblemente, la al menos una monoamina se selecciona entre el grupo que consiste en Surfonomine® B-60 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_1\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_9\text{-NH}_2$), Surfonomine® B-200 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_6\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{29}\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-100 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{19}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_3\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-200 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{41}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_4\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-207 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{33}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{10}\text{-NH}_2$), Surfonomine® L-300 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{58}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_8\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-600 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_1\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_9\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-1000 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{19}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_3\text{-NH}_2$), Jeffamine® M-2005 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_6\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{29}\text{-NH}_2$) y Jeffamine® M-2070 ($\text{CH}_3\text{-[OCH}_2\text{CH}_2\text{]}_{31}\text{-[OCH}_2\text{CH(CH}_3\text{)]}_{10}\text{-NH}_2$) y mezclas de los mencionados anteriormente.

Materiales de partida multifuncionales

Diaminas (DA)

- 20 Preferiblemente, $R^{\text{DA}1}$, $R^{\text{DA}2}$, $R^{\text{DA}3}$ y $R^{\text{DA}4}$ son independientemente grupos alquilo de C1-C4, más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2, lo más preferiblemente $R^{\text{DA}1}$, $R^{\text{DA}2}$, $R^{\text{DA}3}$ y $R^{\text{DA}4}$ son grupos metilo.

- 25 Preferiblemente, Y^{DA} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C2-C12 y un grupo (alcanodiilo de C1-C6)-oxi-(alcanodiilo de C1-C6), más preferiblemente se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C3-C8 y un grupo (alcanodiilo de C2-C4)-oxi-(alcanodiilo de C2-C4), incluso más preferiblemente se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C3-C6 y un grupo (alcanodiilo de C2-C3)-oxi-(alcanodiilo de C2-C3).

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una diamina se selecciona entre el grupo que consiste en 2,2'-oxibis(N,N-dimetiletan-1-amina) (Nº CAS 3033-62-3), N'-(2-(dimetilamino)etilo)-N',N'',N''-trimetiletano-1,2-diamina (Nº CAS 3030-47-5), 1,3-bis(dimetilamino)propan-2-ol (Nº CAS 5966-51-8), 1,3-di(piridin-4-il)propano (Nº CAS 17252-51-6) y mezclas de los mencionados anteriormente.

30 Ureaaminas (UA)

Las ureaaminas comprenden dos restos amina que se pueden usar en la reacción con el al menos un intermedio.

Preferiblemente, $R^{\text{UA}1}$, $R^{\text{UA}2}$, $R^{\text{UA}7}$ y $R^{\text{UA}8}$ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente son hidrógeno.

- 35 Preferiblemente, $R^{\text{UA}3}$, $R^{\text{UA}4}$, cada $R^{\text{UA}5}$ y cada $R^{\text{UA}6}$ son independientemente grupos alquilo de C1-C4, más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2, lo más preferiblemente son grupos metilo.

Preferiblemente, $Y^{\text{UA}1}$ e $Y^{\text{UA}3}$ son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C8, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C4.

Preferiblemente, cada $Y^{\text{UA}2}$ es un grupo alcanodiilo de C2-C12, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C4-C8, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C5-C7.

- 40 Preferiblemente, α es 0, 1 ó 2; α es más preferiblemente 0 ó 1; incluso más preferiblemente es 0.

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una ureaamina es 1,3-bis(3-(dimetilamino)propil)urea (Nº CAS 52338-87-1).

Las ureaaminas adecuadas se pueden preparar a modo de ejemplo haciendo reaccionar un diisocianato con un compuesto que tenga un resto amino adecuado.

45 Triaminas (TA)

Las triaminas comprenden tres restos amina que se pueden usar en la reacción con el al menos un intermedio.

Preferiblemente, $Y^{\text{TA}1}$ e $Y^{\text{TA}2}$ independientemente son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C1-C4, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C3.

- 50 Preferiblemente, $R^{\text{TA}1}$, $R^{\text{TA}2}$, $R^{\text{TA}3}$, $R^{\text{TA}4}$ y $R^{\text{TA}5}$ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente son grupos metilo.

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una triamina es una di(alcanodiil)triamina que tiene un sustituyente alquilo sobre el átomo de nitrógeno central (es decir, el átomo de nitrógeno que lleva el R^{TA3} en la fórmula (TA)) como N^1 -(2-aminoetilo)- N^1 -metiletano-1,2-diamina) o N^1 -(2-aminopropilo)- N^1 -metilpropano-1,3-diamina).

Aminas aromáticas (AA)

- 5 Las aminas aromáticas comprenden dos o más restos amina que se pueden usar en la reacción con el al menos un intermedio.

Ar^{AA} es un grupo aromático que tiene al menos (ζ^2+2) grupos unidos a los mismos y opcionalmente funcionalizado, por ejemplo con uno o más grupos hidroxilo.

- 10 Preferiblemente, Ar^{AA} es un grupo aromático de C5-C6, más preferiblemente un grupo benceno, incluso más preferiblemente un grupo benceno sustituido con hidroxilo.

Preferiblemente, Y^{AA1} , Y^{AA2} e Y^{AA3} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C6, preferiblemente un grupo alcanodiilo de C1-C4, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C1-C2, incluso más preferiblemente un grupo metano-1,1-diilo.

Preferiblemente, ζ^2 es 1.

- 15 En un modo de realización de la presente invención, la al menos una amina aromática es 2,4,6-tris((dimetilamino)metil)fenol (Nº CAS 90-72-2).

Diureaoligoaminas (OA)

Las diureaoligoaminas comprenden tres o más restos amina que se pueden usar en la reacción con el al menos un intermedio.

- 20 Preferiblemente, Y^{OU1} , Y^{OU2} y cada Y^{OU4} son independientemente grupos alcanodiilo de C1-C8, más preferiblemente grupos alcanodiilo de C2-C6, incluso más preferiblemente grupos alcanodiilo de C3-C4.

Preferiblemente, Y^{OU3} es un grupo alcanodiilo de C1-C12, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C10, incluso más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C4-C8, aún más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C5-C6.

- 25 Preferiblemente, R^{OU5} , R^{OU6} y cada R^{OU7} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; son más preferiblemente hidrógeno.

Preferiblemente, R^{OU1} , R^{OU2} , R^{OU3} , R^{OU4} , cada R^{OU8} , y cada R^{OU9} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente son grupos metilo.

Preferiblemente, ζ^3 es 2.

- 30 En un modo de realización de la presente invención, la al menos una diureaoligoamina es 1-(2-cloroetil)-3-(1-((1-(2-metoxietoxi)propan-2-il)oxi)propan-2-il)urea.

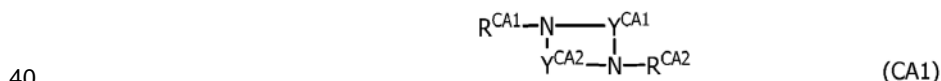
Aminas cíclicas (CA)

Preferiblemente, R^{CA1} y R^{CA2} son independientemente grupos alquilo de C1-C4, más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2, R^{CA1} y R^{CA2} son lo más preferiblemente grupos metilo.

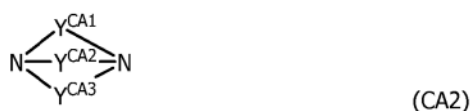
- 35 Preferiblemente, Y^{CA1} , Y^{CA2} e Y^{CA3} son independientemente un grupo alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4.

Preferiblemente, χ es 1 (y cada uno de $\delta 1$ y $\delta 2$ es por tanto 0).

En un modo de realización de la presente invención, las aminas cíclicas están representadas por una de las fórmulas (CA1) y/o (CA2):



y



donde R^{CA1} , R^{CA2} e Y^{CA1} , Y^{CA2} e Y^{CA3} se seleccionan entre los grupos descritos anteriormente. Se prefieren las aminas cíclicas representadas por la fórmula (CA2).

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una amina cíclica es 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (Nº CAS 280-57-9).

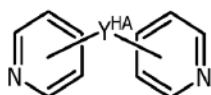
5 Aminas heterocíclicas (HA)

Cada  en la fórmula (HA) representa independientemente un resto heterocíclico no cargado que está unido a través de Y^{HA} . Los restos heterocíclicos incluyen naturalmente el(los) átomo(s) de nitrógeno representado(s).

Preferiblemente, los restos heterocíclicos no cargados se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en piridina y pirrol, más preferiblemente son piridina.

- 10 Preferiblemente, Y^{HA} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo de C1-C6 y un grupo alcanodiilo-urediilo-alcanodiilo de C1-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4 y un grupo alcanodiilo de C1-C3-urediilo -alcanodiilo de C1-C3.

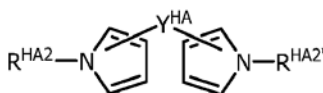
En un modo de realización de la presente invención, las aminas heterocíclicas se representan como se da en las fórmulas (HA-1) y/o (HA-2)



(HA-1)

15

y/o



(HA-2)

- 20 donde R^{HA2} y $R^{HA2'}$ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo, preferiblemente son grupos alquilo de C1-C4 independientemente; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente grupos metilo.

En un modo de realización preferido de la presente invención, las aminas heterocíclicas se representan por la fórmula (HA-1).

En un modo de realización de la presente invención, la al menos una amina heterocíclica es 1,3-bis(piridin-4-ilmetil)urea (Nº CAS 84824-90-8).

- 25 Preferiblemente, el al menos un material de partida multifuncional es una diamina o una ureaamina. Más preferiblemente, el al menos un material de partida multifuncional es una ureaamina. Esta selección permite una mejora adicional cuando se usan los aditivos de ureileno en una composición de deposición de cobre a medida que aumenta la tasa de recubrimiento (en comparación con otros compuestos tales como los niveladores o supresores convencionales conocidos en la técnica, tales como la polietilenimina).

- 30 Es posible llevar a cabo el método para preparar el aditivo de ureileno en dos etapas de reacción separadas o en una reacción en un solo recipiente. Se prefiere permitir una selectividad aún mayor para ejecutar la reacción en dos etapas de reacción subsiguientes, es decir, la reacción del al menos un isocianato y la al menos una monoamina que forman el al menos un intermedio (en lo sucesivo denominado "etapa de reacción I") y, a continuación, la reacción del al menos un intermedio con el al menos un material de partida multifuncional (en adelante "etapa de reacción II").

- 35 La relación estequiométrica entre el al menos un isocianato y la al menos una monoamina en la etapa de reacción I varía preferiblemente de 0,8 a 1,25, más preferiblemente varía de 0,9 a 1,1 e incluso más preferiblemente de 0,95 a 1,05. Lo más preferiblemente, ambos reactivos se usan en cantidades (sustancialmente) equimolares.

- 40 El al menos un material de partida multifuncional tiene dos o más sitios que pueden usarse adecuadamente para reacciones con el al menos un intermedio formado a partir de la reacción del al menos un isocianato (en adelante "sitios reactivos") y la al menos una monoamina. Por tanto, la relación estequiométrica entre el al menos un intermedio y el al menos un material de partida multifuncional en la etapa de reacción II depende del número de tales sitios reactivos. Preferiblemente, la relación estequiométrica entre el al menos un intermedio y cada sitio reactivo varía de 0,8 a 1,25, más preferiblemente varía de 0,9 a 1,1 e incluso más preferiblemente de 0,95 a 1,05. Lo más preferiblemente, el al menos un intermedio se usa en una cantidad (sustancialmente) equimolar en relación con los
- 45 sitios reactivos del material de partida multifuncional en la preparación del aditivo de ureileno.

La temperatura en la etapa de reacción I varía preferiblemente de 0 a 45°C, preferiblemente de 5 a 40°C y más

preferiblemente de 10 a 30°C. La temperatura en la etapa de reacción II varía preferiblemente de 50 a 100°C, preferiblemente de 60 a 95°C y más preferiblemente de 70 a 90°C. Se pueden aplicar temperaturas fuera de las recomendaciones anteriores dependiendo, entre otros, del disolvente, los reactivos, etc.

5 Las etapas de reacción se pueden llevar a cabo durante cualquier período de tiempo, preferiblemente durante un tiempo suficiente para permitir la conversión completa de los reactivos. La conversión de los reactivos puede controlarse mediante medios analíticos estándar conocidos en la técnica, tales como cromatografía (cromatografía en capa fina, cromatografía de gases y similares). El tiempo necesario para esto depende, entre otros, de la temperatura de las mezclas de reacción.

10 En la etapa de reacción I, los tiempos de reacción típicos varían entre 5 min hasta que se completa la reacción (conversión completa de uno o todos los reactivos), preferiblemente de 15 min a 48 horas y más preferiblemente de 30 min a 24 horas. En la etapa de reacción II, los tiempos de reacción típicos oscilan entre 1 hora hasta que se completa la reacción, preferiblemente de 2 a 240 horas y más preferiblemente de 6 a 24 horas. Los tiempos de reacción útiles dependen, entre otras cosas, de las condiciones de reacción utilizadas y de los reactivos empleados.

15 Es preferible realizar las reacciones en al menos un disolvente. Los disolventes útiles no dan lugar a reacciones secundarias (del disolvente con cualquiera de los reactivos, por ejemplo) y permiten soluciones homogéneas de los reactivos y productos de las reacciones. En el contexto de la presente invención, los disolventes preferidos son no próticos.

20 Preferiblemente, el al menos uno de los disolventes que se utilizará en la etapa de reacción I se selecciona entre el grupo que consiste en disolventes no polares y no próticos. Los disolventes no polares se caracterizan en la presente memoria porque el momento dipolar es 1,60 Debye o inferior. Más preferiblemente, el al menos un disolvente que se usará en la etapa de reacción I se selecciona entre el grupo que consiste en cloroformo, diclorometano, 1,4-dioxano, tolueno, benceno y alcanos (líquidos) tales como ciclohexano, hexano, pentano y mezclas de los mencionados anteriormente, se selecciona incluso más preferiblemente entre el grupo que consiste en cloroformo, diclorometano y mezclas de los mencionados anteriormente debido a sus propiedades superiores de solubilidad para los reactivos y productos de reacción y sus bajos puntos de ebullición que facilitan su eliminación.

25 Preferiblemente, el al menos uno de los disolventes que se utilizará en la etapa de reacción II se selecciona entre el grupo que consiste en disolventes polares no próticos. Los disolventes polares se caracterizan porque el momento dipolar es 1,61 Debye o superior. Más preferiblemente, el al menos un disolvente que se usará en la etapa de reacción II se selecciona entre el grupo que consiste en tetrahidrofurano, acetato de etilo, acetona, dimetilformamida, acetonitrilo, sulfóxido de dimetilo, nitrometano, carbonato de propileno y mezclas de los mencionados anteriormente; incluso más preferiblemente se selecciona entre el grupo que consiste en acetato de etilo, acetona, acetonitrilo y mezclas de los mencionados anteriormente debido a sus propiedades superiores de solubilidad para los reactivos y los productos de la reacción y sus bajos puntos de ebullición que facilitan su eliminación. La cantidad de disolventes en la etapa de reacción I y la etapa de reacción II se puede variar mucho y, en general, es suficiente una cantidad que permita que todos los reactivos y los productos formados se disuelvan. Después de las reacciones deben eliminarse cantidades demasiado elevadas y, por tanto, deben evitarse. Es posible eliminar el al menos un disolvente usado después de la etapa de reacción I y/o la etapa de reacción II, por ejemplo por destilación.

30 El método para preparar el aditivo de ureileno según la invención es ventajosamente muy selectivo y se producen pocas o ninguna reacción secundaria. Esto, entre otras cosas, da lugar a excelentes rendimientos. Por lo tanto, no se requieren tediosas etapas de purificación. Sin embargo, es posible incluir una de dichas etapas de purificación en el método para preparar el aditivo de ureileno según la invención si se desea. Tales etapas de purificación se conocen comúnmente en la técnica. Sin limitación, incluyen cromatografía, destilación, extracción, flotación o una combinación de cualquiera de los mencionados anteriormente. El método de purificación que se va a utilizar depende de las propiedades físicas de los respectivos compuestos presentes en la mezcla de reacción y debe elegirse para cada caso individual.

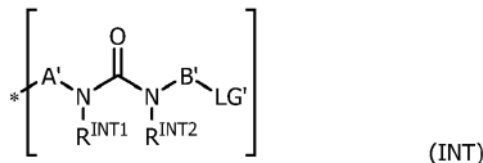
35 Ventajosamente, no se necesita catalizador en la etapa de reacción I. Los catalizadores en las mezclas de reacción son a menudo difíciles de eliminar en aplicaciones técnicas y, por lo tanto, permanecen en su mayor parte en la mezcla de reacción. Como son típicamente compuestos metálicos, pueden tener efectos perjudiciales, por ejemplo cuando dicho producto obtenido se usa en una composición de deposición. El método para preparar el aditivo de ureileno según la invención tiene además ventajosamente una eficiencia atómica elevada y es, por lo tanto, ecológico, ya que todos los átomos de todos los reactivos están incluidos en el aditivo de ureileno final.

40 En caso de que el método de preparación del aditivo de ureileno sea una reacción en un solo recipiente, el disolvente se selecciona preferiblemente entre el mismo grupo de disolventes que se utilizará en la etapa de reacción II (incluyendo las respectivas selecciones preferidas). Preferiblemente, la reacción en un recipiente incluye una primera temperatura que se utilizará durante un primer período de tiempo y una segunda temperatura durante un segundo período de tiempo. La primera temperatura y el primer período de tiempo son los mismos que los descritos para la etapa de reacción I y la segunda temperatura y el segundo período de tiempo son los mismos que los descritos para la etapa de reacción II.

El intermedio (INT)

La presente invención se refiere además a un intermedio útil para hacerlo reaccionar con el material de partida multifuncional para formar el aditivo de ureileno según la invención.

El intermedio comprende una unidad estructural representada por la fórmula (INT):



5

donde:

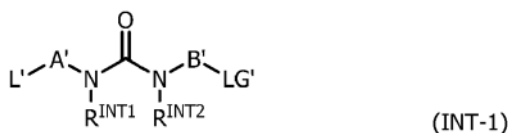
B' es un grupo alcanodiilo;

LG' es un grupo saliente adecuado para ser reemplazado por sustitución nucleofílica;

R^{INT1} y R^{INT2} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 A' se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo).

Más preferiblemente, el intermedio está representado por la fórmula (INT-1):



donde B', LG', R^{INT1}, R^{INT2} y A' se seleccionan entre los grupos definidos anteriormente (como se da en la fórmula (INT)) y L' se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo.

15 Las preferencias y los detalles dados para B se aplican *mutatis mutandis* a B'. Las preferencias y los detalles dados para A se aplican *mutatis mutandis* a A'. Las preferencias y los detalles dados para LG se aplican *mutatis mutandis* a LG'. Las preferencias y los detalles dados para R^{MA1} se aplican *mutatis mutandis* a R^{INT1}. Las preferencias y los detalles dados para R^{MA2} se aplican *mutatis mutandis* a R^{INT2}. Las preferencias y los detalles dados para L se aplican *mutatis mutandis* a L'.

20 La presente invención se refiere además a la reacción del al menos un intermedio y del al menos un material de partida multifuncional para formar el aditivo de ureileno según la invención.

Composición de deposición de metal o de aleación de metal

25 La presente invención se refiere además al uso de al menos un aditivo de ureileno en una composición de deposición de metal o de aleación de metal. La presente invención también se refiere a una composición de deposición de metal o de aleación de metal que comprende al menos un tipo de iones metálicos reducibles (que se van a depositar), preferiblemente iones de cobre, y al menos un aditivo de ureileno según la invención.

La composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente la composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, según la invención se puede usar para formar una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una superficie de un sustrato.

30 Por iones metálicos reducibles se entiende en el contexto de la presente invención aquellos iones metálicos que pueden depositarse para formar una capa metálica o una capa de aleación metálica (en las condiciones dadas). En el contexto de la presente invención, los iones metálicos reducibles se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en iones de oro, iones de estaño, iones de plata, iones de zinc, iones de níquel, iones de cobalto, iones de paladio e iones de cobre. Las fuentes adecuadas de dichos iones son sales solubles en agua y/o complejos solubles en agua de dichos metales. Los iones metálicos no reducibles incluyen entre otros iones de metales alcalinos y alcalinotérreos que no se pueden reducir en las condiciones típicamente aplicadas.

35 Si solo está presente un tipo de iones metálicos reducibles en la composición de deposición según la invención, solo se depositará este metal cuando se use el baño de recubrimiento. Si están presentes dos o más tipos de iones metálicos reducibles, se depositará una aleación. También es posible dentro de los medios de la presente invención depositar una aleación cuando se usan ciertos agentes reductores que formarán co-depósitos con base de fósforo o de boro, tales como hipofosfito o aminoboranos con uno o más tipos de iones metálicos reducibles. Las composiciones de deposición según la invención son adecuadas para depositar metales o aleaciones metálicas que se pueden utilizar en la industria electrónica y de semiconductores.

40

Es posible que se utilicen dos o más aditivos de ureileno como mezcla en una composición de deposición.

La composición de deposición según la invención es una solución acuosa. El término "solución acuosa" significa que el medio líquido predominante, que es el disolvente en la solución, es agua. Pueden añadirse otros líquidos miscibles con agua, como por ejemplo alcoholes y otros líquidos orgánicos polares. Por sus características ecológicamente inocuas, se prefiere utilizar solo agua (es decir, más del 99% en peso respecto a todos los disolventes en la composición, más preferiblemente más del 99,9% en peso respecto a todos los disolventes).

Se pueden añadir otros componentes a la composición de deposición tales como ajustadores de pH (ácidos, bases, tampones), agentes complejantes (también denominados agentes quelantes), agentes estabilizantes, agentes reductores, agentes humectantes y similares. Estos componentes y la concentración adecuada de los mismos son conocidos en la técnica.

La composición de deposición según la invención se puede preparar disolviendo todos los componentes en medio líquido acuoso, preferiblemente en agua.

Baño de recubrimiento de cobre

En un modo de realización preferido de la presente invención, el al menos un tipo de iones metálicos reducibles son iones de cobre. Tal composición de deposición se denominará en el presente documento "baño de recubrimiento de cobre". Dicho baño de recubrimiento de cobre es particularmente adecuado para el recubrimiento electrolítico de cobre; por tanto, se trata preferentemente de un baño electrolítico de recubrimiento de cobre. Normalmente, el baño de recubrimiento de cobre de la invención es adecuado para el relleno de estructuras cóncavas, aplicaciones de doble damasquinado y similares.

Más preferiblemente, el 99% en peso o más, incluso más preferiblemente el 99,9% en peso o más, de todos los iones metálicos reducibles de los iones del baño de recubrimiento de cobre de la invención son iones de cobre. Incluso más preferiblemente, el baño de recubrimiento de cobre de la invención está libre de iones metálicos reducibles adicionales distintos de los iones de cobre (sin tener en cuenta las trazas de impurezas comúnmente presentes en las materias primas técnicas y los pares redox empleados típicamente como $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, es decir, menos de 0,1% en peso de tales iones metálicos reducibles adicionales con relación a los iones de cobre). En particular, el baño de recubrimiento de cobre está libre de iones de zinc (añadidos intencionalmente). La co-deposición de zinc y cobre reduce significativamente la conductividad eléctrica de los depósitos formados en comparación con los depósitos de cobre puro, lo que hace que tales co-depósitos de zinc y cobre sean menos adecuados para el uso en la industria electrónica. Además, preferiblemente está libre de iones de estaño por las mismas razones descritas para los iones de zinc.

El aditivo de ureileno según la invención actúa como nivelador y/o supresor en el baño de recubrimiento de cobre según la invención. La función de nivelación y el término "nivelador" significa lo siguiente: utilizando el baño de recubrimiento de cobre según la invención y el método según la invención, es posible depositar cobre de manera muy uniforme en las estructuras que se van a rellenar, como recesiones y depresiones. En particular, es posible rellenar totalmente las recesiones y depresiones, reducir la deposición de cobre sobre la superficie en comparación con la deposición en las depresiones/recesiones y evitar o al menos minimizar cualquier hueco o deformación. Esto garantiza que se forme una superficie de cobre uniforme y extensamente lisa que prácticamente no presenta deformaciones. La función de supresión y el término "supresores" significa que se pueden obtener superficies de cobre más lisas, más homogéneas con menos huecos.

La concentración del al menos un aditivo de ureileno según la invención en el baño de recubrimiento de cobre de la invención varía preferiblemente de 1 a 1.000 mg/L, más preferiblemente de 5 a 500 mg/L e incluso más preferiblemente de 50 a 300 mg/L. Si se usa más de un aditivo de ureileno, la concentración total de todos los aditivos de ureileno usados está preferiblemente en los intervalos definidos anteriormente.

Los iones de cobre se incluyen en el baño utilizando al menos una sal de cobre o un complejo de cobre solubles en agua. Tales sales de cobre y complejos de cobre solubles en agua se seleccionan preferiblemente entre el grupo que consiste en sulfato de cobre, alquilsulfonatos de cobre como metanosulfonato de cobre, arilsulfonatos de cobre como p-toluenosulfonato de cobre y fenilsulfonato de cobre, haluros de cobre tales como cloruro de cobre, acetato de cobre, citrato de cobre, fluoroborato de cobre, óxido de cobre, carbonato de cobre y mezclas de los mencionados anteriormente. Más preferiblemente, se utilizan sulfato de cobre, alquilsulfonatos de cobre o mezclas de los mencionados anteriormente como fuente de iones de cobre. La concentración de iones de cobre en el baño de recubrimiento de cobre varía preferiblemente de 1 g/L a 70 g/L.

El baño de recubrimiento de cobre contiene además al menos un ácido que se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido fluorobórico, ácido fosfórico y ácido metanosulfónico y mezclas de los mencionados anteriormente. Dicho ácido está preferiblemente contenido en el baño de recubrimiento de cobre en una concentración de 1 g/L a 400 g/L, más preferiblemente de 5 g/L a 250 g/L.

El baño de recubrimiento de cobre tiene preferiblemente un valor de $\text{pH} \leq 3$, más preferiblemente ≤ 2 , incluso más preferiblemente $\leq 1,5$, aún más preferiblemente $\leq 1,0$.

El baño de recubrimiento de cobre contiene opcionalmente al menos un acelerador conocido en la técnica. Dicho acelerador se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en compuestos orgánicos de tiol, sulfuro, disulfuro y polisulfuro. Los aceleradores más preferidos se seleccionan entre el grupo que consiste en ácido 3-(benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditiodipropilsulfónico, bis-(p-sulfofenil)-disulfuro, bis-(ω -sulfobutil)-disulfuro, bis-(ω -sulfohidroxipropil)-disulfuro, bis-(ω -sulfopropil)-disulfuro, bis-(ω -sulfopropil)-sulfuro, metil-(ω -sulfopropil)-disulfuro, metil-(ω -sulfopropil)-trisulfuro, S-(ω -sulfopropil)-éster del ácido O-etil-ditiocarbónico, ácido tioglicólico, O-etil-bis-(ω -sulfopropil)-éster del ácido tiofosfórico, ácido 3-N,N-dimetilaminoditiocarbamoil-1-propanosulfónico, ácido 3,3'-tiobis(1-propanosulfónico), tris-(ω -sulfopropil)éster del ácido tiofosfórico y sus sales correspondientes. La concentración del al menos un acelerador opcional (o de todos si se usa más de uno) en el baño de recubrimiento de cobre varía preferiblemente de 0,01 mg/L a 100 mg/L, más preferiblemente de 0,05 mg/L a 50 mg/L .

El baño de recubrimiento de cobre contiene opcionalmente al menos otro supresor que se conoce en la técnica. Preferiblemente, el al menos un supresor adicional se selecciona entre el grupo que consiste en alcohol polivinílico, carboximetilcelulosa, polietilenglicol, polipropilenglicol, poliglicoléster de ácido esteárico, naftoles alcoxilados, poliglicoléster de ácido oleico, poliglicoléter de alcohol estearílico, nonilfenol poliglicoléter, octanolpolialquilenglicoléter, octanodiol-bis-(polialquilenglicoléter), poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol). Más preferiblemente, el supresor opcional se selecciona entre el grupo que consiste en polietilenglicol, polipropilenglicol, poli(etilenglicol-*ran*-propilenglicol), poli(etilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol)-*block*-poli(etilenglicol) y poli(propilenglicol)-*block*-polietilenglicol)-*block*-poli(propilenglicol). La concentración del al menos un supresor opcional (o de todos si se usa más de uno) en el baño de recubrimiento de cobre varía preferiblemente de 0,005 g/L a 20 g/L, más preferiblemente de 0,01 g/L a 5 g/L.

Opcionalmente, el baño de recubrimiento de cobre acuoso contiene al menos un nivelador adicional, que se selecciona preferiblemente entre el grupo que consiste en compuestos orgánicos que contienen nitrógeno tales como polietilenimina, polietilenimina alcoxilada, lactamas alcoxiladas y polímeros de las mismas, dietilentriamina y hexametilentetraamina, péptidos portadores de polietilenimina, aminoácidos portadores de polietilenimina, péptidos portadores de alcohol polivinílico, aminoácidos portadores de alcohol polivinílico, péptidos portadores de polialquilenglicol, aminoácidos portadores de polialquilenglicol, pirroles portadores de aminoalquileo y piridinas portadoras de aminoalquileo, colorantes orgánicos como Janus Green B, Bismarck Brown Y y Acid Violet 7, aminoácidos que contienen azufre tales como cisteína, sales de fenazina y derivados de los mismos. Se han descrito polímeros de ureilo adecuados en el documento EP 2735627 A1, dichos aminoácidos y péptidos portadores de polialquilenglicol se han publicado en el documento EP 2113587 B9 y el documento EP 2537962 A1 divulga pirroles y piridinas portadores aminoalquileo adecuados. El nivelador adicional preferido se selecciona entre los compuestos orgánicos de piridinio que contienen nitrógeno. Preferiblemente, dicho nivelador opcional está contenido en el baño de recubrimiento de cobre en cantidades de 0,1 mg/L a 100 mg/L.

El baño de recubrimiento de cobre contiene opcionalmente además al menos una fuente de iones haluro, preferiblemente iones cloruro, en una cantidad de 20 mg/L a 200 mg/L, más preferiblemente de 30 mg/L a 60 mg/L. Las fuentes adecuadas de iones haluro son, por ejemplo, ácido clorhídrico o haluros alcalinos tales como cloruro de sodio. También es posible que el al menos un aditivo de ureileno comprenda iones haluro que se puedan usar solos o en combinación con una o más de las fuentes anteriores.

Opcionalmente, el baño de recubrimiento de cobre contiene al menos un agente humectante. Estos agentes humectantes también se denominan tensioactivos en la técnica. El al menos un agente humectante puede seleccionarse entre el grupo de tensioactivos no iónicos, catiónicos, aniónicos y/o anfóteros y se usa en una concentración de 0,01 a 5% en peso.

En un modo de realización de la presente invención, un par redox, como iones $Fe^{2+/3+}$ está contenido en el baño de recubrimiento de cobre. Un par redox de este tipo es particularmente útil si se usa un recubrimiento de pulso inverso en combinación con ánodos inertes para la deposición del cobre. Los procedimientos adecuados para el recubrimiento de cobre usando un par redox en combinación con recubrimiento de pulso inverso y ánodos inertes se describen, por ejemplo, en los documentos US 5.976.341 y US 6.099.711. El baño de recubrimiento de cobre es especialmente adecuado para la deposición electrolítica de cobre.

En un modo de realización de la presente invención, se usa un baño de recubrimiento de cobre de baja concentración. Dicho baño de recubrimiento de cobre de baja concentración comprende iones de cobre en una concentración de 1 a 10 g/L, preferiblemente de 2 a 8 g/L, y un ácido en una concentración de 2 a 15 g/L, preferiblemente de 5 a 10 g/L. Esto aumenta el sobrepotencial de dicho baño, facilitando el control de la deposición permitiendo así un llenado más reproducible de estructuras cóncavas.

En otro modo de realización de la presente invención, se usa un baño de recubrimiento de cobre de alta concentración. Dicho baño de recubrimiento de cobre de alta concentración comprende iones de cobre en una concentración de 10 a 70 g/L, preferiblemente de 20 a 50 g/L, y un ácido en una concentración de 10 a 400 g/L, preferiblemente de 50 a 200 g/L. Esto aumenta la conductividad del baño dando como resultado una deposición de cobre más rápida.

Los inventores encontraron que el aditivo de ureileno tiene un efecto positivo particular sobre la velocidad de recubrimiento permitiendo una deposición más rápida de cobre en comparación con otros niveladores comúnmente usados, tales como la polietilimina.

Método según la invención

5 Las etapas se llevan a cabo preferiblemente en el orden dado pero no necesariamente en orden inmediato. Las etapas (ii) y la etapa opcional (iii) se pueden llevar a cabo al mismo tiempo, subsiguientemente o la etapa (ii) se lleva a cabo seguida de la etapa opcional (iii) mientras se continúa con la etapa (ii). Se prefiere que el método según la invención comprenda la etapa opcional (iii), convirtiendo así la deposición del metal en una deposición electrolítica del metal. El método comprende opcionalmente etapas adicionales entre las etapas nombradas tales como etapas de lavado, 10 secado o pretratamiento que son conocidas en la técnica.

Se puede utilizar cualquier sustrato en el método según la invención. Los sustratos típicos son sustratos conductores y semiconductores. Los sustratos conductores son sustratos metálicos que incluyen también capas con semillas metálicas (por ejemplo, paladio depositado sobre un sustrato no conductor típico, tal como plásticos, para hacer que este último sea receptivo para el recubrimiento metálico); los sustratos semiconductores son, por ejemplo, sustratos de silicio y vidrio. El sustrato tiene al menos una superficie adecuada para ser tratada con el baño de recubrimiento de la invención. Los sustratos se fabrican en su totalidad con los materiales enumerados anteriormente o solo comprenden una o más superficies hechas de los materiales enumerados anteriormente. También es posible en el sentido de la presente invención tratar más de una superficie simultánea o subsiguientemente.

Preferiblemente, el sustrato se selecciona entre el grupo que consiste en placas de circuitos impresos, sustratos de CI, portadores de circuitos, dispositivos de interconexión, obleas semiconductoras y sustratos de vidrio. Son más preferidos los sustratos del grupo mencionado anteriormente que tienen una o más estructuras cóncavas tales como surcos, microvías ciegas, vías de silicio pasantes y vías de vidrio pasantes. El metal o la aleación de metal, preferiblemente cobre o aleaciones de cobre, se depositan luego en las estructuras cóncavas.

La composición de deposición según la invención se hace funcionar desde 10 a 100°C durante cualquier tiempo suficiente para depositar el espesor de depósito deseado. El experto en la técnica puede determinar temperaturas y duraciones adecuadas mediante experimentos de rutina.

El baño de recubrimiento se puede utilizar en equipos de recubrimiento bien verticales o bien horizontales convencionales. Alternativamente, se puede utilizar equipo de recubrimiento fuente. El sustrato o al menos una parte de la superficie puede ponerse en contacto con el baño de recubrimiento de la invención mediante pulverización, frotamiento, pulido, inmersión o por otros medios adecuados. De ese modo, se forma un depósito de metal o de aleación de metal, preferiblemente un depósito de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una parte de la superficie del sustrato.

Es preferible agitar la composición de deposición o el sustrato durante el procedimiento de recubrimiento, es decir, la deposición de metal o de aleación de metal. La agitación se puede lograr, por ejemplo, mediante el movimiento mecánico de la composición de deposición como por sacudida, rotación, agitación; por movimiento mecánico del sustrato en la composición de deposición, como por rotación del mismo o por bombeo continuo de los líquidos o por tratamiento ultrasónico, temperaturas elevadas o alimentación de gas (como purgado de la composición de deposición con aire o con un gas inerte como argón o nitrógeno) .

Opcionalmente, el al menos un sustrato se somete a una o más etapas de pretratamiento. Las etapas de pretratamiento son conocidas en la técnica y pueden ser elegidas por el experto en función del sustrato que se va a tratar, el metal que se va a depositar, etc. Las etapas de pretratamiento pueden ser, por ejemplo, etapas de limpieza, etapas de (micro)ataque químico y etapas de activación. Las etapas de limpieza suelen utilizar soluciones acuosas que comprenden uno o más tensioactivos y se utilizan para eliminar contaminantes, por ejemplo de la al menos una superficie del sustrato, que son perjudiciales para la deposición del recubrimiento metálico. Las etapas de (micro) ataque químico normalmente emplean soluciones ácidas, que comprenden opcionalmente uno o más oxidantes tales como peróxido de hidrógeno, para aumentar el área superficial de la al menos una superficie del sustrato. Las etapas de activación normalmente requieren la deposición de un catalizador metálico, generalmente paladio, sobre al menos una superficie del al menos un sustrato para hacer que dicha al menos una superficie sea más receptiva para la deposición de metal. A veces, una etapa de activación va precedida de una etapa de inmersión previa o seguida de una etapa de inmersión posterior, ambas conocidas en la técnica.

Si se incluye la etapa opcional (iii) en el método según la invención, la composición de deposición de la invención se puede usar para el recubrimiento con CC y el recubrimiento por pulsos (inversos). Se pueden utilizar ánodos tanto inertes como solubles al depositar el metal o la aleación de metal de la composición de deposición según la presente invención.

El baño de recubrimiento de cobre preferido se hace funcionar preferiblemente en el método según la presente invención en un rango de temperatura de 15°C a 50°C, más preferiblemente en un rango de temperatura de 20°C a 40°C aplicando una corriente eléctrica al sustrato y al menos un ánodo. Preferiblemente, se aplica una densidad de corriente catódica en un rango de 0,05 A/dm² hasta 12 A/dm², más preferiblemente 0,1 A/dm² hasta 7 A/dm².

En un modo de realización de la presente invención, que es particularmente adecuado si se usa el baño de recubrimiento de cobre de baja concentración en el método según la invención es como sigue: primero se usa una baja densidad de corriente (por ejemplo, 0,5 a 5 mA/cm², es decir, de 0,05 a 0,5 A/dm²), por ejemplo, para rellenar estructuras cóncavas seguido de una o más etapas de alta densidad de corriente en las que cada una de dichas etapas tiene una densidad de corriente mayor que la de la primera etapa de baja densidad de corriente que es útil para la etapa de sobrecarga (véase también el método divulgado en el documento US 2014/209476 A1, en particular los párrafos 69 a 74 y la figura 7 del mismo). Por ejemplo, la densidad de corriente en una o más etapas de alta densidad de corriente varía preferiblemente de 10 a 20 o de 10 a 30 mA/cm² (1 hasta 2 A/dm² o de 1 a 3 A/dm²). Opcionalmente, la etapa de baja densidad de corriente está precedida por una etapa de entrada en caliente que emplea una alta densidad de corriente durante un período de tiempo muy corto, por ejemplo 15 hasta 20 mA/cm² durante 0,05 a 1 s.

Una ventaja de la presente invención es que el baño de recubrimiento de cobre según la invención permite el relleno uniforme de estructuras cóncavas y que los depósitos estén libres de huecos y deformaciones. El relleno uniforme debe entenderse en el contexto de la presente invención que diferentes estructuras cóncavas que tienen diferentes relaciones de aspecto, tales como surcos que generalmente tienen una relación de aspecto <1 y vías que generalmente tienen una relación de aspecto >1 pueden rellenarse en una sola etapa dando como resultado una distribución de capas similar en estas diferentes estructuras cóncavas que tienen diferentes relaciones de aspecto.

Otra ventaja de la presente invención es que el baño de recubrimiento de cobre permite obtener resultados óptimos de acumulación. La acumulación significa que se puede obtener un depósito de cobre plano que no presenta ni deformaciones ni sobrecargas.

Preferiblemente, en el caso del baño de recubrimiento de cobre según la invención, se deposita cobre puro (sin tener en cuenta las trazas de impurezas comúnmente presentes en las materias primas técnicas). El cobre puro es particularmente útil en la industria de los semiconductores debido a su alta conductividad. Como cobre puro debe entenderse en el contexto de la presente invención que se forma un contenido mínimo de cobre de 95% en peso con respecto al contenido total de metal de un depósito, preferiblemente 98% en peso, más preferiblemente 99,0% en peso, lo más preferiblemente 99,90% en peso. En un modo de realización más preferido, los depósitos formados consisten en al menos 95% en peso de cobre, preferiblemente al menos 99% en peso de cobre, más preferiblemente al menos 99,9% en peso de cobre.

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

30 Ejemplos

Los productos comerciales se utilizaron como se describe en la hoja de datos técnicos disponible en la fecha de presentación de esta memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario a continuación. El acelerador Atomplate® y el nivelador Atomplate® son productos disponibles de Atotech Deutschland GmbH. Los productos comerciales se utilizaron como se describe en la hoja de datos técnicos disponible en la fecha de presentación de esta memoria descriptiva a menos que se indique lo contrario a continuación.

Los espectros de RMN de ¹H se registraron a 400 MHz con un desplazamiento del espectro de 4.300 Hz, un ancho de barrido de 9542 Hz a 25°C (espectroscopio de RMN proporcionado por Bruker Corp.). El disolvente utilizado fue d⁶-DMSO a menos que se indique lo contrario.

La masa molecular promedio ponderada M_w de los aditivos de ureileno se determinó mediante cromatografía de permeación en gel (CPG) usando los siguientes dispositivos y condiciones de CPG: SECURITY GPC System PSS, bomba: Agilent 1260, columna: PL Aquagel OH 30+40, 40°C, eluyente A: 60% vol. 0,3 mol/L de ácido fórmico en agua + 40% vol. de metanol, flujo: 1 mL/min, detector RI 40°C, tiempo: 30 minutos, volumen de inyección: 50 microlitros, calibración: PVP = poli-(2vinilpiridina), calibración: (800-256.000) patrones de PPS, sistema de datos: WIN GPC V8.0.

Se utilizó un FEI Helios Nanolab 450S para microscopía electrónica de barrido con haz de iones enfocado (FIB-SEM). Se utilizó fresado con haz de iones enfocado para generar secciones transversales de alta calidad y se utilizó microscopía electrónica de barrido de alta resolución para la formación de imágenes (retrodispersión, aumento de, por ejemplo, 50.000). Los espesores de los depósitos se obtuvieron utilizando este método. Adicional o alternativamente, se usó un microscopio confocal de barrido láser de Olympus (Olympus Lext OLS4100) para medir la conformidad de sobrecarga de las muestras recubiertas.

Alternativamente, el espesor del depósito se midió en 10 posiciones de cada sustrato y se usó para determinar el espesor de la capa por XRF usando un instrumento XRF Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Alemania). Suponiendo una estructura en capas del depósito, el espesor de la capa se puede calcular a partir de dichos datos de XRF.

Como sustratos para los experimentos de recubrimiento se utilizaron las siguientes obleas (proporcionadas por el Instituto Politécnico SUNY):

- 55 - Sustrato 1: Oblea TEOS backfill Empire II M1: recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento CVD de Co de 2 nm/recubrimiento PVD de Cu de 20 nm. Profundidad: 150 nm; paso: 84nm (PVD = deposición física de vapor)

- Sustrato 2: Oblea Empire II M2: recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento PVD de Ta de 3 nm/recubrimiento PVD de Cu de 15 nm. Profundidad: 200 nm; paso: 84nm
- Sustrato 3: Oblea Empire M1: recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento PVD de Ta de 3 nm/recubrimiento PVD de aleación de Cu de 30 nm. Profundidad: 200 nm; paso: 200nm.

5 Preparación de intermedio I

Se disolvieron 56,9 g de Surfonamine B-60 en 100 mL de cloroformo mientras se agitaba a 300 rpm (revoluciones por minuto). Esta solución se enfrió a 20°C y se mantuvo a la temperatura dada mientras se añadían 8,08 mL de 1-cloro-2-isocianatoetano en 50 mL de cloroformo. La mezcla de reacción se agitó durante 20 horas a 20°C. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida hasta que se alcanzó la constancia de peso. El intermedio I se obtuvo en forma de aceite naranja dorado (66,8 g, rendimiento cuantitativo).

RMN de ¹H (500 MHz, cloroformo-d) δ 5,87-4,57 (m, 2H), 3,88 (s, 3H), 3,45 (dd, J = 89,8, 19,7 Hz, 39H), 3,33 (s, 3H), 3,30 (s, 1H), 1,12 (s, 33H).

Preparación del intermedio II

Se disolvieron 18,95 g de Surfonamine L-207 en 60 mL de cloroformo mientras se agitaba a 300 rpm. Esta solución se enfrió a 20°C y se mantuvo a la temperatura dada mientras se añadían 0,81 mL de 1-cloro-2-isocianatoetano. La mezcla de reacción se agitó durante 20 horas a 20°C. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida hasta que se alcanzó la constancia de peso. El intermedio II se obtuvo como un aceite viscoso transparente e incoloro (20,09 g, rendimiento cuantitativo).

RMN de ¹H (500 MHz, cloroformo-d) δ 3,86 (s, 1H), 3,79-3,34 (m, 119H), 3,33 (s, 3H), 1,11 (s, 22H).

20 Preparación del intermedio III

Se disolvieron 40,0 g de Surfonamine L-100 en 80 mL de cloroformo mientras se agitaba a 300 rpm. Esta solución se enfrió a 20°C y se mantuvo a la temperatura dada mientras se añadían 4,2 g de 1-cloro-2-isocianatoetano. La mezcla de reacción se agitó durante 20 horas a 20°C. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida hasta que se alcanzó la constancia de peso. El intermedio III se obtuvo como un sólido blanco claro y ceroso (44,8 g, rendimiento cuantitativo).

RMN de ¹H (500 MHz, cloroformo-d) δ 3,77-3,53 (m, 97H), 3,53-3,36 (m, 11H), 3,34 (s, 3H), 1,16-0,96 (m, 9H).

Otros intermedios

Siguiendo el procedimiento dado para el intermedio I, se prepararon otros intermedios. En la siguiente tabla 1 se ofrece un resumen de todos los intermedios.

Isocianato	1-cloro-2-isocianatoetano	1-bromo-2-isocianatoetano	1-cloro-3-isocianatopropano
Monoamina			
Surfonamine B-60	Intermedio I	97% ¹	95%
Surfonamine L-207	Intermedio II		
Surfonamine L-100	Intermedio III		

¹Sorprendentemente, el intermedio no fue totalmente estable en disolución dando lugar a una pérdida de peso moderada a lo largo del tiempo

Se puede ver que el rendimiento disminuyó ligeramente cuando se usó 1-cloro-3-isocianatopropano en lugar de 1-cloro-2-isocianatoetano. Por tanto, cadenas de alcanodiilo más cortas en el isocianato parecen preferibles en términos de rendimiento.

35 Preparación del material de partida multifuncional I

Se disolvieron 6,82 mL de *N,N'*-dimetilpropano-1,3-diamina en 40 mL de cloroformo y se agitó a 300 rpm mientras se enfriaba a 20°C. Luego, se añadió lentamente una solución de 4,36 mL de 1,6-diisocianatohexano en 40 mL de cloroformo. La mezcla de reacción se agitó durante la noche a 20°C con lo que se formó un precipitado. Dicho precipitado se recogió mediante filtración por succión utilizando cloroformo adicional para lavarlo. Finalmente, el precipitado se secó a vacío a 20°C. El material de partida multifuncional I se obtuvo como un polvo blanco esponjoso (9,85 g, 99%).

RMN de ¹H (500 MHz, óxido de deuterio) δ 3,09 (dt, J = 12,9, 6,8 Hz, 8H), 2,39-2,30 (m, 4H), 2,19 (s, 12H), 1,64 (p, J = 6,9 Hz, 4H), 1,51-1,41 (m, 4H), 1,31 (s, 4H).

Preparación del aditivo de ureileno I

5 Se cargó un matraz con 5,0 g del intermedio I y 0,226 g de 2,2'-oxibis(*N,N*-dimetiletan-1-amina) antes de agregar 40 mL de acetonitrilo. Con agitación a 300 rpm, la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante cinco días. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida. El aditivo de ureileno I se obtuvo en forma de aceite amarillo (5,42 g, 97%).

RMN de ¹H (500 MHz, óxido de deuterio) δ 3,87-3,39 (m, 67H), 3,38 (s, 7H), 3,34 (s, 3H), 3,12 (s, 10H), 2,86 (s, 1H), 2,63 (s, 2H), 1,74 (d, J = 79,3 Hz, 4H), 1,45 (s, 4H), 1,16 (s, 54H).

Preparación del aditivo de ureileno II

10 Se cargó un matraz con 5,0 g del intermedio II y 0,61 g de *N*¹,*N*¹,*N*⁶,*N*⁶-tetrametilhexano-1,6-diamina antes de agregar 40 mL de acetonitrilo. Mientras se agitaba a 300 rpm, la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante la noche. A continuación, se eliminó el disolvente a presión reducida hasta que se alcanzó la constancia de peso. El aditivo de ureileno II se obtuvo en forma de aceite amarillo (5,19 g, rendimiento cuantitativo).

RMN de ¹H (500 MHz, cloroformo-*d*) δ 4,17 (d, J = 20,3 Hz, 4H), 3,97 (d, J = 17,6 Hz, 4H), 3,85 (s, 3H), 3,79-3,36 (m, 309H), 3,35 (s, 9H), 2,85 (s, 3H), 1,12 (d, J = 6,3 Hz, 54H).

Preparación del aditivo de ureileno III

15 Se cargó un matraz con 5,0 g del intermedio I y 0,84 g del material de partida multifuncional I antes de añadir 40 mL de acetonitrilo. Mientras se agitaba a 300 rpm, la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante la noche. Luego, se eliminó el disolvente a presión reducida. El aditivo de ureileno III se obtuvo en forma de aceite naranja viscoso y pegajoso (6,32 g, rendimiento cuantitativo).

20 RMN de ¹H (500 MHz, óxido de deuterio) δ 3,84-3,31 (m, 68H), 3,30 (s, 8H), 3,27 (s, 2H), 3,13 (s, 3H), 3,04 (s, 10H), 3,00 (s, 4H), 1,89 (s, 4H), 1,39 (s, 4H), 1,23 (s, 4H), 1,07 (s, 54H).

Preparación del aditivo de ureileno IV

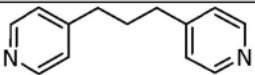

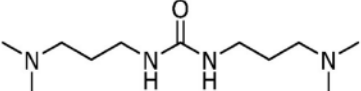
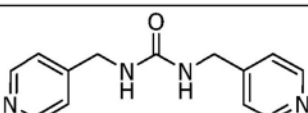
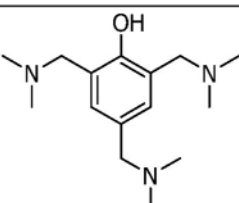
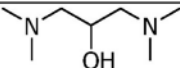
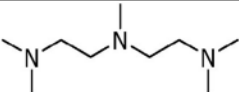
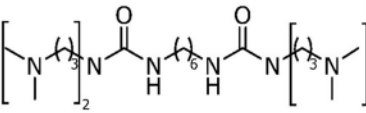
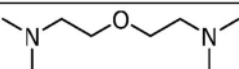
25 Se cargó un matraz con 4,2 g del intermedio III y 0,71 g del material de partida multifuncional I antes de añadir 40 mL de acetonitrilo. Mientras se agitaba a 300 rpm, la mezcla de reacción se mantuvo a 80°C durante la noche. Luego se eliminó el disolvente a presión reducida. El aditivo de ureileno IV se obtuvo como un sólido ceroso de color amarillo pálido (4,80 g, 98%).

RMN de ¹H (500 MHz, óxido de deuterio) δ 3,71 (s, 212H), 3,39 (s, 10H), 3,21 (s, 6H), 3,13 (s, 10H), 3,09 (s, 6 H), 2,86 (s, 6H), 1,98 (s, 4H), 1,47 (s, 5H), 1,32 (s, 6H), 1,15 (s, 18H).

Preparación de otros aditivos de ureileno.

30 Siguiendo el procedimiento dado para el aditivo de ureileno I, se prepararon otros aditivos de ureileno a partir de los intermedios y materiales de partida multifuncionales (MPM). En la siguiente tabla 2 se ofrece un resumen de todos los aditivos de ureileno. En la columna de la derecha de las estructuras químicas individuales, se describe a qué tipo de materiales de partida multifuncionales (MPM) pertenece la estructura química.

Tabla 2: Ejemplos de aditivos de ureileno

MPM	Intermedio	Intermedio I	Intermedio II	Intermedio III
	HA	97%		96%
	CA	100%		93%
	UA	97%		100%
	HA			100%
	AA	100%		
	DA	95%		
	TA	98%		
	OA	95%		
	OA	100%	100%	98%

5 Algunos de los aditivos de ureileno se eligieron para los experimentos de recubrimiento que se describen a continuación. Sin embargo, los inventores creen que también los otros aditivos de ureileno se comportan de manera similar en una composición de deposición de metal o de aleación de metal.

Experimento de recubrimiento 1

Soluciones que comprenden cada una 5 g/L de iones Cu^{2+} (añadidos como sulfato de cobre), 10 g/L de ácido sulfúrico, 50 mg/L de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico), nivelador Atomplate®, acelerador Atomplate® (todos productos de Atotech Deutschland GmbH) y aditivo de ureileno I en concentraciones como que se indican a continuación.

10 Sustratos que consisten en cupones de aproximadamente 20 mm x 25 mm escindidos de una oblea de patrón de prueba de nodo de 300 mm 28 nm proporcionada por el Instituto Politécnico SUNY. Todos los elementos tenían una profundidad de 150-200 nm. Los elementos utilizadas para estos experimentos tenían una relación de línea a espacio de 1:1 y tenían un paso de 84 nm. La barrera/recubrimiento/apilamiento de semillas consistió en recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento PVD de Ta de 3 nm/recubrimiento PVD de Cu de 15 nm para Empire II M2 y

15 recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento CVD de Co de 2 nm/recubrimiento PVD de Cu de 20 nm para TEOS backfill Empire II M1. Los cupones se recubrieron en un dispositivo de recubrimiento de cupones a escala de vaso de

precipitados en el que la temperatura era de 25°C, y el ánodo era un ánodo de cobre soluble separado por una membrana de nafión de la cámara del cátodo. La forma de onda constaba de una etapa de entrada seguida de cuatro etapas de recubrimiento distintas. La etapa de entrada usaba una entrada caliente con potencial controlado para igualar un nominal de 16 mA/cm² a 90 rpm durante 0,1 s. La primera etapa de recubrimiento fue de 6,5 mA/cm² a 60 rpm durante 5,5 s. La segunda etapa de recubrimiento fue a 10 mA/cm² a 60 rpm durante 20 s. La tercera etapa de recubrimiento fue a 10 mA/cm² a 225 rpm durante 4,4 s. La cuarta etapa de recubrimiento fue a 22 mA/cm² a 225 rpm durante 46 s. El espesor final del depósito fue de aproximadamente 470 nm. Posteriormente, cada sustrato también se lavó con agua desionizada y se secó mediante flujo de gas nitrógeno de manera que se obtuvieron sustratos secos. El rendimiento de llenado se evaluó por FIB-SEM (FEI Helios Nanolab 450S). Se realizó un corte de pendiente para verificar los huecos en el surco recubierto.

Tabla 3: Resumen de los resultados de la recubrimiento.

Experimento de recubrimiento	Concentración [mg/L]			Relleno	Huecos
	Acelerador Atomplate®	Nivelador Atomplate®	Aditivo de ureileno I		
1.1	24	3,5	100	completo	ninguno
1.2	48	3,5	100	completo	ninguno
1.3	48	3,5	200	completo	ninguno
1.4	48	3,5	300	completo	ninguno
1.5	72	3,5	300	completo	ninguno

Experimento de recubrimiento 2

Se repitió el experimento de recubrimiento 1 usando el aditivo de ureileno II en lugar del aditivo de ureileno I.

15 Tabla 4: Resumen de los resultados del recubrimiento.

Experimento de recubrimiento	Concentración [mg/L]			Relleno	Huecos
	Acelerador Atomplate®	Nivelador Atomplate®	Aditivo de ureileno II		
2.1	24	3,5	100	completo	ninguno
2.2	48	3,5	100	completo	ninguno
2.3	48	3,5	200	completo	ninguno
2.4	48	3,5	300	completo	ninguno
2.5	72	3,5	300	completo	ninguno

Experimento de recubrimiento 3

Se repitió el experimento de recubrimiento 1 usando el aditivo de ureileno III en lugar del aditivo de ureileno I.

Tabla 5: Resumen de los resultados del recubrimiento.

Experimento de recubrimiento	Concentración [mg/L]			Relleno	Huecos
	Acelerador Atomplate®	Nivelador Atomplate®	Aditivo de ureileno III		
3.1	24	3,5	100	completo	ninguno
3.2	48	3,5	100	completo	ninguno
3.3	48	3,5	200	completo	ninguno
3.4	48	3,5	300	completo	ninguno
3.5	72	3,5	300	completo	ninguno

Experimento de recubrimiento 4

Se repitió el experimento de recubrimiento 1 usando el aditivo de ureileno IV en lugar del aditivo de ureileno I.

Tabla 6: Resumen de los resultados del recubrimiento.

Experimento de recubrimiento	Concentración [mg/L]			Relleno	Huecos
	Acelerador Atomplate®	Nivelador Atomplate®	Aditivo de ureileno IV		
4.1	24	3,5	100	completo	ninguno
4.2	48	3,5	100	completo	ninguno
4.3	48	3,5	200	completo	ninguno
4.4	48	3,5	300	completo	ninguno
4.5	72	3,5	300	completo	ninguno

- 5 Todos los experimentos de recubrimiento 1 a 4 según la invención mostraron un relleno con cobre completo de las estructuras cóncavas y los depósitos de cobre estaban libres de huecos como se requiere en la industria electrónica y de semiconductores.

Experimento comparativo de recubrimiento C1

- 10 Se repitió el experimento de recubrimiento 1, pero el aditivo de ureileno I se sustituyó por un supresor de polietilenimina estándar.

El relleno estaba incompleto y se encontraron muchos huecos en el relleno de la estructura cóncava. Un depósito de cobre de este tipo no es adecuado para aplicaciones industriales.

Experimento de recubrimiento 5: relleno parcial

- 15 Soluciones que comprendían cada una 5 g/L de iones de Cu^{2+} (añadido como sulfato de cobre), 10 g/L de ácido sulfúrico, 50 mg/L de iones cloruro (añadido como ácido clorhídrico), 3,5 mg/L de nivelador Atomplate®, 48 mg/L de acelerador Atomplate® (todos los productos de Atotech Deutschland GmbH) y se utilizaron los respectivos aditivos de ureileno en las concentraciones que se indican a continuación.

- 20 El relleno parcial se realizó en obleas Empire M1 proporcionadas por el Instituto Politécnico SUNY. Las características utilizadas para estos experimentos tenían una relación entre línea y espacio de 1:1 y dimensiones de apertura de aproximadamente 100 nm y una profundidad de aproximadamente 200 nm. La barrera/recubrimiento/apilamiento de semillas constaba de recubrimiento PVD de TaN de 3 nm/recubrimiento PVD de Ta de 3 nm/recubrimiento PVD de Cu de 30 nm. La forma de onda consistía en una etapa de entrada seguida de una etapa de recubrimiento de relleno parcial. La etapa de entrada utilizó una entrada caliente de potencial controlado para igualar un nominal de 16 mA/cm² a 135 rpm durante 0,1 s. La etapa de recubrimiento parcial de relleno se llevó a cabo a 6,5 mA/cm² por debajo de 60 rpm durante 4 s. Se realizó un corte transversal para medir la altura de relleno del surco (dada como altura de relleno normalizada en la Tabla 7).

Tabla 7: Resultados del recubrimiento de relleno parcial.

Experimento de recubrimiento	Aditivo	c [mg/L]	Altura de relleno normalizada
5.1	Aditivo de ureileno I	100	0,63
5.2	Aditivo de ureileno I	200	0,44
5.3	Aditivo de ureileno II	100	0,56
5.4	Aditivo de ureileno II	200	0,43
5.5	Aditivo de ureileno IV	100	0,57
5.6	Aditivo de ureileno IV	200	0,43

Todos los depósitos de cobre estaban libres de huecos.

Experimento comparativo de recubrimiento C2: relleno parcial

Se repitió el experimento de recubrimiento 5 con 100 mg/L de polietilenimina como supresor estándar en lugar de los aditivos de ureileno en el experimento de recubrimiento 5. La altura de relleno normalizada fue 0,37 para 100 ppm y 0,35 para 200 ppm.

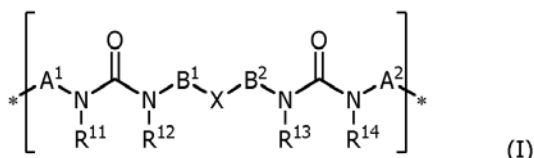
- 5 Los ejemplos de la invención 5.1 a 5.6 que utilizan baños de recubrimiento de cobre que contienen aditivos de ureileno permitieron alturas de relleno normalizadas mejoradas en condiciones experimentales por lo demás idénticas en comparación con el experimento de recubrimiento comparativo C2. Por lo tanto, mejoran la tasa de recubrimiento de la deposición de cobre lo que es muy deseado en la industria electrónica y de semiconductores. Además, los baños de recubrimiento de cobre de la invención permitieron que se formaran depósitos de cobre sin huecos.
- 10 Otros modos de realización de la presente invención resultarán evidentes para los expertos en la técnica a partir de la consideración de esta memoria descriptiva o la práctica de la invención descrita en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren únicamente a modo de ejemplo, estando definido el verdadero alcance de la invención únicamente mediante las siguientes reivindicaciones.

Aplicabilidad industrial

- 15 La presente invención se puede utilizar preferiblemente en los procedimientos de fabricación de la industria electrónica y de semiconductores.

REIVINDICACIONES

1. Un aditivo de ureileno que comprende al menos una unidad estructural representada por la fórmula (I):



donde:

5 A¹ y A² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

B¹ y B² son independientemente grupos alcanodiilo;

R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; y

10 X se selecciona entre el grupo que consiste en:

- unidades estructurales representadas por la fórmula (II):

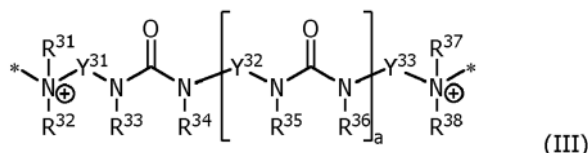


donde:

15 R²¹, R²², R²³ y R²⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo; e

Y²¹ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo);

- unidades estructurales representadas por la fórmula (III):



20 donde:

R³¹, R³², R³⁷ y R³⁸ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

R³³, R³⁴, cada R³⁵ y cada R³⁶ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

Y³¹ e Y³³ son independientemente grupos alcanodiilo;

25 cada Y³² se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo); y

a es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;

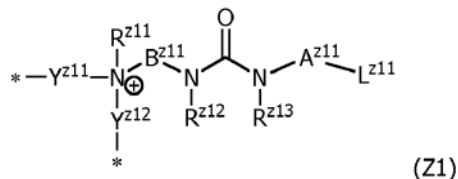
- unidades estructurales representadas por la fórmula (IV):



30 donde:

R⁴¹, R⁴², R⁴³ y R⁴⁴ se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

Z está representado por una de las siguientes fórmulas (Z1) a (Z3):



donde:

Yz¹¹ e Yz¹² son independientemente grupos alcanodiilo;

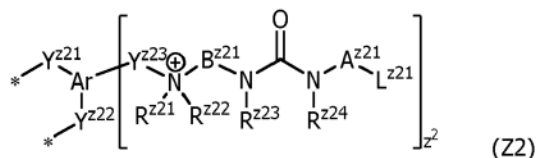
5 A^{z11} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

B^{z11} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

R^{z11} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

R^{z12} y R^{z13} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 L^{z11} se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;



donde:

Ar es un grupo aromático;

Yz²¹, Yz²² y cada Yz²³ independientemente son grupos alcanodiilo;

15 cada A^{z21} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

cada B^{z21} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

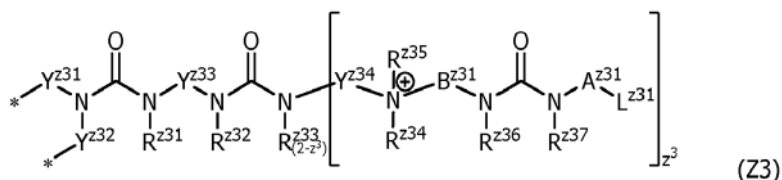
cada R^{z21} y cada R^{z22} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

20 cada R^{z23} y cada R^{z24} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada L^{z21} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

z² es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

y



25

donde:

Yz³¹, Yz³², Yz³³ y cada Yz³⁴ son independientemente grupos alcanodiilo;

cada A^{z31} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo);

30 cada B^{z31} se selecciona independientemente para ser un grupo alcanodiilo;

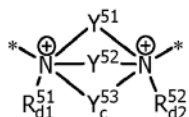
R^{z31}, R^{z32}, R^{z33}, cada R^{z36} y cada R^{z37} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada R^{z34} y cada R^{z35} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

cada L^{z31} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

5 z³ es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

- unidades estructurales representadas por la fórmula (V):



(V)

donde:

cada R⁵¹ y cada R⁵² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

10 cada uno de Y⁵¹, Y⁵² e Y⁵³ es independientemente un grupo alcanodiilo;

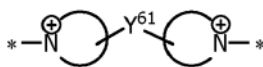
c se selecciona entre 0 y 1;

d1 es un número entero expresado por la ecuación matemática d1 = (1-c);

d2 es un número entero expresado por la ecuación matemática d2 = (1-c);

y

15 - unidades estructurales representadas por la fórmula (VI):

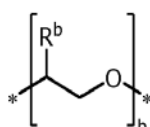


(VI)

donde:

Y⁶¹ se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo y un grupo alcanodiil-urediil-alcanodiilo.

20 2. El aditivo de ureileno según la reivindicación 1, caracterizado por que A¹, A², A^{z11}, A^{z21} y A^{z31} están representados independientemente por la siguiente fórmula (A-1):



(A-1)

donde cada R^b se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; preferiblemente entre hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente entre hidrógeno y un grupo metilo;

b es un número entero que varía de 3 a 100, preferiblemente de 5 a 75, más preferiblemente de 7 a 50.

25 3. El aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que B¹, B², B^{z11}, B^{z21} y B^{z31} son independientemente un grupo alcanodiilo de C1-C8, preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C6, más preferiblemente un grupo alcanodiilo de C2-C4, incluso más preferiblemente se seleccionan entre el grupo que consiste en etano-1,2-diilo y propano-1,3-diilo; lo más preferiblemente son etano-1,2-diilo.

30 4. El aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que comprende un grupo de bloqueo L¹¹ unido a A¹ y/o un grupo de bloqueo L¹² unido a A² donde los grupos de bloqueo L¹¹ y/o L¹² se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo; L¹¹ y/o L¹² son preferiblemente de forma independiente grupos alquilo, más preferiblemente grupos alquilo de C1-C4, incluso más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2, aún más preferiblemente grupos metilo.

35 5. El aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que R¹¹, R¹², R¹³, R¹⁴, R³³, R³⁴, R³⁵, R³⁶, R^{z12}, R^{z13}, R^{z23}, R^{z24}, R^{z31}, R^{z32}, R^{z33}, R^{z36} y R^{z37} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo de C1-C4; más preferiblemente son hidrógeno.

6. El aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que R²¹, R²², R²³,

R²⁴, R³¹, R³², R³⁷, R³⁸, R⁴¹, R⁴², R⁴³, R⁴⁴, R⁵¹, R⁵², R^{z11}, R^{z21}, R^{z22}, R^{z34} y R^{z35} se seleccionan independientemente entre sí son independientemente grupos alquilo de C1-C4; más preferiblemente grupos alquilo de C1-C2; lo más preferiblemente son grupos metilo.

5 7. El aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que X se selecciona entre unidades las estructurales representadas por la fórmula (II) y las unidades estructurales representadas por la fórmula (III), preferiblemente X es una unidad estructural representada por la fórmula (III).

8. Un método para preparar un aditivo de ureileno haciendo reaccionar al menos un isocianato representado por la fórmula (ISO):



10 donde:

B es un grupo alcanodiilo; y

LG es un grupo saliente adecuado para ser reemplazado por sustitución nucleofílica;

con al menos una monoamina que comprende una unidad estructural representada por la fórmula (MA):



15 donde:

A se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo); y

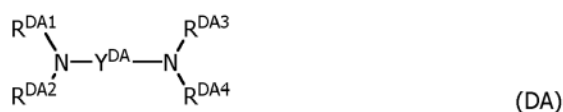
cada R^{MA1} y R^{MA2} se selecciona entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

y se forma así al menos un intermedio;

20 y dicho al menos un intermedio se hace reaccionar con al menos un material de partida multifuncional seleccionado entre el grupo que consiste en diaminas, ureaaminas, triaminas, aminas aromáticas, diureaoligoaminas, aminas cíclicas y aminas heterocíclicas

donde:

las diaminas están representadas por la fórmula (DA):

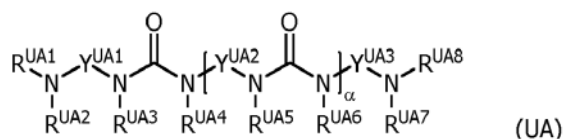


25 donde:

R^{DA1}, R^{DA2}, R^{DA3} y R^{DA4} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo; e

Y^{DA} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli (oxialcanodiilo);

30 las ureaaminas están representadas por la fórmula (UA):



donde:

R^{UA1}, R^{UA2}, R^{UA7} y R^{UA8} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo; y

35 R^{UA3}, R^{UA4}, cada R^{UA5} y cada R^{UA6} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un

grupo alquilo y un grupo arilo;

Y^{UA1} e Y^{UA3} son independientemente grupos alcanodiilo;

cada Y^{UA2} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo, un grupo alcanodiiloxialcanodiilo, un grupo alcanodiiloligo(oxialcanodiilo) y un grupo alcanodiilpoli(oxialcanodiilo); y

5 α es un número entero seleccionado entre el grupo que consiste en 0, 1, 2 y 3;

las triaminas están representadas por la fórmula (TA):

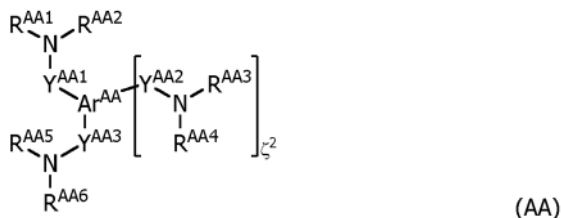


donde:

Y^{TA1} e Y^{TA2} independientemente son grupos alcanodiilo;

10 R^{TA1} , R^{TA2} , R^{TA3} , R^{TA4} y R^{TA5} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

las aminas aromáticas están representadas por la fórmula (AA):



donde:

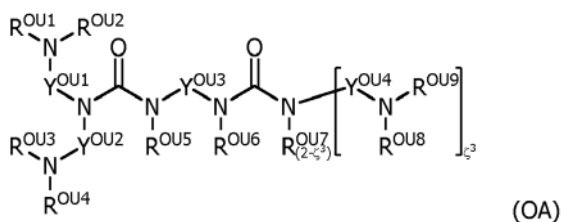
15 Ar^{AA} es un grupo aromático;

Y^{AA1} , cada Y^{AA2} e Y^{AA3} independientemente son grupos alcanodiilo;

R^{AA1} , R^{AA2} , R^{AA3} , R^{AA4} , R^{AA5} , R^{AA6} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

ζ^2 es un número entero seleccionado entre 1 y 2;

20 las diureaoligoaminas están representadas por la fórmula (OA):



donde:

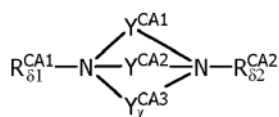
Y^{OU1} , Y^{OU2} , Y^{OU3} y cada Y^{OU4} son independientemente grupos alcanodiilo;

25 R^{OU5} , R^{OU6} y cada R^{OU7} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

R^{OU1} , R^{OU2} , R^{OU3} , R^{OU4} , cada R^{OU8} y cada R^{OU9} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

ζ^3 es un número entero seleccionado entre 1 y 2; y

las aminas cíclicas están representadas por la fórmula (CA):



(CA)

donde:

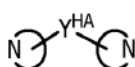
R^{CA1} y R^{CA2} se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo y un grupo arilo;

5 Y^{CA1} , Y^{CA2} e Y^{CA3} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en alcanodiilo; χ es un número entero seleccionado entre 0 y 1; y

$\delta 1$ es un número entero expresado por la ecuación matemática $\delta 1 = (1-\chi)$;

$\delta 2$ es un número entero expresado por la ecuación matemática $\delta 2 = (1-\chi)$;

las aminas heterocíclicas están representadas por la fórmula (HA):

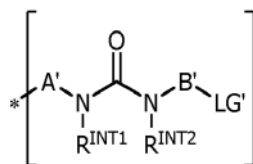


(HA)

10 donde:

Y^{AH} se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo alcanodiilo y un grupo alcanodiil-urediil-alcanodiilo.

9. Un intermedio útil para hacerlo reaccionar con un material de partida multifuncional según la reivindicación 8 para formar un aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo el intermedio una unidad estructural representada por la fórmula (INT):



(INT)

15

donde:

B' es un grupo alcanodiilo;

LG' es un grupo saliente adecuado para ser reemplazado por sustitución nucleofílica;

20 R^{INT1} y R^{INT2} se seleccionan independientemente entre el grupo que consiste en hidrógeno, un grupo alquilo y un grupo arilo;

A' se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) y un grupo poli(oxialcanodiilo).

25 10. Uso de un aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una composición de deposición de metal o de aleación de metal, preferiblemente en una composición de deposición de cobre o de aleación de cobre, más preferiblemente en una composición de deposición electrolítica de cobre o de aleación de cobre, en particular como nivelador y/o supresor en la misma.

11. Una composición de deposición de metal o de aleación de metal que comprende al menos un tipo de iones metálicos reducibles, preferiblemente iones de cobre, y al menos un aditivo de ureileno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

30 12. La composición de deposición de metal o de aleación de metal según la reivindicación 11, en la que el al menos un tipo de iones metálicos reducibles son iones de cobre.

13. Uso de la composición de metal o de aleación de metal según una cualquiera de las reivindicaciones 11 ó 12 para formar una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre una superficie de un sustrato.

35 14. Un método para depositar una capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente una capa de cobre o de aleación de cobre, sobre al menos una superficie de un sustrato que comprende las siguientes etapas del método:

(i) proporcionar el sustrato que tiene dicha al menos una superficie

(ii) poner en contacto dicha al menos una superficie del sustrato con la composición según cualquiera de las

reivindicaciones 11 ó 12;

- (iii) opcionalmente, aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo; y formar así la capa de metal o de aleación de metal, preferiblemente la capa de cobre o de aleación de cobre, sobre dicha al menos una superficie del sustrato.

Figura 1

Figura 1A:

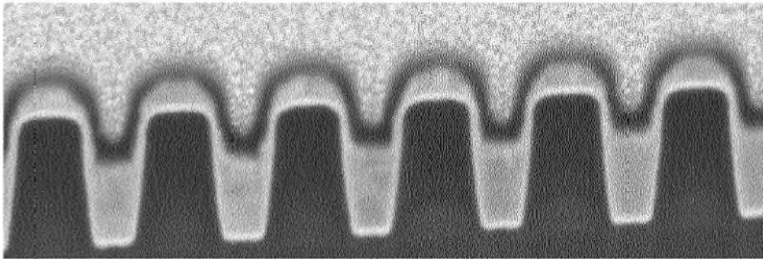


Figura 1B:

