

Electrolyte et procédé d'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière

La présente invention concerne l'électrodéposition de cuivre sur un substrat semi-conducteur. Plus précisément, elle concerne un procédé d'électrodéposition de cuivre sur la surface d'un substrat semi-conducteur présentant une gravure, la surface étant recouverte d'une couche barrière de diffusion au cuivre.

Les circuits intégrés sont généralement fabriqués par formation de dispositifs semi-conducteurs actifs, notamment des transistors, à la surface de plaquettes de silicium (dénommées "wafers" en anglais), les dits dispositifs semi-conducteurs étant reliés entre eux par un système d'interconnexions métalliques submicroniques obtenues par remplissage de "tranchées" creusées dans les couches diélectriques. La largeur de ces lignes est généralement de l'ordre d'une à plusieurs centaines de nanomètres.

Les éléments d'interconnexion submicroniques sont généralement formés en utilisant le procédé Damascène (voir par exemple S.Wolf, "Silicon processing for the VLSI Era", Vol.4, (2002), p.671-687) selon une succession d'étapes comportant : - la gravure des lignes sur la surface de silicium ; - le dépôt d'une couche diélectrique isolante (généralement constituée d'oxyde ou de nitrure de silicium) ; - le dépôt d'une couche barrière servant à empêcher la migration du cuivre ; - le dépôt d'une mince couche de cuivre métallique, appelée couche de germination ; - le remplissage des tranchées par électrodéposition de cuivre en milieu acide ; et - l'élimination du cuivre en excès par polissage.

La couche barrière présente généralement une résistance trop élevée pour permettre un dépôt de cuivre homogène ou uniforme à l'échelle de la tranchée par voie électrochimique, principalement à cause du phénomène de chute ohmique. La résistance élevée de la couche barrière résulte de la haute résistivité du matériau et de sa faiblesse de son épaisseur. Il est de ce fait généralement nécessaire, préalablement à l'étape de remplissage par électrodéposition du cuivre, de recouvrir la couche barrière d'une mince couche de cuivre métallique, appelée couche de germination, afin d'améliorer la conductivité du substrat à revêtir pendant l'étape de remplissage par électrodéposition. De fait, les techniques d'électrodéposition du cuivre, traditionnellement employées pour le remplissage de tranchées avec du cuivre,

après l'étape de formation d'une couche de germination de cuivre, ne peuvent être mises en œuvre sur des substrats résistifs telles que les couches barrières.

La demande de fabrication de circuits intégrés semi-conducteurs tels que les puces d'ordinateur de grande puissance, de haute densité de stockage et de faible dissipation nécessite la diminution de la taille des structures. La diminution de la taille des puces et l'augmentation de la densité des circuits nécessitent à leur tour une miniaturisation des dispositifs d'interconnexion.

Lorsque les tranchées atteignent une taille trop petite, il devient difficile voire impossible de déposer une couche de germination de cuivre préalablement au remplissage, faute de place suffisante dans le dispositif. Par exemple, si la tranchée a une largeur de 20 nm, l'épaisseur de la couche de germination ne peut pas dépasser 5 nm. Or, les procédés de dépôt du cuivre en phase vapeur ne permettent pas le dépôt de couches aussi fines et d'épaisseur régulière (dépôt conforme).

Afin de remplir des structures d'interconnexion de plus en plus fines, il existe donc le besoin de disposer d'électrolytes qui permettent le dépôt conforme de couches de germination de cuivre très fines sur des substrats barrière. Il existe également le besoin de s'affranchir du dépôt préalable de la couche de germination, en proposant un électrolyte qui permet le remplissage du cuivre sur une couche de germination irrégulière ou discontinue, voire le remplissage du cuivre directement sur la couche barrière. En effet, la diminution de l'épaisseur de la couche de germination de cuivre déposée sur la couche barrière est imposée par la miniaturisation des éléments d'interconnexion. Or, la régularité de l'épaisseur de la couche de germination est généralement nécessaire pour garantir une densité de courant constante sur toute la surface à métalliser pendant l'étape de remplissage, afin que le dépôt de cuivre soit de bonne qualité.

L'invention trouve notamment application dans le domaine des circuits intégrés pour la fabrication d'éléments d'interconnexion dont la taille n'excède pas le micron. L'invention trouve en particulier application pour l'électrodéposition de cuivre dans des tranchées et d'autres petits éléments tels que des petits vias dont la largeur en surface (encore appelée diamètre d'ouverture) du semi-conducteur est inférieure à 200 nm.

Il existe dans l'art antérieur des électrolytes pour la métallisation de « vias traversants » (dénommés « through silicon vias » ou TSV en anglais) nécessaires pour l'intégration des puces électroniques en trois dimensions. Ces structures sont beaucoup plus grandes que les structures submicroniques visées par la présente invention : les TSV ont généralement un diamètre d'ouverture de

l'ordre de 10 à 250 microns. Les électrolytes utilisés pour remplir les TSV ont des chimies spécifiques et ne sont pas adaptés au remplissage de structures beaucoup plus petites telles que les lignes d'interconnexion.

Il a été en outre constaté que les électrolytes classiques utilisés pour l'électrodéposition du cuivre dans des tranchées ne fonctionnent pas sur des motifs plus fins et des motifs dont le facteur de forme est plus élevé, typiquement supérieur à 2/1 (rappelons que le facteur de forme correspond au rapport entre la profondeur du motif et la largeur de son ouverture à la surface du substrat). En particulier, on observe à l'issue de l'étape de remplissage que des vides peuvent se former dans le cuivre déposé dans de telles tranchées, ce qui a tendance à augmenter la résistance voire même à provoquer une coupure de la ligne conductrice destinée à être formée par le cuivre déposé dans les motifs. Les vides peuvent se situer entre le substrat et le dépôt de cuivre, ou dans le dépôt de cuivre lui-même, généralement sous forme d'une ligne équidistante des bordures de la tranchée.

Le souci d'allier efficacité des procédés et prix de revient a toujours poussé l'industrie à constamment améliorer les formulations des électrolytes. Ainsi, la Demanderesse a déposé plusieurs demandes de brevets concernant des compositions d'électrodéposition du cuivre permettant de réaliser des couches de germination sur des couches barrières dans des éléments d'interconnexion ou des TSV.

On connaît, par le document WO 2007/034116, des compositions d'électrodéposition qui permettent de réaliser des dépôts de couches de germination de cuivre adhérents, conformes et uniformes sur des barrières résistives. Les formulations décrites dans ce document sont conçues pour la réalisation de dépôts ultra-minces, usuellement d'une épaisseur de moins de 20 nm, sur des substrats ayant des résistivités de l'ordre de quelques dizaines d'ohms/carré. Il a été constaté que de telles formulations ne peuvent pas être utilisées au cours de l'étape ultérieure de remplissage des tranchées avec du cuivre : des vides (« voids ») ou de lignes de vide (« seams ») apparaissent en effet dans le dépôt de cuivre avec ce type d'électrolyte.

Dans la demande de brevet FR 2 930 785, la Demanderesse a décrit un procédé d'électrodéposition spécifiquement prévu pour le dépôt d'une couche de germination dans des vias traversants. Cette technologie, spécifique aux vias traversants ne peut être transférée à la métallisation de lignes d'interconnexion très fines.

On connaît enfin, par le document WO 2007/096390, des compositions d'électrodéposition qui permettent de remplir - en une seule et unique étape sur la barrière de cuivre - des lignes et des trous d'interconnexion avec du cuivre. Les formulations décrites dans ce document antérieur sont conçues spécifiquement pour répondre au problème du remplissage de lignes et de trous d'interconnexion de faible volume. Cependant, il a été constaté que les compositions illustrées par les exemples mentionnés dans le document WO 2007/096390 ne permettent pas le remplissage de tranchées dans un temps compatible avec une fabrication industrielle.

10 Dans ces conditions, la présente invention a pour but de résoudre le problème technique consistant en la fourniture d'un nouvel électrolyte répondant à la fois aux contraintes de remplissage générées par la finesse de certaines tranchées, et aux exigences de rentabilité de l'industrie portant sur les durées de remplissage.

15 A ce jour, l'électrodéposition traditionnelle de cuivre comprend l'application d'un courant à un wafer préalablement couvert d'une couche de germination et plongé dans un bain acide de sulfate de cuivre contenant des additifs, principalement de type accélérateur, supprimeur, niveleur ou brillanteur. L'art antérieur suggère que, pour s'acquitter du remplissage des motifs, il est préférable d'employer un accélérateur et un supprimeur en combinaison, et dans certains cas, un système à trois composants constitué d'un accélérateur, d'un supprimeur et d'un niveleur.

20 Selon les procédés connus d'électrodéposition, le cuivre a tendance à croître plus vite au niveau de l'ouverture de la tranchée qu'au fond de celle-ci. On observe un gradient des vitesses de remplissage du cuivre dans les tranchées qui aboutit généralement à la formation d'une ligne vide (« seam ») située à équidistance des parois de la tranchée. Il est donc souhaitable d'accélérer la croissance du cuivre en fond de tranchée pour limiter l'apparition de vides dans le dépôt de cuivre.

30 Par ailleurs, une couche de cuivre continue aura généralement une épaisseur plus importante en haut de la tranchée à la surface du substrat. Il est souhaitable de limiter l'épaisseur de la couche au niveau de la partie plane car, l'étape d'électrodéposition est suivie d'une étape de polissage nécessaire pour enlever l'excès de cuivre présent sur la partie plane.

35 Ainsi, la diminution d'épaisseur du cuivre présent sur la partie plane des substrats semi-conducteurs et l'absence de défauts dans le dépôt de cuivre dans

les tranchées sont des éléments très importants dans la fabrication des circuits intégrés.

Les supresseurs et les accélérateurs sont donc incorporés dans les bains électrolytiques, pour permettre respectivement de ralentir et/ou d'accélérer le dépôt du cuivre aux endroits désirés de la tranchée.

Une fois les électrodes polarisées, un supresseur pourra s'adsorber à la surface à revêtir (une couche barrière ou une couche de germination de cuivre par exemple), et commencer à ralentir la croissance de cuivre. L'adsorption du supresseur sur la surface entraîne un masquage partiel de la surface, ce qui a pour effet de ralentir la croissance du cuivre localement.

Des supresseurs classiques sont par exemple des polymères de masse moléculaire élevée, généralement de l'ordre de 2000 g/mol à 8000 g/mol, tels que les polypropylènes glycols, les polyéthylènes glycols et les polyéthers. Ils sont généralement ajoutés aux solutions d'électrodéposition pour venir s'adsorber spécifiquement sur une couche de germination de cuivre, préalablement déposée à la surface de la plaquette, pour ralentir la cinétique de croissance du cuivre à l'entrée des structures de lignes d'interconnexion (ouverture des tranchées).

Les supresseurs qui ralentissent la croissance du cuivre à la surface des tranchées peuvent être associés à des molécules de plus petite taille, des accélérateurs, qui vont avoir comme propriété de catalyser la croissance du cuivre au fond des motifs gravés. L'accélérateur est choisi pour s'adsorber sur une couche de germination de cuivre ou sur une couche de matériau barrière. Par exemple, un accélérateur spécifique au cuivre agit sur la modification des mécanismes de réduction du cuivre, ce qui a pour effet une augmentation de la cinétique. L'accélérateur comprend généralement des molécules de petite taille à forte vitesse de diffusion qui atteignent le fond des structures plus rapidement que les supresseurs qui sont des molécules de grosse taille. L'accélérateur le plus couramment utilisé est le bis(3-sulfopropyl)disulfide (appelé aussi SPS).

Il a été découvert que la combinaison d'imidazole et de bipyridine peut remplir le rôle de supresseur, en particulier de supresseur adapté pour s'adsorber sur une couche barrière ou sur du cuivre.

La bipyridine est déjà connue comme agent complexant du cuivre pour stabiliser les ions cuivres dans des bains d'électrodéposition (WO 2007/034116). Elle est également connue comme brillantateur pour la métallisation de l'acier par du cuivre lorsqu'elle est utilisée à très forte concentration, de l'ordre de 100 mM

(US 3 617 451). Ses propriétés de supprimeur n'ont cependant jamais été décrites.

5 Sans être lié à aucune théorie, on pense que l'imidazole et la bipyridine sont actifs dès la polarisation du substrat et commencent à ralentir la croissance de cuivre dès le début du procédé.

10 Il a également été découvert dans le cadre de la présente invention que l'imidazole combiné à la bipyridine permet, de façon tout à fait inattendue d'augmenter le nombre de grains de nucléation à la surface du substrat à revêtir, si bien que le substrat est recouvert très rapidement sur l'ensemble de sa surface d'une épaisseur de cuivre très faible et continue à la fois. La continuité électrique du substrat est ainsi garantie dans les tous premiers instants de la réaction d'électrodéposition, ce qui permet selon la variante du procédé choisie, i) de s'affranchir d'une étape préalable de dépôt d'une couche de germination de cuivre, ou bien ii) de déposer une couche de germination continue et conforme
15 de très faible épaisseur autorisant un gain de place dans des tranchées de très faibles dimensions.

Il a également été découvert qu'il était possible de résoudre le problème technique précité à l'aide de compositions d'électrodéposition comprenant la combinaison d'un supprimeur avec un accélérateur particulier. Cet accélérateur
20 particulier permet d'annuler l'effet supprimeur dans le fond des tranchées car il s'accumule fortement à cet endroit et entre en compétition avec l'effet supprimeur du couple imidazole/bipyridine. Les inventeurs ont découvert que d'autres accélérateurs ne permettent pas d'annuler l'effet supprimeur du couple imidazole/bipyridine dans le fond des motifs.

25 La combinaison de bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique selon l'invention permet de remplir les tranchées sans qu'aucun défaut ne soit observé. Les tranchées ainsi remplies ne présentent pas de vides ou de lignes de vide : le remplissage est optimal du bas vers le haut des tranchées (effet dit « bottom-up »).

30 La combinaison de bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique selon l'invention permet en outre de stabiliser l'électrolyte au cours du temps, notamment au cours du stockage de l'électrolyte.

Cet effet inattendu ne peut pas être observé avec un autre accélérateur de l'art antérieur. En effet, l'inefficacité d'un autre accélérateur, le SPS, a été
35 démontrée expérimentalement dans un exemple comparatif, lorsqu'il est utilisé en combinaison avec l'imidazole et la bipyridine. Le SPS vient perturber l'action des deux autres composés, et les rend inefficaces.

Cet effet ne peut pas non plus être observé avec un autre supprimeur tel que la combinaison de bipyridine avec une autre amine aromatique de structure proche de celle de l'imidazole, telle que la pyridine, ce qui renforce le caractère inattendu de la présente invention.

5 Ainsi, selon un de ses aspects, la présente invention a pour objet un électrolyte pour l'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière à la diffusion de cuivre, l'électrolyte comprenant une source d'ions cuivre, un solvant, et la combinaison de bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique.

10 Selon un deuxième aspect, la présente invention a pour objet un électrolyte pour l'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière à la diffusion de cuivre, l'électrolyte comprenant une source d'ions cuivre, un solvant, et la combinaison d'un supprimeur et d'un accélérateur, caractérisé en ce que le supprimeur comprend l'association de bipyridine et d'imidazole, et l'accélérateur est l'acide thiodiglycolique.

15 Le pH de l'électrolyte est de préférence choisi supérieur à 6,7. Ceci est d'autant plus surprenant que les électrolytes de l'art antérieur utilisés pour le remplissage de cavités ont généralement un pH bien inférieur pour garantir une conductivité de la solution suffisante grâce à la présence d'ions H^+ , et par voie de conséquence, pour obtenir une cinétique suffisante. Le pH de l'électrolyte de
20 l'invention est de préférence supérieur à 6,7, de préférence encore supérieur à 6,8, plus préférentiellement compris entre 7,5 et 8,5, et plus préférentiellement encore de l'ordre de 8.

 Il a en outre été montré que l'électrolyte de l'invention permet de remplir sans défaut de matière des tranchées très fines présentant des facteurs de forme
25 élevés, de 2:1 et au-delà, par exemple supérieur à 3:1.

 Par « électrodéposition », on entend ici un procédé qui permet de recouvrir une surface d'un substrat par un revêtement métallique ou organométallique, dans lequel le substrat est polarisé électriquement et mis au contact d'un liquide contenant des précurseurs dudit revêtement métallique ou
30 organométallique, de manière à former ledit revêtement. Lorsque le substrat est conducteur de l'électricité, l'électrodéposition est par exemple réalisée par passage d'un courant entre le substrat à revêtir constituant une électrode (la cathode dans le cas d'un revêtement métallique ou organométallique) et une seconde électrode (l'anode) dans un bain contenant une source de précurseurs
35 du matériau de revêtement (par exemple des ions métalliques dans le cas d'un revêtement métallique) et éventuellement divers agents destinés à améliorer les propriétés du revêtement formé (régularité et finesse du dépôt, résistivité, etc.),

éventuellement en présence d'une électrode de référence. Par convention internationale le courant et la tension appliqués au substrat d'intérêt, c'est-à-dire à la cathode du circuit électrochimique, sont négatifs. Dans l'ensemble de ce texte, lorsque ces courants et tensions sont mentionnés par une valeur positive, il est implicite que cette valeur représente la valeur absolue dudit courant ou de ladite tension.

On entend par « électrolyte », le liquide contenant des précurseurs dudit revêtement métallique utilisé dans un procédé d'électrodéposition tel que défini précédemment.

On entend par « supprimeur », une substance adaptée pour s'adsorber à la surface de la couche barrière ou à la surface du cuivre qui aura été déposé sur la couche barrière au début et au cours du procédé d'électrodéposition, ce qui a pour fonction de masquer partiellement la surface à revêtir de sorte à ralentir la réaction ayant lieu au niveau de cette surface.

On entend par « accélérateur » une substance adaptée pour accélérer la croissance du cuivre au fond de la tranchée. L'accélérateur agit sur la modification des mécanismes de réduction du cuivre, ce qui a pour effet une augmentation de la cinétique de dépôt du métal.

L'interaction entre les ions cuivre, l'imidazole, la bipyridine et l'acide thiodiglycolique permet de remplir des tranchées de très faibles largeurs dans des temps compatibles avec une application industrielle.

D'une façon générale, la composition d'électrodéposition selon l'invention comprend une source d'ions du cuivre, en particulier des ions cuivriques Cu^{2+} .

Avantageusement, la source d'ions du cuivre est un sel de cuivre tel qu'en particulier le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le nitrate de cuivre, l'acétate de cuivre, de préférence le sulfate de cuivre, et de préférence encore le sulfate de cuivre pentahydraté.

Selon une caractéristique particulière, la source d'ions du cuivre est présente au sein de la composition d'électrodéposition en une concentration comprise entre 0,4 et 40 mM, par exemple comprise entre 1 et 25 mM, et de préférence encore entre 3 et 6 mM.

La bipyridine est de préférence sous la forme de 2,2'-bipyridine.

La bipyridine peut être éventuellement remplacée par ou utilisée en combinaison avec une amine choisie parmi les amines aromatiques - en particulier le 1,2- diaminobenzène ou la 3,5- diméthylaniline - et les hétérocycles azotés, en particulier la pyridine, la 8-hydroxyquinoléine sulfonate, la 1, 10-

phénanthroline, la 3,5- diméthylpyridine, la 2,2'- bipyrimidine ou la 2-méthylamino-pyridine.

La concentration en bipyridine est de préférence comprise entre 0,4 et 40 mM, de préférence entre 1 et 25 mM, par exemple entre 3 et 6 mM. La
5 bipyridine représente de préférence de 0,5 à 2, de préférence encore de 0,75 à 1,25 équivalents molaires, de préférence encore de l'ordre de 1 équivalent molaire de la concentration en ions cuivre.

Avantageusement, l'acide thiodiglycolique est présent, au sein des compositions d'électrodéposition selon l'invention, en une concentration comprise
10 entre 1 et 500 mg/l, de préférence entre 2 et 100 mg/l.

La concentration de l'imidazole est de préférence comprise entre 1,2 et 120 mM, de préférence entre 3 et 75 mM, par exemple entre 9 et 18 mM.

L'imidazole représente de préférence de 1 à 5, de préférence encore de 2 à 4 équivalents molaires, de préférence encore de l'ordre de 3 équivalents
15 molaires de la concentration en ions cuivre.

L'électrolyte peut en outre comprendre un agent complexant du cuivre qui peut avoir pour fonction d'empêcher la précipitation d'hydroxyde de cuivre en milieu neutre ou basique. Par ailleurs, le complexant peut également avoir pour effet de modifier les propriétés électrochimiques du cuivre dans le but d'optimiser
20 les mécanismes de croissance, et de stabiliser l'électrolyte. L'électrolyte peut être dépourvu de pyridine.

Bien qu'il n'y ait pas de restriction de principe sur la nature du solvant (pourvu qu'il solubilise suffisamment les espèces actives de la solution et n'interfère pas avec l'électrodéposition), il s'agira de préférence d'eau. Selon un
25 mode de mise en œuvre, le solvant comprend majoritairement de l'eau en volume.

De façon avantageuse, l'électrolyte de l'invention comprend moins de 50 ppm d'ions chlore. Dans l'art antérieur une source d'ions chlore est généralement introduite dans l'électrolyte pour stabiliser un suppresseur. Dans le cadre de la
30 présente invention, il a été découvert au contraire qu'il n'est pas nécessaire ajouter des ions chlore pour l'efficacité de la solution. L'électrolyte de l'invention est de préférence exempt d'ions chlore.

Selon une variante de l'invention, l'électrolyte comprend, outre l'imidazole et la bipyridine un autre suppresseur complémentaire spécifique au
35 cuivre connu de l'art antérieur, tels que les polymères polyéthylène glycols.

Avantageusement encore, l'électrolyte peut comprendre un niveleur (leveler en terminologie anglo-saxonne) et/ou un brillanteur connus de l'art antérieur, comme par exemple une polypyridine.

5 Selon un mode de réalisation particulier, l'électrolyte comprend, en solution aqueuse :

- du sulfate de cuivre, en une concentration comprise entre 0,4 et 40 mM ;

- un mélange d'imidazole et d'acide thiodiglycolique

- de la 2,2'-bipyridine

10 - le pH de ladite composition étant compris entre 7,5 et 8,5.

L'électrolyte décrit dans cette variante permet d'obtenir, par mise en œuvre du procédé selon le deuxième aspect de l'invention, de remplir les tranchées sans former de trous (« voids ») traduisant un remplissage optimal du bas vers le haut des tranchées (« bottom-up »).

15 Selon un mode de réalisation particulier, la concentration des ions cuivre est comprise entre 0,4 et 40 mM, la concentration en bipyridine est comprise entre 0,4 et 40 mM, la concentration de l'imidazole est comprise entre 1,2 et 120 mM, et la concentration de l'acide thiodiglycolique est comprise entre 1 et 500 mg/l.

20 L'invention propose aussi, selon un troisième aspect, un procédé d'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière à la diffusion de cuivre, éventuellement recouverte d'une couche de germination, la couche barrière couvrant une surface d'un substrat semi-conducteur, la surface du substrat présentant une partie plane et un ensemble d'au moins une tranchée de largeur inférieure à 200 nm, le procédé comprenant les étapes de :

25 - mise en contact de la couche barrière avec un électrolyte selon le premier ou le deuxième aspect de l'invention,

30 - polarisation de la surface de ladite couche barrière à un potentiel électrique permettant l'électrodéposition de cuivre sur la couche barrière ou la couche de germination de cuivre, de sorte à former un dépôt de cuivre sur ladite couche barrière.

Toutes les caractéristiques qui ont été décrites en rapport avec le premier et le deuxième aspect de l'invention s'applique procédé d'électrodéposition.

35 Ce procédé peut consister en le dépôt d'une couche de germination de cuivre sur la couche barrière, ou alternativement, si l'on prolonge la durée de polarisation, en un remplissage complet de la dite tranchée par ledit dépôt de

cuivre par dépôt de cuivre directement sur la couche barrière non recouverte préalablement d'une couche de germination de cuivre.

La couche de germination déposée a de préférence une épaisseur comprise entre 1 et 30 nm, par exemple comprise entre 2 et 20 nm.

5 Le procédé de l'invention permet de remplir des tranchées de très faible largeur. Ainsi, la largeur des tranchées peut être inférieure à une limite supérieure choisie dans le groupe constitué de 150 nm, 100 nm, 75 nm, 35 nm, 25 nm et 10 nm. La largeur des tranchées peut être égale à 32 nm, 22 nm, 14 nm, 10 nm ou même 7 nm.

10 Au cours de l'étape de remplissage, la surface de la cavité à remplir peut-être polarisée, soit en mode galvanostatique (courant imposé fixe), soit en mode potentiostatique (potentiel imposé et fixe, éventuellement par rapport à une électrode de référence), soit encore en mode pulsé (en courant ou en tension).

15 Selon un mode de réalisation de l'invention, la polarisation de la surface de la cavité à remplir est réalisée en mode continu en imposant un courant par unité de surface compris dans une gamme de 0,2 mA/cm² à 50 mA/cm², de préférence de 0,5 mA/cm² à 5 mA/cm², et de préférence entre de 0,5 à 1,5 mA/cm².

20 Selon un autre mode de réalisation de l'invention, la polarisation de la surface de la cavité à remplir est réalisée en mode galvano-pulsé ou potentiel-pulsé à moyenne ou à haute fréquence.

La polarisation de la surface peut être réalisée par exemple en mode galvano-pulsé en imposant une alternance de périodes de polarisation et de
25 périodes de repos sans polarisation. La fréquence des périodes de polarisation peut être comprise entre 0,1 kHz et 50 kHz (soit une durée de polarisation comprise entre 0,02 ms et 10 ms), de préférence entre 1 kHz et 20 kHz, par exemple entre 5 kHz et 15 kHz, tandis que la fréquence des périodes de repos peut être comprise entre 0,1 kHz et 50 kHz, de préférence entre 1 kHz et 10 kHz,
30 par exemple 5 kHz. La polarisation de la surface peut être réalisée en appliquant un courant d'intensité maximale comprise entre 0,01 et 10 mA/cm², par exemple de l'ordre de 4 à 5 mA/cm².

La durée de remplissage des tranchées de largeur inférieure à 150 nm est avantageusement comprise entre 30 secondes et 10 minutes pour obtenir un
35 remplissage complet des tranchées. Dans un mode de réalisation, la durée de l'étape d'électrodéposition est inférieure à 5 minutes pour obtenir un remplissage

complet de tranchées de largeur inférieure à 100 nm de largeur et de profondeur inférieure à 200 nm.

Les électrolytes selon l'invention peuvent être mis en œuvre en suivant un procédé comportant une étape initiale « d'entrée à chaud », mais d'une façon particulièrement avantageuse, elles peuvent également être mise en œuvre en suivant un procédé comportant une étape initiale « d'entrée à froid », au cours de laquelle la surface à revêtir est mise en contact sans polarisation électrique avec le bain d'électrodéposition, et maintenue dans cet état pendant la durée voulue. Ainsi, selon une caractéristique particulière, le procédé conforme à l'invention comprend, préalablement à l'électrodéposition, une étape "d'entrée à froid" au cours de laquelle la surface de la cavité à remplir est mise en contact avec la composition d'électrodéposition selon l'invention sans polarisation électrique, et éventuellement maintenue dans cet état pendant une durée d'au moins 30 secondes.

Les électrolytes selon l'invention seront de préférence mises en œuvre dans un procédé d'électrodéposition comprenant :

- une étape dite d'« entrée à froid » au cours de laquelle ladite surface à revêtir est mise en contact sans polarisation électrique avec un bain d'électrodéposition et de préférence maintenue dans cet état pendant une durée d'au moins 5 secondes, de préférence comprise entre 10 et 60 secondes, et de préférence encore d'environ 10 à 30 secondes ;

- une étape de formation du revêtement au cours de laquelle ladite surface est polarisée pendant une durée suffisante pour former ledit revêtement ;

- une étape dite de « sortie à chaud » au cours de laquelle ladite surface est séparée du bain d'électrodéposition tandis qu'elle est encore sous polarisation électrique.

La combinaison d'une étape d'entrée à froid et d'une étape de sortie à chaud dans ce procédé permet d'obtenir, dans des conditions facilitées et reproductibles, une meilleure adhésion du cuivre déposé sur le substrat.

Pendant l'étape de formation du revêtement, la surface est polarisée pendant une durée suffisante pour former ledit revêtement. Cette durée est d'au moins 5 secondes, de préférence comprise entre 10 secondes et 10 minutes.

Selon une autre caractéristique particulièrement avantageuse, le procédé de remplissage selon l'invention peut être mis en œuvre à une température comprise entre 20 et 30°C, c'est-à-dire à température ambiante. Il

n'est donc pas nécessaire de chauffer le bain d'électrodéposition ce qui constitue un avantage du point de vue de la simplicité du procédé.

Le procédé conforme à l'invention a permis de réaliser des remplissages de cuivre d'excellente qualité, sans défaut de matière.

5 Ce procédé peut être mis en œuvre pour remplir une cavité dans laquelle la surface de la couche barrière est recouverte au moins partiellement d'une couche de germination de cuivre.

De façon avantageuse, le procédé conforme à l'invention peut également être mis en œuvre pour remplir une cavité dont la surface est
10 constituée d'un matériau formant une barrière de diffusion au cuivre, qui n'est pas recouverte d'une couche de germination de cuivre.

Une couche formant une barrière de diffusion au cuivre peut comprendre au moins l'un des matériaux choisis parmi le cobalt (Co), le ruthénium (Ru), le tantale (Ta), le titane (Ti), le nitrure de tantale (TaN), le
15 nitrure de titane (TiN), le tungstène (W), le titanate de tungstène (TiW) et le nitrure ou carbure de tungstène (WCN). La couche barrière de diffusion au cuivre est de préférence constituée de ruthénium ou de cobalt. L'épaisseur de la couche barrière est généralement comprise entre 1 et 30 nm.

Si l'on dispose d'un support recouvert d'une couche barrière au tantale,
20 on préférera recouvrir le support d'une couche de germination au cuivre, avant de mettre en œuvre le procédé de l'invention.

L'invention est illustrée plus en détail par les figures et exemples
25 suivants.

La Figure 1 représente le remplissage de tranchées de 140 nm de largeur et 380 nm de profondeur avec du cuivre avec une solution d'électrodéposition de l'invention.

La Figure 2 représente le remplissage de tranchées de 140 nm de
30 largeur et 380 nm de profondeur avec un électrolyte contenant la combinaison d'imidazole et de SPS. On peut observer des lignes de vide dans les tranchées.

EXEMPLE 1 :

35 On a préparé une couche de germination de cuivre dans des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur directement sur une couche

barrière Ruthénium à l'aide d'une composition selon l'invention à base de 2,2' bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique.

A. Matériel et équipement

5

Substrat :

Le substrat utilisé dans cet exemple était constitué d'un coupon de silicium ayant une longueur de 4 cm et une largeur de 4 cm, recouvert d'une couche d'oxyde de silicium structurée présentant des tranchées de 55 nm de
10 largeur et 202 nm de profondeur et elle-même revêtue d'une couche de ruthénium (Ru) de 3 nm d'épaisseur déposé par pulvérisation réactive. La résistivité de la couche de ruthénium était de 250 ohm/carré.

Cette couche de ruthénium constitue une barrière de diffusion au cuivre telle qu'utilisée dans les structures dites « double damascène » dans la
15 fabrication des interconnexions en cuivre des circuits intégrés.

Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition mise en œuvre dans cet exemple était une solution aqueuse contenant du $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, de la 2,2' bipyridine, de
20 l'imidazole et de l'acide thiodiglycolique.

Dans cette solution, la concentration en 2,2'-bipyridine était de 4,5 mM et la concentration d'imidazole était de 13,5 mM. La concentration de $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ était égale à 1,14 g/l, ce qui équivaut à 4,5 mM. La concentration en acide thiodiglycolique pouvait varier de 5 à 200 ppm, par exemple être égale
25 à 100 ppm. Le pH de la solution était compris entre 7,8 et 8,2.

Equipement :

Dans cet exemple, on a utilisé un équipement de dépôt électrolytique composé de deux parties : la cellule destinée à contenir la solution
30 d'électrodéposition équipée d'un système de recirculation de fluide afin de contrôler l'hydrodynamique du système, et une électrode tournante équipée d'un porte échantillon adapté à la taille des coupons utilisés (4 cm * 4 cm). La cellule de dépôt électrolytique comportait deux électrodes :

- Une anode en cuivre
- 35 - Le coupon de silicium structuré revêtu de la couche de ruthénium qui constitue la cathode.

Des connecteurs permettaient la mise en contact électrique des électrodes qui étaient reliées par des fils électriques à un potentiostat fournissant jusqu' à 20 V et 2 A.

5 **B. Protocole expérimental**

Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

Etape 1 : « Entrée à froid »

10 La solution d'électrodéposition a été versée dans la cellule.

On a mis en place les différentes électrodes qui étaient mises en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été ensuite appliquée.

Etape 2 : Formation de revêtement de cuivre

15 La cathode était polarisée en mode galvanostatique dans une gamme de courant de 5 mA (ou 0,63 mA/cm²) à 15 mA (ou 1,88 mA/cm²), par exemple 7,5 mA (ou 0,94 mA/cm²).

La durée de cette étape était généralement comprise entre 15 sec et 1 minute afin d'obtenir une couche conforme de cuivre sur l'ensemble de la structure.

20 Dans cet exemple, la durée de l'étape d'électrodéposition a été de 30 secondes pour obtenir une couche de cuivre conforme d'une épaisseur de 5 nm.

Etape 3 : « sortie à chaud »

25 La cathode a été retirée du bain d'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été alors déconnectée, et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 18,2 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de l'ordre de 2 bars.

30 **C. Résultats obtenus**

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a obtenu une couche de cuivre continue et conforme (observation au microscope électronique à balayage) de 5 nm d'épaisseur. La couche de germination de cuivre ainsi obtenue présente une résistance carrée de 72 ohm/carré mesurée à 35 l'aide d'un appareil de type mesure « 4 pointes » bien connu de l'homme du métier.

EXEMPLE 2 :

On a rempli de cuivre des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur directement sur une couche barrière en Ruthénium à l'aide d'une composition, selon l'invention, à base de 2,2' bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique.

A. Matériel et équipementSubstrat :

Le substrat utilisé dans cet exemple était identique à celui de l'exemple 1.

Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition utilisée dans cet exemple était identique à celle de l'exemple 1.

Aucune molécule suppresseur, telle que certains polymères à haut poids moléculaire, n'a été ajoutée à la solution.

Équipement :

L'équipement utilisé dans cet exemple était identique à celui de l'exemple 1.

B. Protocole expérimental

Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

Étape 1 : « Entrée à froid »

La solution d'électrodéposition était versée dans la cellule.

On a mis en place les différentes électrodes qui étaient mises en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été ensuite appliquée.

Étape 2 : Formation de revêtement de cuivre

La cathode était polarisée en mode galvanostatique dans une gamme de courant de 5 mA (ou 0,63 mA/cm²) à 15 mA (ou 1,88 mA/cm²), par exemple 7,5 mA (ou 0,94 mA/cm²).

La durée de cette étape était généralement comprise entre 1 minutes et 10 minutes afin d'obtenir un remplissage complet des tranchées.

Dans cet exemple, la durée de l'étape d'électrodéposition a été de 3 min pour obtenir un remplissage complet des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur.

5

Etape 3 : « sortie à chaud »

La cathode a été retirée du bain d'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été alors déconnectée et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 18.2 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de 10 l'ordre de 2 bars.

C. Résultats obtenus

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a obtenu un 15 remplissage complet des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur. Les tranchées ainsi remplies ne présentent pas de trous (« voids ») traduisant un remplissage optimal du bas vers le haut des tranchées (« bottom-up »).

De façon surprenante, un remplissage optimal « bottom up » a été 20 obtenu dans des tranchées très fines de 55 nm de largeur sans qu'il soit nécessaire d'ajouter un agent supprimeur tel que décrit dans la littérature.

EXEMPLE 3 :

On a rempli de cuivre des tranchées de 140 nm de largeur et 380 nm de 25 profondeur sur une couche barrière TiN/Ti recouverte d'une couche de cuivre PVD de 20 nm à l'aide d'une composition, selon l'invention, à base de 2,2' bipyridine, d'imidazole et d'acide thiodiglycolique.

A. Matériel et équipement

30

Substrat :

Le substrat utilisé dans cet exemple était constitué d'un coupon de silicium ayant une longueur de 4 cm et une largeur de 4 cm, recouvert d'une couche d'oxyde de silicium structurée présentant des tranchées de 140 nm de 35 largeur et 380 nm de profondeur, elle-même revêtue d'une bi-couche de TiN/Ti de 15 nm d'épaisseur et d'une couche de cuivre de 20 nm déposé par

pulvérisation réactive. La résistivité de la couche de cuivre était de 2,5 ohm/carré.

Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition utilisée dans cet exemple était identique
5 à celle de l'exemple 1.

Equipement :

L'équipement utilisé dans cet exemple était identique à celui utilisé dans
l'exemple 1.

10

B. Protocole expérimental

Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

15 Etape 1 : « Entrée à froid »

La solution d'électrodéposition a été versée dans la cellule.

On a mis en place les différentes électrodes qui étaient mises en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été ensuite appliquée.

20 Etape 2 : Formation de revêtement de cuivre

La cathode était polarisée en mode galvanostatique dans une gamme de courant de 5 mA (ou 0,63 mA/cm²) à 15 mA (ou 1,88 mA/cm²), par exemple 10 mA (ou 1,25 mA/cm²).

La durée de cette étape était généralement comprise entre 1 minute et
25 10 minutes afin d'obtenir un remplissage complet des tranchées.

Dans cet exemple, la durée de l'étape d'électrodéposition a été de 9 min pour obtenir un remplissage complet des tranchées de 140 nm de largeur et 380 nm de profondeur.

Etape 3 : « sortie à chaud »

30 La cathode a été retirée du bain d'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été alors déconnectée, et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 18.2 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de l'ordre de 2 bars.

35 **Résultats obtenus**

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a obtenu un remplissage complet des tranchées de 140 nm de largeur et 380 nm de profondeur. Les tranchées ainsi remplies ne présentent pas de trous (« voids ») traduisant un remplissage optimal du bas vers le haut des tranchées (« bottom-up »). L'obtention d'un remplissage des tranchées optimal a été mis en évidence par la formation d'une excroissance de cuivre au-dessus des tranchées telle que présentée sur la micrographie reproduite à la Figure 1.

10 **EXEMPLE 4 comparatif:**

On a rempli de cuivre des tranchées de 140 nm de largeur et de 380 nm de profondeur sur une couche barrière TiN/Ti recouverte d'une couche de cuivre PVD à l'aide d'une composition à base de 2,2' bipyridine, d'imidazole et de bis (3-sulfopropyl) disulfide (SPS).

15

A. Matériel et équipement

Substrat :

Le substrat utilisé dans cet exemple était identique à celui de l'exemple 3.

20

Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition mise en œuvre dans cet exemple était une solution aqueuse contenant du $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$, de la 2,2' bipyridine, de l'imidazole et du bis (3-sulfopropyl) disulfide (SPS).

Dans cette solution, la concentration en 2,2'-bipyridine était de 4,5 mM et la concentration d'imidazole était de 13,5 mM. La concentration de $\text{CuSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5$ était égale à 1,14 g/l (équivalent à 4,5 mM). La concentration en SPS pouvait varier de 5 à 200 ppm, par exemple être égale à 14 ppm. Le pH de la solution était compris entre 7,8 et 8,2.

Équipement :

L'équipement utilisé dans cet exemple était identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

B. Protocole expérimental

Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

Etape 1 : « Entrée à froid »

La solution d'électrodéposition a été versée dans la cellule.

On a mis en place les différentes électrodes qui étaient mises en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été
5 ensuite appliquée.

Etape 2 : Formation de revêtement de cuivre

La cathode était polarisée en mode galvanostatique dans une gamme de courant de 5 mA (ou 0,44 mA/cm²) à 15 mA (ou 1,3 mA/cm²), par exemple 10
10 mA (ou 1.25 mA/cm²).

La durée de cette étape était généralement comprise entre 1 minute et 10 minutes afin d'obtenir un remplissage complet des tranchées.

Dans cet exemple, la durée de l'étape d'électrodéposition a été de 9 min pour obtenir un remplissage complet des tranchées de 140 nm de largeur et 380
15 nm de profondeur.

Etape 3 : « sortie à chaud »

La cathode a été retirée du bain d'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été alors déconnectée, et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 10 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de
20 l'ordre de 2 bars.

Résultats obtenus

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a pu
25 observer une croissance inhomogène du cuivre dans les tranchées. La morphologie du cuivre obtenue s'est avérée très mauvaise (très petit grains de forme inhomogène) traduisant une non-compatibilité du SPS avec la formulation et le pH de la solution selon l'invention. La Figure 2 montre le mauvais remplissage obtenu avec cette solution d'électrodéposition comparative.

30

EXEMPLE 5 :

On a rempli de cuivre des tranchées de 55 nm de largeur et de 165 nm de profondeur sur une couche barrière TiN/Ti recouverte d'une couche de cuivre
35 PVD de 10 nm à l'aide d'une composition selon l'invention contenant de la 2,2' bipyridine, de l'imidazole et de l'acide thiodiglycolique.

A. Matériel et équipement

Substrat :

5 Le substrat utilisé dans cet exemple était constitué d'un coupon de silicium ayant une longueur de 4 cm et une largeur de 4 cm, recouvert d'une couche d'oxyde de silicium structurée présentant des tranchées de 55 nm de largeur et 165 nm de profondeur, elle-même revêtue d'une bi-couche de TiN/Ti de 10 nm d'épaisseur et d'une couche de cuivre de 10 nm déposée par pulvérisation réactive. La résistivité de la couche de cuivre était de 8 ohm/carré.

10 Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition utilisée dans cet exemple était identique à celle de l'exemple 1.

Équipement :

15 L'équipement l'utilisé dans cet exemple était identique à celui utilisé dans l'exemple 1.

B. Protocole expérimental.

20 Le protocole d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

Etape 1 : « Entrée à froid »

La solution d'électrodéposition a été versée dans la cellule.

25 On a mis en place les différentes électrodes qui étaient en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été ensuite appliquée.

Etape 2 : Formation du revêtement de cuivre.

30 La cathode était polarisée en mode galvano-pulsé de sorte que la fréquence des pulses cathodiques soit très haute entre 0,1 et 50 kHz, par exemple 10 kHz. La gamme de courant utilisé était comprise entre 5 mA (1,88 mA/cm²) et 60 mA (7,52 mA/cm²), par exemple 35 mA (4,38 mA/cm²). Les pulses cathodiques étaient espacés par des temps de repos (sans courant) de fréquence comprise entre 0,1 et 50 kHz, par exemple 5 kHz.

La durée de cette étape était généralement comprise entre 30 secondes et 10 minutes afin d'obtenir un remplissage complet des tranchées.

35 La durée de l'étape d'électrodéposition a été de 4 minutes pour obtenir un remplissage complet des tranchées de 55 nm de largeur et 165 nm de profondeur.

Etape 3 : « Sortie à chaud »

La cathode a été retirée du bain d'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été alors déconnectée, et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 18,2 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de l'ordre de 2 bars.

Résultats obtenus

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a obtenu un remplissage complet des tranchées de 55 nm de largeur et 165 nm de profondeur. Les tranchées ainsi remplies ne présentent pas de trous (« voids ») traduisant un remplissage optimal du bas vers le haut des tranchées (« bottom-up »).

EXEMPLE 6 COMPARATIF :

On a rempli de cuivre des tranchées de cuivre de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur sur une couche barrière de ruthénium à l'aide d'une composition de la 2,2' bipyridine, de la pyridine et de l'acide thiodiglycolique.

A. Matériel et équipement

Substrat :

Le substrat utilisé dans cet exemple était identique à celui de l'exemple

1.

Solution d'électrodéposition :

La solution d'électrodéposition utilisée dans cet exemple était identique à celle de l'exemple 1, mis à part le remplacement de l'imidazole par la pyridine dans une concentration identique, soit 13,5 mM. Le pH de la solution était compris entre 5,8 et 6,0.

Équipement :

L'équipement utilisé dans cet exemple était identique à celui de l'exemple 1.

B. Protocole expérimental

Le procédé d'électrodéposition mis en œuvre dans cet exemple comportait les différentes étapes consécutives suivantes :

5 Etape 1 : « Entrée à froid »

La solution d'électrodéposition a été versée dans la cellule.

On a mis en place les différentes électrodes qui étaient mises en contact sans polarisation avec la solution d'électrodéposition. La polarisation a été ensuite appliquée.

10 Etape 2 : Formation de revêtement de cuivre

La cathode était polarisée en mode galvanostatique dans une gamme de courant de 5 mA (ou 0,63 mA/cm²) à 15 mA (ou 1,88 mA/cm²), par exemple 14,4 mA (ou 1,80 mA/cm²).

La durée de cette étape était généralement comprise entre 1 minutes et 15 10 minutes afin d'obtenir un remplissage complet des tranchées.

Dans cet exemple, la durée de l'étape d'électrodéposition a été de 1 minute et 35 secondes pour obtenir un remplissage complet des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur.

Etape 3 : « sortie à chaud »

20 La cathode a été retirée du bain de l'électrodéposition sous polarisation. La cathode a été déconnectée et rincée abondamment à l'eau dé-ionisée 18,2 MΩ, puis séchée à l'aide d'un pistolet délivrant de l'azote à une pression de 2 bars.

25 **Résultats obtenus**

En appliquant le protocole expérimental décrit ci-dessus, on a obtenu un remplissage des tranchées de 55 nm de largeur et 202 nm de profondeur présentant de petits trous sur les parois « sidewall voids ». De plus, une étude 30 poussée de la surface du cuivre ainsi électrodéposé montre une rugosité supérieure à celle de la solution d'électrodéposition avec l'imidazole telle que décrite dans l'exemple 2, traduisant une moins bonne nucléation du cuivre en présence de pyridine par rapport à l'imidazole. Ces observations pourraient s'avérer encore plus défavorables pour des tranchées plus fines où la densité de 35 nucléation s'avère être un paramètre crucial. La solution d'électrodéposition avec l'imidazole est donc préférée.

REVENDICATIONS

1. Electrolyte pour l'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière à la diffusion de cuivre, l'électrolyte comprenant une source d'ions cuivre, un solvant, et la combinaison d'un supprimeur et d'un accélérateur, caractérisé en ce que le supprimeur comprend l'association de bipyridine et d'imidazole, et l'accélérateur est l'acide thiodiglycolique.
2. Electrolyte selon la revendication 1, caractérisé en ce que son pH supérieur à 6,7, de préférence compris entre 7,5 et 8,5, et plus préférentiellement de l'ordre de 8.
3. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que les ions de cuivre sont dérivés d'un composé choisi parmi le sulfate de cuivre, le chlorure de cuivre, le nitrate de cuivre et l'acétate de cuivre.
4. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'il comprend moins de 50 ppm d'ions chlore, et qu'il est de préférence exempt d'ions chlore.
5. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la bipyridine est sous forme de 2,2'-bipyridine.
6. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, comprenant en outre un niveleur et/ou un brillanteur, comme par exemple une polypyridine.
7. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que la concentration des ions cuivre est comprise entre 0,4 et 40 mM, la concentration en bipyridine est comprise entre 0,4 et 40 mM, la concentration de l'imidazole est comprise entre 1,2 et 120 mM, et la concentration de l'acide thiodiglycolique est comprise entre 1 et 500 mg/l.
8. Electrolyte selon l'une des revendications précédentes, caractérisé en ce que le solvant comprend majoritairement de l'eau.
9. Procédé d'électrodéposition de cuivre sur une couche barrière à la diffusion de cuivre, éventuellement recouverte d'une couche de germination de cuivre, ladite couche barrière couvrant une surface d'un substrat semi-conducteur, la surface du substrat présentant une partie plane et un ensemble d'au moins une tranchée de largeur inférieure à 200 nm, le procédé étant caractérisé en ce qu'il comprend les étapes de:
 - mise en contact de la couche barrière avec un électrolyte selon l'une des revendications 1 à 8,
 - polarisation de la surface de la couche barrière à un potentiel électrique permettant l'électrodéposition de cuivre sur la couche barrière ou la

- couche de germination de cuivre, de sorte à former un dépôt de cuivre sur ladite couche barrière.
10. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de polarisation est menée de sorte à former sur ladite couche barrière une couche
5 de germination de cuivre.
11. Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que l'étape de polarisation est menée de sorte à remplir complètement le volume de la tranchée de cuivre.
12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 11, dans
10 caractérisé en ce que la couche barrière comprend au moins l'un des matériaux choisis parmi le cobalt (Co), le ruthénium (Ru), le tantale (Ta), le titane (Ti), le nitrure de tantale (TaN), le nitrure de titane (TiN), le tungstène (W), le titanate de tungstène (TiW) et le nitrure ou carbure de tungstène (WCN).
13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 12,
15 caractérisé en ce que, lors du remplissage de la cavité, le substrat est mis en rotation à une vitesse comprise entre 20 et 600 tours par minute, de préférence à une vitesse de rotation comprise entre 30 et 240 tours par minute.
14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 13,
20 caractérisé en ce que la tranchée a un facteur de forme supérieur à 2/1, de préférence supérieur à 3/1.
15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14,
caractérisé en ce que la polarisation de la surface est réalisée en mode continu en imposant un courant par unité de surface compris dans une gamme de $0,2 \text{ mA/cm}^2$ à 50 mA/cm^2 , de préférence de $0,5 \text{ mA/cm}^2$ à 5 mA/cm^2 , et en ce
25 que la durée de polarisation est d'au moins 5 secondes, de préférence comprise entre 10 secondes et 10 minutes.
16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 9 à 14,
caractérisé en ce que la polarisation de la surface est réalisée en mode galvano-
pulsé tel que la fréquence des périodes de polarisation est comprise entre 0,1
30 kHz et 50 kHz, par exemple entre 5 kHz et 15 kHz.
17. Procédé selon la revendication 16, caractérisé en ce que les périodes de polarisation sont espacées par des temps de repos à courant nul dont la fréquence est comprise entre 0,1 kHz et 50 kHz, par exemple entre 1 kHz et 10 kHz.
18. Procédé selon la revendication 17, caractérisé en ce que la
35 fréquence des périodes de polarisation est égale à 10 kHz environ, et la fréquence des temps de repos est égale à 5 kHz environ.

19. Procédé selon l'une des revendications 16 à 18, caractérisé en ce que la polarisation de la surface est réalisée avec un courant d'intensité maximale comprise entre 0,01 et 10 mA/cm².