



(12) BẢN MÔ TẢ SÁNG CHẾ THUỘC BẰNG ĐỘC QUYỀN SÁNG CHẾ

(19) Cộng hòa xã hội chủ nghĩa Việt Nam (VN)
CỤC SỞ HỮU TRÍ TUỆ

(11)



1-0035271

(51)¹⁹ C25D 7/12; C25D 7/00; C25D 3/38;
C25D 3/58

(13) B

(21) 1-2019-04764

(22) 26/01/2018

(86) PCT/EP2018/051926 26/01/2018

(87) WO2018/145919 16/08/2018

(30) 17155408.2 09/02/2017 EP

(45) 25/04/2023 421

(43) 25/11/2019 380A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) JAGANNATHAN, Rangarajan (US); ADOLF, James (US); WU, Jun (CN);
KOHLMANN, Lars (DE); BRUNNER, Heiko (DE).

(74) Công ty Luật TNHH Phạm và Liên danh (PHAM & ASSOCIATES)

(54) HỢP CHẤT PYRIDIN, PHƯƠNG PHÁP TỔNG HỢP HỢP CHẤT NÀY, DUNG DỊCH MẠ KIM LOẠI HOẶC HỢP KIM KIM LOẠI CHỨA HỢP CHẤT PYRIDIN NÀY VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ KIM LOẠI HOẶC HỢP KIM KIM LOẠI NÀY

(57) Sáng chế đề cập đến các hợp chất pyridin, phương pháp tổng hợp chúng, dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại chứa các hợp chất pyridin này và phương pháp sử dụng dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại này. Dung dịch mạ này là đặc biệt thích hợp để sử dụng trong việc điền đầy các cấu trúc lỗ trong ngành công nghiệp điện tử và bán dẫn liên quan đến các ứng dụng mạ kim loại kép.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến hợp chất pyridin, phương pháp tổng hợp hợp chất này, dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại chứa hợp chất pyridin này và phương pháp sử dụng dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại này.

Dung dịch mạ là đặc biệt thích hợp để điền đầy các cấu trúc lõm trong lĩnh vực công nghiệp điện tử và bán dẫn liên quan đến các ứng dụng mạ kim loại kép.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Việc lắng phủ hoá học theo phương pháp ướt kim loại và hợp kim kim loại (mạ kim loại) được sử dụng rộng rãi trong các ngành công nghiệp khác nhau để tạo ra các lớp phủ trang trí và các lớp phủ chức năng. Do đó, một số lượng lớn các kim loại và hợp kim kim loại có thể được tạo ra trên các nền khác nhau. Mỗi quan tâm đặc biệt trong ngành công nghiệp điện tử và bán dẫn là việc mạ đồng. Đồng được sử dụng trong các ngành công nghiệp này vì nó có khả năng dẫn điện cao và có giá cả tương đối thấp. Đồng được sử dụng để tạo ra các đường dẫn điện, thường bằng phương pháp lắng phủ điện phân vì đây là phương pháp nhanh chóng và có hiệu quả về chi phí.

Không kể các tác dụng khác, dung dịch mạ để lắng phủ điện phân đồng được sử dụng để sản xuất bảng mạch in và nền IC, nơi các cấu trúc mảnh như rãnh, lỗ thông (through holes - TH), vi lỗ kín (blind micro vias - BMV) và cấu trúc đệm dạng trụ cần được điền đầy hoặc được tạo ra bằng đồng. Một ứng dụng khác của phương pháp lắng phủ điện phân đồng là để điền đầy các cấu trúc lõm, như lỗ thông silic (through silicon vias - TSV) và mạ kim loại kép hoặc lớp phân phối lại tạo hình (redistribution layers - RDL) và cấu trúc đệm dạng trụ trong và trên nền bán dẫn. Một ứng dụng khác đang trở nên cần thiết hơn là việc điền đầy lỗ thông thuỷ tinh, tức là lỗ và các cấu trúc lõm có liên quan trong nền thuỷ tinh bằng đồng hoặc các hợp kim đồng bằng cách mạ điện.

Thông thường, sự kết hợp của các chất phụ gia khác nhau được sử dụng trong các hỗn hợp tạo dung dịch mạ như vậy. Ví dụ, dung dịch mạ điện phân đồng chứa các

chất phụ gia khác nhau như chất san bằng, chất mang-chất ức chế và chất tăng tốc-chất làm sáng.

Công bố đơn yêu cầu cấp patent số EP 1 069 211 A2 đề cập đến dung dịch mạ đồng chứa nguồn ion đồng, axit, chất phụ gia là chất mang, chất phụ gia là chất làm sáng và chất phụ gia san bằng mà có thể là poly[bis(2-cloetyl)ete-alt-1,3-bis[3-(dimethylamino)propyl]ure (CAS-No. 68555-36-2) mà chứa nguyên tử halogenua liên kết hữu cơ (ví dụ, liên kết cộng hóa trị C-Cl) ở ít nhất một đầu cuối mạch của polyme này.

US 2009/0205969 A1 mô tả các polyme được tạo liên kết ngang được tạo ra từ ure, N,N-dialkylaminoalkylamin và N,N-bis-(aminoalkyl)-alkylamin làm chất phụ gia để lắng phủ điện phân kim loại. Quy trình được bộc lộ trong tài liệu này đề cập đến việc lắng phủ điện phân kẽm.

Các polyme trên cơ sở ure tương tự cũng được đề cập trong US 4,157,388, trong đó tất cả các gốc ure đều được liên kết theo kiểu cầu nối qua alkylen chứa nitơ, tức là các amin bậc hai, bậc ba và amin tương tự. Các dẫn xuất cation và việc sử dụng chúng trong dung dịch mạ điện phân đã được bộc lộ trong đơn yêu cầu cấp patent Đức số DE 10 2005 060 030 A1. Các gốc ure riêng lẻ trong polyme này được liên kết bởi các dẫn xuất amoni bậc bốn.

Ngoài ra, WO 2007/024606 đề xuất sử dụng ure, thioure và các polyme làm các chất phụ gia trong các ứng dụng mỹ phẩm, trong đó ure, thioure và các gốc riêng lẻ được liên kết bởi các gốc amoni bậc bốn.

Từ EP 2 735 627 A1, đã biết việc sử dụng các polyme ureyl làm chất san bằng để lắng phủ điện phân đồng. Các polyme như vậy có thể thu được bằng phản ứng đa cộng hợp của các dẫn xuất và các hợp chất ái nhân. WO 2011/029781 công bố việc sử dụng các polyme này để lắng phủ điện phân kẽm.

Tuy nhiên, chất phụ gia như vậy khi được sử dụng trong dung dịch mạ đồng có tính axit là không thích hợp nhằm đáp ứng các yêu cầu hiện nay và trong tương lai để sản xuất bảng mạch in tiên tiến, nền IC và kim loại hóa nền bán dẫn và nền thủy tinh. Tùy thuộc vào cách bố trí mạch, BMV trong bảng mạch in và nền IC cần được điền đầy bằng đồng không chỉ đảm bảo tính bảo giác mà còn cần được điền đầy hoàn toàn. Các yêu cầu thông thường đối với việc điền đầy BMV là, ví dụ: thu được BMV được điền đầy hoàn toàn trong khi lắng phủ đồng với độ dày không quá 12 đến 18 μm trên các vùng nền phẳng lân cận và đồng thời tạo ra vết lõm trên bề mặt ngoài của BMV được điền đầy dày không quá 5 μm .

Trong quá trình kim loại hóa lát bán dẫn, việc điền đầy TSV phải dẫn đến việc điền đầy hoàn toàn và không có những chỗ đồng bị mạ khuyết trong khi phân đồng bị phủ chồm lên các vùng phẳng lân cận không quá 1/5 qua đường kính. Các yêu cầu tương tự là để điền đầy lỗ thông thủy tinh bằng đồng.

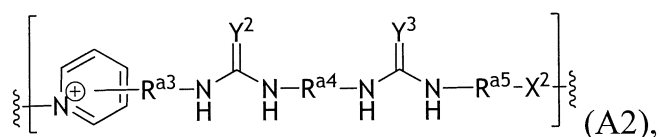
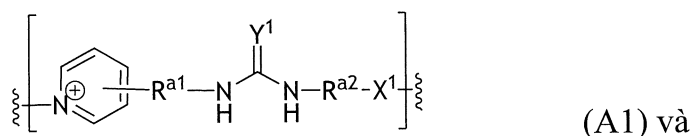
Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là đề xuất hợp chất dùng trong dung dịch mạ kim loại, tốt hơn là dùng trong dung dịch mạ đồng để lắng phủ điện phân đồng hoặc các hợp kim đồng, mà đáp ứng các yêu cầu đối với các ứng dụng nêu trên trong lĩnh vực sản xuất bảng mạch in và nền IC cũng như kim loại hóa nền bán dẫn như việc điền đầy TSV, mạ kim loại kép, lắng phủ các lớp phân phối lại hoặc cấu trúc đệm dạng trụ và việc điền đầy lỗ thông thủy tinh và vi lỗ kín (BMV).

Các mục đích nêu trên đạt được bằng hợp chất chứa đơn vị trùng hợp có công thức (I) sau:



trong đó mỗi A là đơn vị độc lập được chọn từ đơn vị có các công thức (A1) và (A2) sau

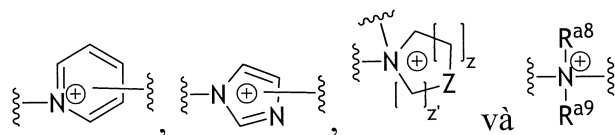


trong đó

mỗi R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C12-alkandyl và $-(\text{CH}_2)_c - [\text{CH}(\text{R}^{a6}) - \text{CH}_2 - \text{O}]_d - (\text{CH}_2)_e -$, trong đó c là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; e là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{a6} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi R^{a4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm alkandyl, arendyl và $-(\text{CH}_2)_f - [\text{CH}(\text{R}^{a7}) - \text{CH}_2 - \text{O}]_g - (\text{CH}_2)_h -$, trong đó f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; g là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{a7} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi X^1 và X^2 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các gốc sau:

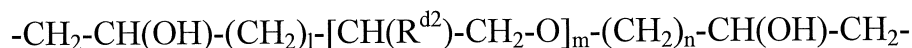
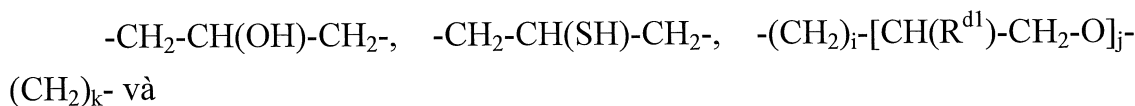


trong đó Z được chọn từ $-\text{CH}_2-$, O, S; z và z' là số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 2 đến 6, mỗi R^{a8} và R^{a9} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và $-\text{CH}_2\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y-\text{OH}$ trong đó y là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4;

mỗi Y^1 , Y^2 và Y^3 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm O và $\text{N}(\text{R}^{a10})$, trong đó mỗi R^{a10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

a là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 40; và

mỗi D độc lập được chọn từ nhóm bao gồm



trong đó i là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d1} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; l là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d2} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl.

Trong bản mô tả này, các hợp chất chứa đơn vị trùng hợp có công thức (I) được gọi là “hợp chất pyridin”.

Các mục đích trên còn đạt được bằng cách sử dụng ít nhất một hợp chất pyridin trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn là (bằng cách sử dụng chúng) trong dung dịch mạ đồng hoặc hợp kim đồng. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại là thích hợp để lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn là đồng hoặc hợp kim đồng, trên ít nhất một bề mặt của nền.

Hơn thế, các mục đích nêu trên còn đạt được bằng dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại chứa ít nhất một loại ion kim loại có thể khử được, khác biệt ở chỗ, dung dịch mạ này chứa ít nhất một hợp chất pyridin như vậy.

Các mục đích nêu trên còn đạt được bằng phương pháp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một bề mặt của nền chứa các bước:

- (i) chuẩn bị nền,
- (ii) cho bề mặt của nền này tiếp xúc với dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại theo sáng chế, và
- (iii) tùy ý, cho một dòng điện chạy giữa nền này và ít nhất một anốt,

và nhờ đó lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một phần của bề mặt nền này.

Ưu điểm của sáng chế là có thể tạo ra được lớp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn là lớp lắng phủ đồng, rất nhẵn và phẳng, mà không có các vết lõm (đáng kể) hoặc vết lõm bất kỳ nào (xem ví dụ 1).

Ưu điểm tiếp theo của sáng chế là hợp chất pyridin theo sáng chế được sử dụng trong dung dịch mạ đồng cho phép tạo ra lớp lắng phủ đồng có rất ít các tạp chất hữu cơ (xem ví dụ 4). Điều này là đặc biệt mong muốn đối với các ứng dụng bán dẫn vì nó làm cho các hạt đồng lớn hơn có ít lỗ rỗng hơn, Nhờ đó dẫn đến khả năng dẫn điện tốt hơn của lớp lắng phủ đồng. Các tạp chất hữu cơ có thể, ví dụ, được đưa vào lớp lắng phủ đồng từ các chất phụ gia hữu cơ hoặc polyme được sử dụng trong dung dịch mạ đồng như chất san bằng, dung môi, chất hoạt động bề mặt/chất làm ướt, chất làm sáng và chất mang. Thông thường, chúng được tìm thấy dưới dạng các hợp chất hữu cơ hoặc polyme chứa các nguyên tố cacbon, hydro, halogenua, lưu huỳnh và oxy.

Ưu điểm tiếp theo của sáng chế là lớp lắng phủ đồng này có rất ít khuyết tật (như các khuyết tật SP2 và SP3) có thể thu được (xem ví dụ 3 và ví dụ so sánh 1). Điều này là cần thiết trong ngành công nghiệp bán dẫn vì số lượng khuyết tật cao có thể làm giảm năng suất của sản phẩm cuối cùng.

Ưu điểm tiếp theo của sáng chế là có thể thu được việc điền đầy đồng một cách đồng đều và hoàn toàn các cấu trúc lõm. Điều này còn có lợi bởi vì lớp lắng phủ đồng không có các lỗ rỗng (xem ví dụ 2).

Ưu điểm tiếp theo khác của sáng chế là rất ít xảy ra các phản ứng phụ trong quy trình điều chế hợp chất pyridin, làm cho việc tổng hợp trở nên đáng tin cậy và dễ dàng với các kết quả có thể lặp lại.

Mô tả vắn tắt các hình vẽ

Fig.1 là mặt cắt ngang phẳng thể hiện nền của lát đã được xử lý bằng dung dịch mạ đồng theo sáng chế (Ví dụ ứng dụng 2). Lớp lắng phủ đồng này không có các lỗ rỗng nên đáp ứng được tiêu chuẩn cần thiết của ngành công nghiệp ngày nay.

Mô tả chi tiết sáng chế

Trong bản mô tả này, trừ khi có quy định cụ thể, tỷ lệ phần trăm là tỷ lệ phần trăm khối lượng (% khối lượng). Năng suất được tính theo tỷ lệ phần trăm năng suất theo lý thuyết. Trừ khi có quy định cụ thể, nồng độ được đưa ra trong bản mô tả này được dùng để chỉ thể tích hoặc khối lượng của toàn bộ các dung dịch. Các thuật ngữ “lắng phủ” và “mạ” được sử dụng thay thế nhau trong bản mô tả này. Ngoài ra, thuật ngữ “lớp” và “lắng phủ” cũng được sử dụng thay thế nhau trong bản mô tả này.

Thuật ngữ “alkyl” theo sáng chế chứa các nhóm alkyl mạch phân nhánh hoặc mạch không phân nhánh chứa các nguyên tố tạo cấu trúc vòng và/hoặc không vòng, trong đó các nguyên tố tạo cấu trúc vòng của các nhóm alkyl về bản chất cần ít nhất ba nguyên tử cacbon. Thuật ngữ “C1-CX-alkyl” trong bản mô tả này và trong yêu cầu bảo hộ được dùng để chỉ các nhóm alkyl có 1 đến X nguyên tử cacbon (X là số nguyên). Ví dụ, C1-C8-alkyl chứa các nhóm, không kể các nhóm khác, metyl, etyl, n-propyl, iso-propyl, n-butyl, iso-butyl, sec-butyl, tert-butyl, n-pentyl, iso-pentyl, sec-pentyl, tert-pentyl, neo-pentyl, hexyl, heptyl và octyl. Về mặt lý thuyết, các nhóm alkyl được thể có thể thu được bằng cách thay thế ít nhất một nguyên tử hydro bằng nhóm chức. Trừ khi có quy định cụ thể, tốt hơn là các nhóm alkyl được chọn từ C1-C8-alkyl được thể hoặc không được thể, tốt hơn nữa là được chọn từ C1-C4-alkyl được thể hoặc không được thể vì chúng có độ hòa tan trong nước tốt hơn. “Alkenyl” là nhóm alkyl không bão hòa chứa ít nhất một liên kết olefin (liên kết đôi C-C). Các ưu tiên nêu trên về các nhóm alkyl được áp dụng đối với các nhóm alkenyl, với *những thay đổi cần thiết*.

Thuật ngữ “alkandiyl” là nhóm tương ứng có hai hóa trị tự do (các vị trí liên kết). Đôi khi, trong lĩnh vực kỹ thuật này, nó được gọi là “alkylen”. Theo sáng chế, các gốc nêu trên chứa các nguyên tố tạo cấu trúc vòng và/hoặc không vòng và có thể là mạch thẳng và/hoặc mạch nhánh. Ví dụ, C1-C4-alkandiyl chứa các nhóm, không kể các nhóm khác, metan-1,1-diyl, etan-1,2-diyl, etan-1,1-diyl, propan-1,3-diyl, propan-1,2-diyl, propan-1,1-diyl, butan-1,4-diyl, butan-1,3-diyl, butan-1,2-diyl, butan-1,1-diyl, butan-2,3-diyl. Hơn thế nữa, trong mỗi trường hợp các nguyên tử hydro riêng lẻ liên kết với hợp chất alkandiyl có thể được thể bằng nhóm chức như các nhóm chức nêu trên đối với nhóm alkyl. Trừ khi có quy định cụ thể, tốt hơn là, các nhóm alkandiyl được chọn

từ C1-C8-alkandiyl được thế hoặc không được thế, tốt hơn nữa là từ C1-C4-alkandiyl được thế hoặc không được thế vì chúng có độ hòa tan trong nước cải thiện.

Thuật ngữ “aryl” theo sáng chế được dùng để chỉ các gốc hydrocacbon thơm có dạng mạch vòng, ví dụ phenyl hoặc naphthyl, trong đó nguyên tử cacbon riêng lẻ trên mạch vòng có thể được thay thế bằng N, O và/hoặc S, ví dụ, benzothiazolyl. Tốt hơn là, không một nguyên tử cacbon nào được thế để tránh các phản ứng phụ không mong muốn trong khi điều chế hợp chất pyridin. Hơn thế nữa, nhóm aryl tùy ý được thế bằng cách thay thế nguyên tử hydro trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức. Thuật ngữ “C5-CX-aryl” được dùng để chỉ nhóm aryl có 5 đến X nguyên tử cacbon (tùy ý được thay thế bằng N, O và/hoặc S) trong nhóm thơm có dạng mạch vòng (X về bản chất là số nguyên). Trừ khi có quy định cụ thể, C5-C6-aryl là được ưu tiên. “Arendiyl” là nhóm có hoá trị hai tương ứng với aryl, ví dụ, phenylen. Các ưu tiên nêu trên đối với nhóm aryl được áp dụng đối với các nhóm arendiyl, với *những thay đổi cần thiết*.

Thuật ngữ “alkaryl” theo sáng chế được dùng để chỉ các nhóm hydrocacbon chứa ít nhất một nhóm aryl và ít nhất một nhóm alkyl như benzyl và *p*-tolyl. Liên kết của nhóm alkaryl như vậy với các gốc khác có thể xảy ra thông qua nhóm alkyl hoặc aryl của nhóm alkaryl. Các ưu tiên nêu trên đối với nhóm alkyl và aryl được áp dụng đối với nhóm alkaryl, với *những thay đổi cần thiết*.

Trừ khi có quy định cụ thể, các nhóm nêu trên được thế hoặc không được thế. Tốt hơn, các phần tử thế là các nhóm chức được chọn từ nhóm bao gồm hydroxyl (-OH) và cacboxyl (-CO₂H) để cải thiện độ hòa tan trong nước của các chất phụ gia xử lý.

Nếu nhiều hơn một gốc được chọn từ nhóm nêu trên, mỗi gốc được chọn độc lập với nhau, trừ khi có quy định cụ thể dưới đây, có nghĩa là chúng có thể được chọn là các thành viêngiống hoặc khác với các thành viên trong nhóm nêu trên. Trong một số công thức hoá học, các vị trí liên kết được thể hiện bằng đường lượn sóng (“~”) như thông lệ đã biết trong lĩnh vực này.

Hợp chất pyridin

Tốt hơn là, mỗi gốc R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ C1-C8-alkandiyl và -(CH₂)_c-[CH(R^{a6})-CH₂-O]_d-(CH₂)_e-, trong đó c là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3; d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20; e là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3; mỗi R^{a6} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl. Tốt hơn nữa, nếu mỗi R^{a1}, R^{a2}, R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ C1-C4-alkandiyl và -(CH₂)_c-[CH(R^{a6})-CH₂-O]_d-(CH₂)_e- trong đó c là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3; d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20; e là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3; mỗi R^{a6} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro,

C1-C4-alkyl và phenyl. Thậm chí còn tốt hơn nữa, nếu mỗi R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm 1,1-metylen ($-\text{CH}_2-$), 1,2-etylen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,3-propylen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ và $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ để cải thiện độ hòa tan của hợp chất pyridin. Tốt nhất nếu, R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} là 1,1-metylen ($-\text{CH}_2-$) để tạo điều kiện thuận lợi hơn cho việc tổng hợp hợp chất pyridin.

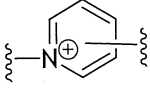
Tốt hơn là, mỗi R^{a4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8-alkandyl, arendyl và $-(\text{CH}_2)_f[\text{CH}(\text{R}^{a7})\text{CH}_2\text{O}]_g(\text{CH}_2)_h-$, trong đó f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; g là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{a7} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, C1-C8-alkyl, aryl và aralkyl. Tốt hơn nữa, nếu mỗi R^{a4} độc lập được chọn từ 1,2-etylen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2-$), 1,3-propylen ($-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-$), $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ và $-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

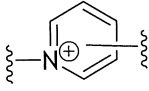
Tốt hơn là, các gốc R^{a1} đến R^{a5} không chứa các nguyên tử nitơ như các nhóm amino. Điều này nhằm để tránh các phản ứng phụ không mong muốn của các hợp chất ái nhân dùng để tổng hợp hợp chất pyridin. Điều này được áp dụng đối với R^{a6} nếu nó có mặt trong hợp chất pyridin.

Nếu Z có mặt trong hợp chất pyridin, tốt hơn là nó được chọn từ nhóm bao gồm $-\text{CH}_2-$ và O để tránh các phản ứng phụ không mong muốn xảy ra trong khi điều chế hợp chất pyridin. Tốt hơn là, các số nguyên z và z' nằm trong khoảng từ 1 đến 3, tốt hơn nữa là với điều kiện tổng của z và z' nằm trong khoảng từ 2 đến 4. Thậm chí còn tốt hơn nữa nếu các số nguyên z và z' nằm trong khoảng từ 1 đến 2 trong khi tổng của z và z' bằng 2 hoặc 3.

Nếu R^{a8} và R^{a9} được chứa trong hợp chất pyridin, tốt hơn là chúng được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8-alkyl và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ trong đó y là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4, tốt hơn nữa là chúng được chọn từ C1-C4-alkyl.

Tốt hơn là, mỗi Y^1 , Y^2 và Y^3 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm O và $\text{N}(\text{R}^{a10})$, trong đó mỗi R^{a10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C4-alkyl. Tốt hơn nữa là Y^1 , Y^2 và Y^3 là O (oxy), do vậy tạo ra các gốc ure. Điều này là được ưu tiên do tránh được các phản ứng phụ khi điều chế hợp chất pyridin (không có thêm tâm ái nhân).

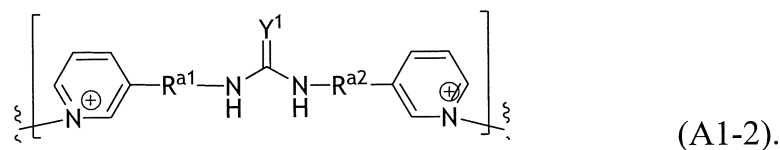
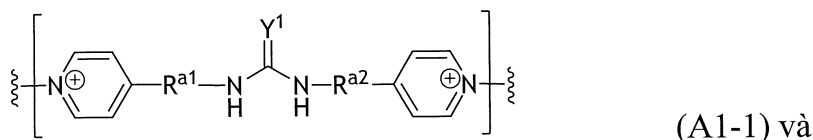
Tốt hơn, nếu X^1 và X^2 là gốc có công thức . Điều này tạo điều kiện thuận lợi cho, *không kể các việc khác*, việc tổng hợp hợp chất pyridin.

Hợp chất pyridin chứa một hoặc nhiều gốc pyridyl: . R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} có thể được liên kết với các gốc pyridyl nêu trên ở vị trí *ortho*, *meta* hoặc *para* của nó (đối với nguyên tử nitơ có trong vòng pyridin). Tốt hơn là, mỗi liên kết xuất hiện ở vị trí *meta* hoặc *para* (đối với nguyên tử nitơ có trong vòng pyridin), tốt hơn nữa là tất cả các liên kết của R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} đều ở vị trí *para*- (đối với nguyên tử nitơ có trong vòng pyridin). Điều này là được ưu tiên vì đặc tính san bằng tăng cường của các hợp chất pyridin tương ứng trong dung dịch mạ đồng (xem ví dụ 1).

Tốt hơn là, số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 20, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3 đến 15 và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 4 đến 13. Điều này là được ưu tiên vì đặc tính san bằng tăng cường của các hợp chất pyridin tương ứng trong dung dịch mạ đồng (xem ví dụ 1).

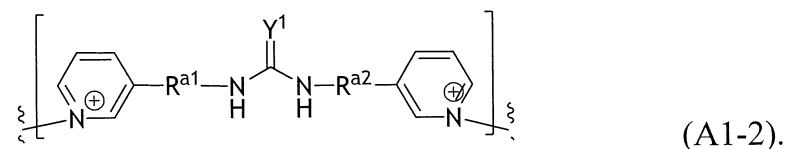
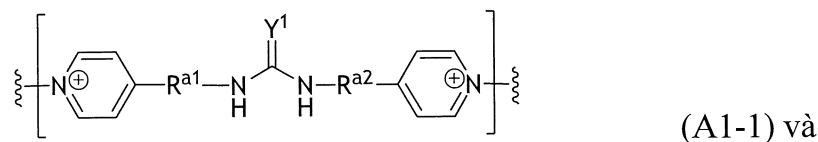
Tốt hơn là, ít nhất một A được chọn làm đơn vị có công thức (A1). Tốt hơn nữa nếu tất cả A đều được chọn làm đơn vị có công thức (A1).

Tốt hơn là, ít nhất một A được chọn làm đơn vị có công thức (A1-1) hoặc (A1-2)



Do đó, tốt hơn là Y^1 được chọn là O để chỉ tạo ra các gốc ure và tốt hơn nữa nếu R^{a1} và R^{a2} là metylen ($-\text{CH}_2-$) để dễ tổng hợp.

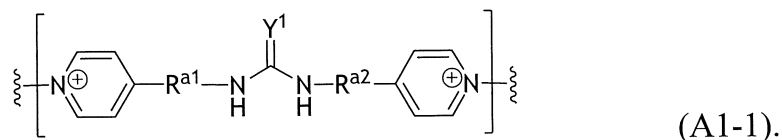
Tốt hơn nữa nếu tất cả A đều được chọn làm đơn vị có công thức (A1-1) hoặc (A1-2)



Thậm chí còn tốt hơn nữa nếu Y^1 được chọn làm O để chỉ tạo ra các gốc ure. Thậm chí, còn tốt hơn nữa nếu R^{a1} và R^{a2} là metylen ($-\text{CH}_2-$) để dễ tổng hợp. Điều này

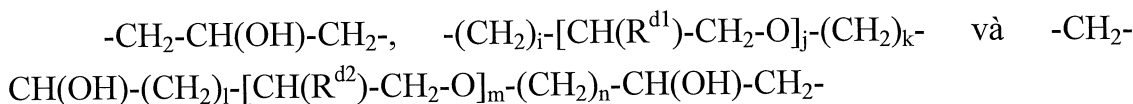
là được ưu tiên vì, không kể các đặc tính khác, đặc tính san bằng tăng cường của các hợp chất pyridin tương ứng trong dung dịch mạ đồng (xem ví dụ 1).

Theo phương án được ưu tiên hơn của sáng chế, ít nhất một A là, thậm chí theo phương án được ưu tiên hơn nữa, tất cả A đều được chọn là một hoặc nhiều đơn vị có công thức (A1-1)



Theo phương án này, tốt hơn là, Y^1 được chọn làm O để chỉ tạo ra các gốc ure. Thậm chí còn tốt hơn nữa nếu R^{a1} và R^{a2} là metylen ($-\text{CH}_2-$) để dễ tổng hợp. Điều này là được ưu tiên vì, không kể các đặc tính khác, đặc tính san bằng tăng cường của các hợp chất pyridin tương ứng trong dung dịch mạ đồng (xem ví dụ 1).

Tốt hơn là, mỗi D độc lập được chọn từ nhóm bao gồm



trong đó i là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d1} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, C1-C4-alkyl và phenyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và C1-C4-alkyl, tốt nhất nếu nó được chọn từ hydro và metyl; l là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d2} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, C1-C4-alkyl và phenyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và C1-C4-alkyl, tốt nhất nếu nó được chọn từ hydro và metyl.

Tốt hơn nữa, nếu mỗi D là $-(\text{CH}_2)_i-[\text{CH}(\text{R}^{\text{d1}})-\text{CH}_2-\text{O}]_j-(\text{CH}_2)_k-$, trong đó mỗi i là 2 hoặc 3; mỗi j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20 hoặc 25, mỗi k là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và mỗi R^{d1} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và C1-C4-alkyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl.

Theo phương án được ưu tiên hơn, D được chọn từ nhóm bao gồm $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ và $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$.

Tốt hơn là, khối lượng phân tử trung bình khối M_w của hợp chất pyridin nằm trong khoảng từ 250 đến 10000g/mol, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 350 đến

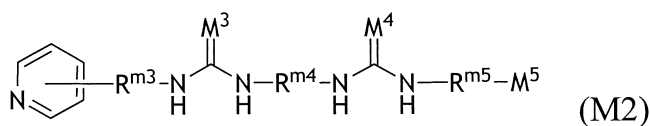
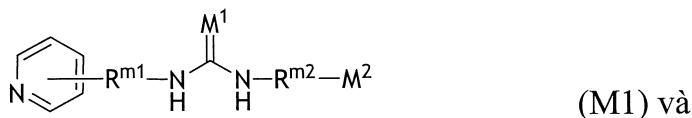
7500g/mol và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 500 đến 6000g/mol, tốt nhất nếu nằm trong khoảng từ 1500 đến 5000g/mol. Điều này là được ưu tiên vì đặc tính san bằng tăng cường trong dung dịch mạ đồng của các hợp chất pyridin tương ứng (xem ví dụ 1).

Nếu các nhóm amino bậc ba bất kỳ (chứa các nguyên tử nitơ liên kết trong vòng pyridin) có mặt trong hợp chất pyridin, chúng tùy ý được chuyển hóa thành nhóm amoni bậc bốn tương ứng theo các tính chất mong muốn bằng cách sử dụng các hợp chất monohalogenua hữu cơ hoặc monopseudohalogenua hữu cơ như benzyl clorua, alkyl clorua như 1-clohexan hoặc allyl clorua hoặc bromua và mesylat tương ứng của chúng, hoặc bằng cách sử dụng axit vô cơ thích hợp, như axit clohydric, axit bromhydric, axit iodohydric hoặc axit sulfuric.

Tốt hơn là, hợp chất pyridin không chứa halogen liên kết với hợp chất hữu cơ bất kỳ, nhũgốc C-Cl được liên kết cộng hóa trị.

Tổng hợp hợp chất pyridin

Sáng chế còn đề cập đến phương pháp tổng hợp hợp chất pyridin. Ít nhất một nguyên liệu ban đầu là hợp chất có một công thức trong số các công thức (M1) và (M2) sau:



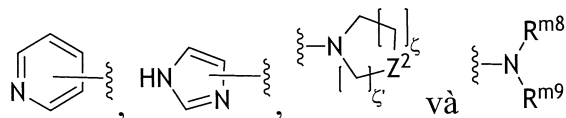
trong đó

mỗi R^{m1} , R^{m2} , R^{m3} và R^{m5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C12-alkandiyl và $-(\text{CH}_2)_\alpha-[\text{CH}(\text{R}^{\text{m6}})-\text{CH}_2-\text{O}]_\beta-(\text{CH}_2)_\chi-$ trong đó α là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; β là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; χ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{m6} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi R^{m4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm alkandiyl, arendiyl và $-(\text{CH}_2)_\delta-[\text{CH}(\text{R}^{\text{m7}})-\text{CH}_2-\text{O}]_\epsilon-(\text{CH}_2)_\phi-$, trong đó δ là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; ϵ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; ϕ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{m7} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi M^1 , M^3 và M^4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm O và $N(R^{m10})$, trong đó mỗi R^{m10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; và

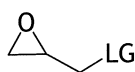
mỗi M^2 và M^5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm



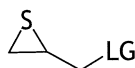
trong đó Z được chọn từ $-CH_2-$, O, S; ζ và ζ' là số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 2 đến 6, mỗi R^{m8} và R^{m9} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và $-CH_2-CH_2-(OCH_2CH_2)_\psi-OH$, trong đó ψ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4

được cho phản ứng

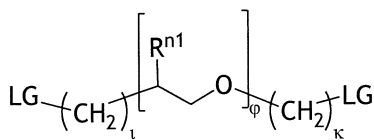
với một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất (B1) đến (B4) sau:



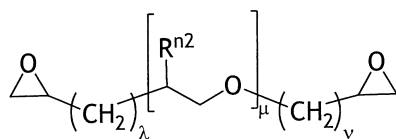
(B1),



(B2),



(B3) và



(B4)

trong đó

mỗi LG độc lập được chọn từ nhóm bao gồm triflat, nonaflat, alkylsulfonat, arylsulfonat và halogenua;

τ là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; ϕ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; κ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{n1} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; λ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; μ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; ν là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{n2} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl.

Để làm nguyên liệu ban đầu là hợp chất có các công thức (M1) và (M2) tạo ra các đơn vị lần lượt có các công thức (A1) và (A2), hợp chất theo phương án được ưu

tiên nêu trên đối với hợp chất pyridin về cơ bản được áp dụng, với *những thay đổi cần thiết*, đối với nguyên liệu ban đầu. Điều này có nghĩa là, ví dụ, hợp chất theo các phương án được ưu tiên được mô tả trên đây đối với A1 tương ứng với nguyên liệu ban đầu là hợp chất có các công thức M1 và v.v.. Điều tương tự cũng được áp dụng *với các thay đổi thích hợp* đối với các hợp chất (B1) đến (B4) mà tạo ra các đơn vị D của hợp chất pyridin.

Phản ứng của một hoặc nhiều nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1) với (M2) và một hoặc nhiều hợp chất (B1) đến (B4) thường được tiến hành trong dung môi, tốt hơn là trong dung môi phân cực. Các dung môi thích hợp là nước, glycol, axetonitril và rượu hoặc hỗn hợp của chúng, nước được ưu tiên vì nó không làm ảnh hưởng đến môi trường. Nhiệt độ phản ứng thường nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 75 đến 85°C. Tốt hơn là, phản ứng này được diễn ra liên tục đến khi tất cả nguyên liệu ban đầu được tiêu thụ, có thể, ví dụ, được phát hiện bằng cách đo độ pH bằng cách sử dụng thiết bị cảm biến độ pH do độ pH giảm vì sự chuyển hóa của các nguyên tử nitơ bazơ trong các vòng pyridin thành các gốc amoni bậc bốn tương ứng. Khi độ pH trở nên không đổi trong một khoảng thời gian nhất định, ví dụ, ít nhất 10 phút, phản ứng này được hoàn thành và có thể kết thúc. Theo cách khác, phản ứng này được tiến hành trong thời gian từ 1 đến 120 giờ, tốt hơn là trong thời gian từ 12 đến 100 giờ, tốt hơn nữa là trong thời gian từ 24 đến 84 giờ.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, tỷ lệ mol $\frac{M_1(M1+M2)}{B_1+B_2+B_3+B_4}$ của lượng nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1) và (M2) (có nghĩa là trong mỗi tương quan này, tổng lượng của tất cả nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1) và (M2) nếu nhiều hơn một hợp chất được sử dụng) với lượng của các hợp chất (B1) đến (B4) (có nghĩa là trong mỗi tương quan này, tổng lượng của tất cả các hợp chất (B1) đến (B4) nếu nhiều hơn một hợp chất được sử dụng) mà được sử dụng để điều chế hợp chất pyridin nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1,5:1, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,04:1 đến 1,4:1, thậm chí còn tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1,05:1 đến 1,25:1. Điều này có nghĩa là, tốt hơn nếu, tỷ lệ mol giữa A và D trong đơn vị trùng hợp có công thức (I) cũng nằm trong các khoảng nêu trên, tức là tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1:1 đến 1,5:1, tốt hơn nữa là nó nằm trong khoảng từ 1,04:1 đến 1,4:1, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1,05:1 đến 1,25:1.

Nguyên liệu ban đầu có công thức (M1) có thể được điều chế bằng phản ứng của hợp chất ái nhân pyridin alkylen thích hợp và ure và/hoặc guanidin (thích hợp nếu được bảo vệ bằng N, nếu cần). Tương tự, nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M2)

có thể thu được bằng phản ứng này mặc dù sau khi liên kết hai phân tử của ure và/hoặcguanidin (thích hợp nếu được bảo vệ bằng N, nếu cần) với hợp chất ái nhân kép thích hợp (ví dụ α,ω -điclopolyyete). Việc sử dụng các nhóm bảo vệ thông thường để bảo vệ một nguyên tử trong số các nguyên tử nitơ của ure và/hoặcguanidin (trong trường hợp này là hai) có thể được sử dụng để tránh các phản ứng phụ không mong muốn, cụ thể trong trường hợpguanidin. Do đó, phản ứng với ure là được ưu tiên vì nó dễ hơn so với phản ứng vớiguanidin vì không cần các nhóm bảo vệ để tránh các phản ứng phụ.

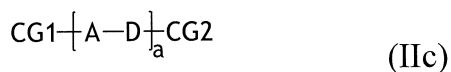
Hợp chất pyridin có thể được sử dụng dưới dạng thu được hoặc dưới dạng được tinh chế bằng các phương pháp tinh chế thông thường như sắc ký, kết tủa hoặc chưng cất tùy thuộc vào các tính chất vật lý của hợp chất pyridin. Chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này có thể xác định được các phương pháp thích hợp bằng các thử nghiệm thông thường.

Liên kết giữa nguyên liệu ban đầu là hợp chất có các công thức (M1) và/hoặc (M2) và các hợp chất (B1) đến (B4) xảy ra thông qua một trong số các nguyên tử nitơ của gốc pyridin trong nguyên liệu ban đầu là hợp chất có các công thức (M1) và/hoặc (M2) và/hoặc nếu có mặt một trong số các nguyên tử nitơ trong M^2 và M^5 . Tốt hơn là, liên kết này xuất hiện ở các nguyên tử nitơ của gốc pyridin.

Theo phương án khác của sáng chế, ion halogenua dùng làm các ion trái dấu của hợp chất pyridin mang điện dương theo sáng chế được thay thế sau khi điều chế hợp chất pyridin bằng các anion như hydroxit, sulfat, hydrosulfat, cacbonat, hydrocacbonat, alkylsulfonat như metan sulfonat, alkarylsulfonat, arylsulfonat, alkylcacboxylat, alkarylacboxylat, arylcacboxylat, phosphat, hydrophosphat, dihydrophosphat, và phosphonat. Ví dụ, ion halogenua có thể được thay thế bằng cách trao đổi ion trên nhựa trao đổi ion thích hợp. Nhựa trao đổi ion thích hợp nhất là nhựa trao đổi ion bazơ như Amberlyst® A21. Sau đó, ion halogenua có thể được thay thế bằng cách bổ sung axit vô cơ và/hoặc axit hữu cơ chứa các anion mong muốn vào nhựa trao đổi ion này. Việc làm giàu ion halogenua trong dung dịch mạ trong khi sử dụng có thể tránh được nếu hợp chất pyridin chứa các anion không phải là ion halogenua.

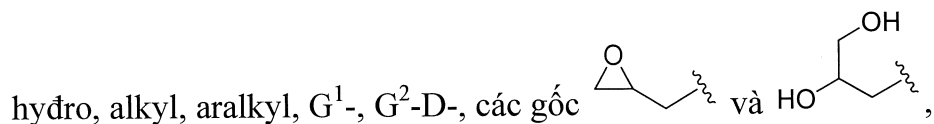
Theo một phương án của sáng chế, hợp chất pyridin chứa đơn vị trùng hợp có các công thức (IIa) hoặc (IIb) sau hoặc hợp chất này có công thức (IIc) sau:





trong đó hợp chất pyridin chứa một hoặc hai các nhóm cuối mạch CG1 và/hoặc CG2, mà được liên kết với đơn vị trùng hợp $\left[\text{A}-\text{D}\right]_{\text{a}}$ và

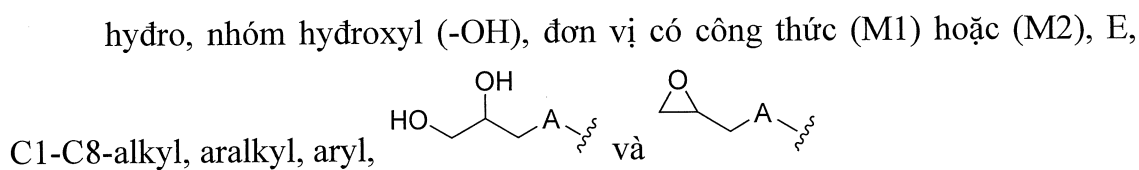
trong đó nhóm cuối mạch CG1, mà được liên kết với đơn vị A, được chọn từ nhóm bao gồm



trong đó mỗi G^1 độc lập có công thức sau: $\text{R}^{\text{P}1}-(\text{CH}_2)_r-[\text{CH}(\text{R}^{\text{P}2})-\text{CH}_2-\text{O}]_s-(\text{CH}_2)_t$ - với mỗi $\text{R}^{\text{P}1}$ được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8-alkyl, C1-C8-alkenyl, aralkyl, aryl, triflat, nonaflat, alkylsulfonat, arylsulfonat và halogenua, r là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; s là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; t là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3 và mỗi $\text{R}^{\text{P}2}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl, G^2 là đơn vị được đại diện bằng một công thức trong số các công thức (M1) và (M2);

và trong đó

nhóm cuối mạch thứ hai CG2, mà được liên kết với D, được chọn từ nhóm bao gồm:



trong đó E được chọn từ triflat, nonaflat, alkylsulfonat, arylsulfonat và halogenua.

Tốt hơn là, E được chọn từ triflat, nonaflat, alkylsulfonat và arylsulfonat.

Tốt hơn là, $\text{R}^{\text{P}1}$ được chọn từ nhóm bao gồm C1-C8-alkyl, C1-C8-alkenyl, aralkyl và aryl.

Sẽ tốt hơn nếu hợp chất pyridin có công thức (IIc).

Tốt hơn là, CG1 được chọn từ C1-C4-alkyl, benzyl, G^2 -D-, $\text{R}^{\text{P}1}-[\text{CH}(\text{R}^{\text{P}2})-\text{CH}_2-\text{O}]_s-(\text{CH}_2)_t$ -, trong đó s là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 20 (tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1 đến 3); t là số nguyên được chọn nằm trong khoảng từ 2 và 3; mỗi $\text{R}^{\text{P}2}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, C1-C4-alkyl và phenyl (được ưu tiên hơn là hydro và metyl, được ưu tiên nhất là hydro) và trong đó mỗi $\text{R}^{\text{P}1}$ độc lập

được chọn từ nhóm bao gồm C1-C4-alkyl (được ưu tiên hơn là metyl để cải thiện độ hòa tan trong nước của hợp chất pyridin). Đặc biệt là, CG1 được chọn là G²-D- để tạo điều kiện thuận lợi cho việc tổng hợp hợp chất pyridin.

Tốt hơn là, CG2 là đơn vị có công thức (M1) hoặc (M2).

Dung dịch mạ kim loại

Sáng chế còn đề cập đến dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại chứa ít nhất một loại ion kim loại có thể khử được và ít nhất một hợp chất pyridin (dưới đây được gọi là “dung dịch mạ”).

Trong bản mô tả này, ion kim loại có thể khử được có nghĩa là các ion kim loại mà có thể được lắng phủ để tạo ra lớp kim loại hoặc lớp hợp kim kim loại (trong các điều kiện nêu trên). Trong bản mô tả này, tốt hơn là ion kim loại có thể khử được được chọn từ nhóm bao gồm ion vàng, ion thiếc, ion bạc, ion kẽm, ion niken, ion coban, ion paladi và ion đồng. Các nguồn thích hợp của các ion nêu trên là các muối hòa tan trong nước và/hoặc các phức chất hòa tan trong nước của các kim loại nêu trên. Ion kim loại không thể khử được chứa, *không kể các ion khác*, ion kim loại kiềm và kiềm thổ mà không thể được khử trong các điều kiện thông thường được áp dụng.

Nếu chỉ một loại ion kim loại có thể khử được có mặt trong dung dịch mạ theo sáng chế, thì chỉ kim loại này sẽ được lắng phủ khi sử dụng dung dịch mạ này. Nếu hai hoặc nhiều loại ion kim loại có thể khử được có mặt ở đó, hợp kim sẽ được lắng phủ. Trong phương pháp theo sáng chế, cũng có thể lắng phủ hợp kim khi sử dụng chất khử nhất định mà sẽ tạo ra lớp lắng phủ đồng thời trên cơ sở phospho hoặc bo như hypophosphit hoặc aminoboran với một hoặc nhiều loại ion kim loại có thể khử được. Dung dịch mạ theo sáng chế là thích hợp để lắng phủ các kim loại hoặc hợp kim kim loại mà có thể được sử dụng trong lĩnh vực điện tử và công nghiệp bán dẫn.

Có thể hai hoặc nhiều hợp chất pyridin được sử dụng dưới dạng hỗn hợp trong dung dịch mạ.

Dung dịch mạ theo sáng chế là dung dịch nước. Thuật ngữ “dung dịch nước” có nghĩa là môi trường lỏng đang thịnh hành, mà là dung môi trong dung dịch, là nước. Các chất lỏng tiếp theo khác, mà có thể trộn lẫn với nước, như rượu và các chất lỏng hữu cơ phân cực khác có thể được bổ sung.

Các thành phần khác có thể được bổ sung vào dung dịch mạ này như chất điều chỉnh độ pH (axit, bazơ, chất đệm), chất tạo phức (còn được gọi là chất chelat hoá), chất ổn định, chất khử, chất làm ướt và các chất tương tự. Các thành phần này và nồng độ thích hợp của chúng là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Dung dịch mạ theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách hoà tan tất cả các thành phần trong môi trường lỏng chứa nước, tốt hơn là trong nước.

Dung dịch mạ đồng

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, ít nhất một loại ion kim loại có thể khử được là ion đồng. Trong bản mô tả này, dung dịch mạ như vậy sẽ được gọi là “dung dịch mạ đồng”. Dung dịch mạ đồng này là đặc biệt thích hợp cho việc mạ điện đồng; do vậy tốt hơn là dung dịch mạ đồng bằng cách điện phân. Thông thường, dung dịch mạ đồng theo sáng chế là thích hợp cho việc điền đầy các cấu trúc lỗm và các ứng dụng mak kim loại kép.

Tốt hơn nữa là, 99 khối lượng phần trăm hoặc hơn của tất cả ion kim loại có thể khử được trong các ion của dung dịch mạ đồng theo sáng chế là ion đồng. Thậm chí còn tốt hơn nữa nếu dung dịch mạ đồng theo sáng chế không chứa thêm các ion kim loại có thể khử được ngoài ion đồng (không xét đến lượng vết của các tạp chất thường có mặt trong các nguyên liệu thô có độ tinh khiết kỹ thuật và thường được sử dụng cặp oxy hóa-khử như $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, tức là nhỏ hơn 0,1% khối lượng của các ion kim loại có thể khử được tiếp theo như vậy liên quan đến các ion đồng). Đặc biệt là, dung dịch mạ đồng không chứa các ion kẽm được bổ sung một cách có chủ ý. Việc lắng phủ đồng thời kẽm và đồng làm giảm đáng kể khả năng dẫn điện của lớp lắng phủ được tạo ra so với đồng tinh khiết làm cho lớp lắng phủ đồng thời kẽm và đồng không thích hợp để sử dụng trong ngành công nghiệp điện tử. Hơn thế, tốt hơn là nó không chứa các ion thiếc vì các lý do tương tự được nêu ra đối với các ion kẽm.

Hợp chất pyridin theo sáng chế có tác dụng làm chất san bằng trong dung dịch mạ đồng theo sáng chế. Chức năng san bằng và thuật ngữ “chất san bằng” có nghĩa như sau: Bằng cách sử dụng dung dịch mạ đồng theo sáng chế và phương pháp theo sáng chế, có thể lắng phủ đồng một cách rất đồng đều về mặt cấu trúc mà cần được điền đầy, như các chỗ hõm và các hốc. cụ thể, có thể điền đầy các chỗ hõm và các hốc một cách hoàn toàn, giảm mức độ lắng phủ đồng trên bề mặt so với việc lắng phủ trong các hốc/các chỗ hõm, và để tránh hoặc ít nhất làm giảm đến mức tối thiểu các lỗ rỗng hoặc vết lõm bất kỳ. Điều này đảm bảo rằng một bề mặt đồng nhẵn, phẳng được tạo ra mà thực tế không có sự biến dạng.

Tốt hơn là, nồng độ của ít nhất một hợp chất pyridin theo sáng chế trong dung dịch mạ đồng theo sáng chế nằm trong khoảng từ 0,01 mg/L đến 1000 mg/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 mg/L đến 100 mg/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,5 mg/L đến 50 mg/L và thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,8 hoặc 5 mg/L đến 20 mg/L. Nếu nhiều hơn một hợp chất pyridin được sử

dụng, tốt hơn là tổng nồng độ của tất cả hợp chất pyridin được sử dụng nằm trong khoảng nêu trên.

Tốt hơn là, các ion đồng được chứa trong dung dịch này bằng cách sử dụng một hoặc nhiều nguồn ion đồng sau: đồng sulfat, đồng alkyl sulfonat như đồng metan sulfonat, đồng arylsulfonat như đồng *p*-toluen sulfonat và đồng phenyl sulfonat, đồng halogenua như đồng clorua, đồng axetat, đồng xitrat, đồng floborat, đồng oxit, đồng cacbonat và hỗn hợp của các nguồn nêu trên. Tốt hơn nữa là, đồng sulfat, đồng alkylsulfonat hoặc hỗn hợp của các nguồn nêu trên được sử dụng dưới dạng the nguồn ion đồng. Nồng độ ion đồng trong dung dịch mạ đồng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1g/L đến 70g/L.

Tốt hơn là, dung dịch mạ đồng còn chứa ít nhất một axit mà được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit floboric, axit phosphoric và metan axit sulfonic và hỗn hợp của chúng. Tốt hơn là, axit này có mặt trong dung dịch mạ đồng với nồng độ nằm trong khoảng từ 1g/L đến 400g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 5g/L đến 250g/L.

Tốt hơn là, dung dịch mạ đồng có độ pH ≤ 3 , tốt hơn nữa là ≤ 2 , thậm chí còn tốt hơn nữa là $\leq 1,5$.

Dung dịch mạ đồng tùy ý chứa ít nhất một chất phụ gia là chất tăng tốc-chất làm sáng mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn là, chất tăng tốc-chất làm sáng được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol-, sulfua-, disulfua- và polysulfua hữu cơ. Chất phụ gia chất tăng tốc-chất làm sáng được ưu tiên hơn được chọn từ nhóm bao gồm axit 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic, axit 3-mercaptopropan-1-sulfonic, axit etylendithiodipropylsulfonic, bis-(*p*-sulfophenyl)-disulfua, bis-(ω -sulfobutyl)-disulfua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-sulfua, metyl-(ω -sulfopropyl)-disulfua, metyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfua, axit o-etyl-dithiocacbonic-S-(ω -sulfopropyl)-este, thioglycol-axit, axit thiophosphoric-O-etyl-bis-(ω -sulfopropyl)-este, axit 3-N,N-đimetylaminodithiocarbamoyl-1-propan sulfonic, axit 3,3'-thiobis(1-propansulfonic), axit thiophosphoric-tris-(ω -sulfopropyl)-este và các muối tương ứng của chúng. Nồng độ của tất cả các chất phụ gia chất tăng tốc-chất làm sáng tùy ý có mặt trong chế phẩm dung dịch đồng này tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,01 mg/L đến 100 mg/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,05 mg/L đến 50 mg/L.

Dung dịch mạ đồng tùy ý chứa thêm ít nhất một chất phụ gia là chất mang-chất ức chế mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Tốt hơn là, thêm ít nhất một chất phụ gia là chất mang-chất ức chế được chọn từ nhóm bao gồm polyvinylalcohol, carboxymetylxenuloza, polyetylenglycol, polypropylenglycol, polyglycoleste của axit stearic, naphtoles alkoxylat hóa, polyglycoleste của axit oleic, stearylalcoholpo-

lyglycolete, nonylphenolpolyglycolete, octanolpolyalkylenglycolete, octandiol-bis-(polyalkylenglycolete), poly(etylenglycol-*ran*-propylenglycol), poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol), và poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol). Tốt hơn nữa là, chất phụ gia là chất mang-chất ức chế tùy ý được chọn từ nhóm bao gồm polyetylenglycol, polypropylenglycol, poly(etylenglycol-*ran*-propylenglycol), poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol) và poly(propylenglycol)-*block*-poly(etylenglycol)-*block*-poly(propylenglycol). Nồng độ của chất phụ gia là chất mang-chất ức chế tùy ý này trong dung dịch mạ đồng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 0,005g/L đến 20g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01g/L đến 5g/L.

Tùy ý, ngoài hợp chất pyridin theo sáng chế, dung dịch mạ đồng này còn chứa thêm ít nhất một chất phụ gia san bằng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hữu cơ chứa nitơ như polyetylenimin, alkoxylat hóa polyetylenimin, alkoxylat hóa lactam và các polyme của chúng, dietylentriamin và hexametylentetramin, peptit mang polyetylenimin, axit amin mang polyetylenimin, peptit mang polyvinylalcohol, axit amin mang polyvinylalcohol, mang peptit polyalkylenglycol, axit amin mang polyalkylenglycol, pyrol mang aminoalkylen và pyridin mang aminoalkylen, các thuốc nhuộm hữu cơ như Janus xanh lá cây B, Bismarck nâu Y và axit Tím 7, lưu huỳnh chứa các axit amin như xystein, các muối phenazin và các dẫn xuất của chúng. Các polyme ureyl thích hợp đã được bộc lộ trong EP 2735627 A1, axit amin mang polyalkylenglycol và peptit nêu trên được công bố trong EP 2113587 B9 và EP 2537962 A1 đã cho biết pyrol và pyridin mang aminoalkylen là thích hợp. Chất phụ gia san bằng tiếp theo được ưu tiên được chọn từ hợp chất pyridin hữu cơ chứa nitơ. Tốt hơn là, chất phụ gia san bằng tùy ý này có mặt trong dung dịch mạ đồng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mg/L đến 100 mg/L.

Dung dịch mạ đồng tùy ý còn chứa ít nhất một nguồn ion halogenua, tốt hơn là ion clorua, với lượng nằm trong khoảng từ 20 mg/L đến 200 mg/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 30 mg/L đến 60 mg/L. Các nguồn thích hợp đối với ion halogenua, ví dụ, axit clohydric hoặc halogenua kiềm như natri clorua.

Tùy ý, dung dịch mạ đồng chứa ít nhất một chất làm ướt. Trong lĩnh vực kỹ thuật này, các chất làm ướt này còn được gọi là các chất hoạt động bề mặt. Ít nhất một chất làm ướt có thể được chọn từ nhóm bao gồm các chất hoạt động bề mặt không ion, cation, anion và/hoặc lưỡng tính và được sử dụng với nồng độ nằm trong khoảng từ 0,01 đến 5% khối lượng.

Theo một phương án của sáng chế, cặp oxy hóa-khử, như các ion $\text{Fe}^{2+/3+}$ có mặt trong dung dịch mạ đồng. Cặp oxy hóa-khử như vậy đặc biệt là hữu ích, nếu việc mạ xung ngược được sử dụng kết hợp với anot tro để lắng phủ đồng. Ví dụ, các quy trình mạ đồng thích hợp sử dụng cặp oxy hóa-khử kết hợp với việc mạ xung ngược và anot tro đã được bộc lộ trong US 5,976,341 và US 6,099,711. Dung dịch mạ đồng này là đặc biệt thích hợp để lắng phủ điện phân đồng.

Theo một phương án của sáng chế, dung dịch mạ đồng có nồng độ thấp được sử dụng. Dung dịch mạ đồng có nồng độ thấp này chứa ion đồng với lượng nằm trong khoảng từ 1 đến 10g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 2 đến 8g/L, và axit với nồng độ nằm trong khoảng từ 2 đến 15g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 5 đến 10g/L. Điều này làm tăng sự quá điện áp của dung dịch này, làm cho việc lắng phủ dễ kiểm soát hơn, do vậy cho phép có thể điền đầy các cấu trúc lõm dễ hơn.

Theo phương án khác của sáng chế, dung dịch mạ đồng có nồng độ cao được sử dụng. Dung dịch mạ đồng có nồng độ cao này chứa ion đồng với nồng độ nằm trong khoảng từ 10 đến 70g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 20 đến 50g/L, và axit với nồng độ nằm trong khoảng từ 10 đến 400g/L, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 50 đến 200g/L. Điều này làm tăng khả năng dẫn điện của dung dịch này, dẫn đến việc phủ đồng nhanh hơn.

Phương pháp theo sáng chế

Tốt hơn là, các bước này được tiến hành theo trình tự nêu trên, nhưng không nhất thiết theo trình tự này. Bước (ii) và bước tùy ý (iii) có thể được tiến hành đồng thời, sau đó hoặc bước (ii) được tiến hành, tiếp đó là bước tùy ý (iii) trong khi bước (ii) được diễn ra liên tục. Sẽ tốt hơn nếu phương pháp theo sáng chế chứa bước tùy ý (iii), do vậy khiến cho việc lắng phủ kim loại tạo ra lớp lắng phủ kim loại điện phân. Phương pháp tùy ý còn chứa các bước ở giữa như các bước rửa, làm khô hoặc xử lý sơ bộ mà đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Nền bất kỳ có thể được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế. Các nền thông thường là các nền dẫn điện và nền bán dẫn. Nền dẫn điện là nền kim loại chứa các lớp hạt kim loại (ví dụ paladi được kết lắng trên nền không dẫn điện thông thường như chất dẻo để làm cho nó dễ tiếp nhận việc mạ kim loại); ví dụ, nền bán dẫn là nền silic và thủy tinh. Nền này có ít nhất một bề mặt thích hợp cần được xử lý bằng dung dịch mạ theo sáng chế. Các nền được tạo ra trong toàn bộ vật liệu của chúng được liệt kê trên đây hoặc chúng chỉ chứa một hoặc nhiều bề mặt được làm bằng vật liệu được liệt kê trên đây. Trong phạm vi của sáng chế, cũng có thể xử lý nhiều hơn một bề mặt một cách đồng thời hoặc lần lượt.

Tốt hơn là, nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, nền IC, phần tử mang mạch, bộ phận kết nối, lát bán dẫn và nền thuỷ tinh. Được ưu tiên hơn là nền thuộc nhóm nêu trên có một hoặc nhiều cấu trúc lõm như rãnh, vi lỗ kín, lỗ thông silic và lỗ thông thuỷ tinh. Tốt hơn là, kim loại hoặc hợp kim kim loại, đồng hoặc các hợp kim đồng, sau đó được kết lắng trong các cấu trúc lõm.

Dung dịch mạ theo sáng chế được làm việc ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 100°C trong thời gian bất kỳ đủ để lắng phủ lớp lắng phủ có độ dày mong muốn. Nhiệt độ và thời gian thích hợp có thể được xác định bởi chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này bằng các thử nghiệm thông thường.

Dung dịch mạ có thể được sử dụng trong thiết bị mạ kiểu thẳng đứng hoặc nằm ngang thông thường. Theo cách khác, thiết bị mạ phun có thể được sử dụng. Nền hoặc ít nhất một phần của bề mặt có thể được tiếp xúc với dung dịch mạ theo sáng chế bằng cách phun, lau, nhúng, ngâm hoặc bằng các phương pháp thích hợp khác. Nhờ đó, thu được lớp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại, tốt hơn là lớp lắng phủ đồng hoặc hợp kim đồng, trên ít nhất của một phần của bề mặt của nền.

Tốt hơn là lắ dung dịch mạ hoặc nền trong quá trình mạ, *tức là* việc lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại. Việc lắ có thể là đạt được, ví dụ, bằng chuyển động cơ học của dung dịch mạ như lắ, quay, khuấy; bằng cách chuyển động cơ học của nền trong dung dịch mạ như quay nó hoặc bằng cách liên tục bơm chất lỏng hoặc bằng cách xử lý siêu âm, nhiệt độ cao hoặc khí cấp (như phun không khí hoặc khí trơ như khí argon hoặc nitơ vào dung dịch mạ).

Tuỳ ý, ít nhất một nền được cho trải qua một hoặc nhiều bước xử lý sơ bộ. Các bước xử lý sơ bộ là đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này. Ví dụ, các bước xử lý sơ bộ có thể là các bước làm sạch, các bước (vi) khắc ăn mòn và sự hoạt hóa các bước. Các bước làm sạch thông thường sử dụng nước các dung dịch chứa một hoặc các chất hoạt động bề mặt và được sử dụng để loại bỏ các chất gây ô nhiễm, ví dụ từ ít nhất một bề mặt của nền mà làm ảnh hưởng đến việc lắng phủ mạ kim loại. Các bước (vi) khắc ăn mòn thường sử dụng dung dịch axit, tuỳ ý chứa một hoặc các chất oxy hóa như hydro peroxit, để làm tăng diện tích bề mặt của ít nhất một bề mặt của nền. Các bước hoạt hóa thường cần đến việc lắng phủ chất xúc tác kim loại, thông thường nhất là paladi, trên ít nhất một bề mặt của ít nhất một nền để làm cho ít nhất một bề mặt nêu trên dễ tiếp nhận việc lắng phủ kim loại hơn. Đôi khi, bước hoạt hóa được thực hiện trước bước nhúng trước hoặc được thực hiện sau bước nhúng sau, cả hai bước này đều đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Tốt hơn là, dung dịch mạ đồng được ưu tiên được hoạt động trong phương pháp theo sáng chế ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 50°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 20°C đến 40°C bằng cách tác động một dòng điện lên nền và ít nhất một anốt. Tốt hơn là, mật độ dòng điện catot nằm trong khoảng từ 0,05 A/dm² đến 12 A/dm², tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,1 A/dm² đến 7 A/dm² được áp dụng.

Theo một phương án của sáng chế mà đặc biệt thích hợp nếu dung dịch mạ đồng có nồng độ thấp được sử dụng trong phương pháp theo sáng chế là như sau: trước tiên, mật độ dòng điện thấp (ví dụ 0,5 đến 5 mA/cm²) được sử dụng, ví dụ để điền đầy các cấu trúc lõm, tiếp đó là một hoặc nhiều các bước mật độ dòng điện cao, trong đó mỗi bước này có mật độ dòng điện cao hơn so với mật độ dòng điện của bước mật độ dòng điện thấp thứ nhất mà là hữu ích đối với giai đoạn quá tải (cũng xem phương pháp đã được bộc lộ trong tài liệu US 2014/209476 A1, cụ thể các đoạn 69-74 và Fig.7 của tài liệu này). Ví dụ, tốt hơn là mật độ dòng điện trong một hoặc nhiều các bước mật độ dòng điện cao nằm trong khoảng từ 10 đến 20 hoặc 30 mA/cm². Tùy ý, bước mật độ dòng điện thấp được thực hiện trước bước vào nóng mà sử dụng mật độ dòng điện cao trong thời gian rất ngắn, ví dụ từ 15 đến 20 mA/cm² trong thời gian từ 0,05 đến 1 giây.

Nếu bước tùy ý (iii) được chứa trong phương pháp theo sáng chế, dung dịch mạ theo sáng chế dung dịch mạ có thể được sử dụng để mạ DC và mạ xung (ngược). Cả anot trơ lẫn anot tan có thể được sử dụng khi lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại từ dung dịch mạ theo sáng chế.

Ưu điểm của sáng chế là ở chỗ dung dịch mạ đồng cho phép điền đầy các cấu trúc lõm một cách đồng đều và lớp lắng phủ này không có các lỗ rỗng và vết lõm. Trong bản mô tả này, việc điền đầy đồng đều có nghĩa là các cấu trúc lõm khác nhau có tỷ số kích thước khác nhau như rãnh nói chung có tỷ số kích thước < 1 và nói chung có tỷ số kích thước > 1 có thể được điền đầy trong một bước, dẫn đến sự phân bố lớp tương tự trong các cấu trúc lõm khác nhau này có tỷ số kích thước khác nhau.

Ưu điểm tiếp theo của sáng chế là ở chỗ dung dịch mạ đồng cho phép thu được các kết quả tạo vết lõm tối ưu. Tạo vết lõm có nghĩa là lớp lắng phủ đồng phẳng có thể thu được mà không có các vết lõm cũng như các vết lõm bất kỳ.

Tốt hơn là, đồng tinh khiết được lắng phủ (không tính lượng vết bất kỳ của các tạp chất thường có mặt trong các nguyên liệu thô có độ tinh khiết kỹ thuật). Đồng tinh khiết là đặc biệt là hữu ích trong công nghiệp bán dẫn do khả năng dẫn điện cao của nó. Trong bản mô tả này, đồng tinh khiết sẽ được hiểu là hàm lượng đồng tối thiểu là 95% khối lượng tính theo toàn bộ hàm lượng kim loại của lớp lắng phủ được tạo ra, tốt hơn là 98% khối lượng, tốt hơn nữa là 99,0% khối lượng, tốt nhất là 99,90% khối lượng.

Theo phương án được ưu tiên hơn, lớp lắng phủ được tạo ra chứa ít nhất 95% khối lượng đồng, tốt hơn là ít nhất 99% khối lượng đồng, tốt hơn nữa là ít nhất 99,9% khối lượng đồng.

Có lợi nếu và tốt hơn là việc sử dụng dung dịch mạ đồng theo sáng chế và phương pháp theo sáng chế cho phép lớp lắng phủ đồng được tạo ra mà chứa ít hơn 1000 mg các tạp chất hữu cơ trong một kilogam lớp lắng phủ đồng, có lợi hơn nếu và tốt hơn nữa là, ít hơn 800 mg các tạp chất hữu cơ trong một kilogam lớp lắng phủ đồng, có lợi hơn nữa nếu và thậm chí còn tốt hơn nữa nếu nhỏ hơn 600 mg các tạp chất hữu cơ trong một kilogam lớp lắng phủ đồng, thậm chí còn tốt hơn nữa nếu ít hơn 200 mg các tạp chất hữu cơ trong một kilogam lớp lắng phủ đồng và tốt nhất là, ít hơn 100 mg các tạp chất hữu cơ trong một kilogam lớp lắng phủ đồng.

Ứng dụng của sáng chế

Ngoài ra, sáng chế còn mô tả việc sử dụng ít nhất một hợp chất pyridin trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại, đặc biệt là làm chất san bằng trong dung dịch mạ đồng. Các phương án được ưu tiên nêu trên áp dụng đối với phương án này, với *những thay đổi cần thiết*.

Sáng chế sẽ được minh họa bằng cách viển dẫn đến các ví dụ không làm giới hạn phạm vi của sáng chế dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Trừ khi có quy định cụ thể dưới đây, các sản phẩm thương mại được sử dụng như được mô tả trong phần lĩnh vực kỹ thuật được đề cập sẵn có vào ngày nộp đơn này.

Trừ khi có quy định cụ thể, phổ $^1\text{H-NMR}$ được ghi lại bước sóng 400 MHz với độ lệch phổ 4300 Hz, độ rộng quét 9542 Hz ở nhiệt độ 25°C (kính quang phổ NMR do Bruker Corp. cung cấp). Dung môi được sử dụng là $d^6\text{-DMSO}$.

Khối lượng phân tử trung bình khối M_w của hợp chất pyridin được xác định bằng phương pháp cách bởi sắc ký thẩm gel (GPC) bằng cách sử dụng thiết bị GPC sau và các điều kiện: SECurity GPC Hệ PSS, bơm: Agilent 1260, cột: PL Aquagel OH 30+40, 40 °C, Dung môi rửa giải A: 60 % thể tích 0,3 mol/L với axit formic trong dung dịch nước metanol 40% thể tích, tốc độ chảy: 1 mL/ phút, bộ dò RI 40°C, time: 30 phút, thể tích tiêm: 50 microlit, hiệu chuẩn: PVP=Poly-(2vinylpyridin), hiệu chuẩn: 800-256000) chuẩn PPS, hệ thống dữ liệu: WIN GPC V8.0.

Kính hiển vi điện tử quét chùm ion tập trung (FIB-SEM) được sử dụng là FEI Helios Nanolab 450S. Việc phân nhỏ chùm ion tập trung được sử dụng để tạo ra mặt cắt ngang chất lượng cao và kính hiển vi điện tử quét có độ phân giải cao được sử dụng để hiển ảnh (tán xạ ngược, độ phóng đại, ví dụ bằng 50.000). Độ dày của lớp lắng phủ thu được bằng cách sử dụng phương pháp này.

Theo cách khác, độ dày của lớp lắng phủ được đo ở 10 vị trí của mỗi nền và được sử dụng để xác định độ dày lớp bằng XRF bằng cách sử dụng Dụng cụ XRF Fischerscope XDV-SDD (Helmut Fischer GmbH, Germany). Bằng cách giả định cấu trúc lớp của lớp lắng phủ, độ dày lớp có thể được tính toán từ dữ liệu XRF như vậy. Quang phổ kế khối lượng ion thứ cấp từ tính (MS-SIMS) do Cameca SAS cung cấp được sử dụng, đây là một dạng của Dynamic-SIMS (D-SIMS). Chùm ion được xesi (Cs^+) được dùng để phân tích các tạp chất phi kim loại chứa cacbon, lưu huỳnh, oxy và clo. Để hiệu chỉnh hệ này, một tiêu chuẩn được tạo ra bằng cách cấy ion được sử dụng.

Kính hiển vi đồng tiêu quét laze của hãng Olympus (Olympus Lext OLS4100) được sử dụng để xác định sự phù hợp ở mức cao của các mẫu đã được mạ.

Nồng độ của hợp chất pyridin trong tất cả các ví dụ ứng dụng đều dựa vào chính các hợp chất pyridin, mà không dựa vào các dung dịch thu được bởi các phương pháp tổng hợp được nêu dưới đây .

Điều chế hợp chất 1,3-bis(pyridin-4-ylmethyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1))

Thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100ml được trang bị thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ, nhiệt kế và máy sục khí được nạp 12,52g ure và 46,00g 4-(aminomethyl)pyridin ở nhiệt độ trong phòng. Hỗn hợp phản ứng này được đun nóng đến nhiệt độ 120°C trong thời gian 10 phút, dẫn đến việc tạo ra một lượng nhỏ amoniac. Sau đó, nhiệt độ của hỗn hợp phản ứng này được tăng dần lên đến 160°C (19 giờ ở nhiệt độ 130°C, 3 giờ ở nhiệt độ 140°C, 2 giờ ở nhiệt độ 150°C, 19 giờ ở nhiệt độ 160 °C). Sau khi hoàn thành phản ứng, hỗn hợp phản ứng này được làm nguội đến nhiệt độ 60°C và giữ ở nhiệt độ này trong thời gian 4 giờ trước khi làm nguội nó đến nhiệt độ trong phòng. Sau đó, 60ml etyl axetat được bổ sung vào, huyền phù thu được được khuấy trong thời gian 24 giờ ở nhiệt độ 75°C. Sau khi làm lạnh đến nhiệt độ trong phòng, chất rắn được lọc, được rửa ba lần, mỗi lần bằng 50 ml etyl axetat và được làm khô trong chân không. Thu được 48,81g (hiệu suất 97,6%) chất rắn màu trắng trong suốt. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): δ = 4,26 (4H), 6,75 (2H), 7,25 (4H), 8,49 (4H).

Điều chế hợp chất 1,3-bis(pyridin-3-ylmetyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1))

Phương pháp điều chế nêu trên được lặp lại với 12,52g ure và 45,10g 3-(aminometyl)pyridin. Thu được 47,21g (hiệu suất 94,4%) chất rắn màu trắng trong suốt. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 4,26$ (4H), 6,62 (2H), 7,35 (2H), 7,65 (2H), 8,45 (4H).

Điều chế hợp chất 1,3-bis(pyridin-2-ylmetyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1))

Phương pháp điều chế nêu trên được lặp lại với 12,52g ure và 45,10g 2-(aminometyl)pyridin. Thu được 47,82g (hiệu suất 95,6%) chất rắn màu trắng trong suốt. $^1\text{H-NMR}$ (DMSO): $\delta = 4,31$ (4H), 6,72 (2H), 7,25 (4H), 7,75 (2H), 8,50 (2H).

Điều chế hợp chất pyridin 1 (PC1)

Thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100ml được trang bị thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ và bộ cảm biến nhiệt độ được nạp 12,67g 1,3-bis(pyridin-4-ylmetyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1)) và 30g nước trước việc đun nóng đến nhiệt độ 80°C . Sau đó, 7,48g 1,2-bis(2-cloetoxy)etan (hợp chất (B3)) được bổ sung từng giọt vào và hỗn hợp thu được được khuấy trong thời gian 26 giờ trong khi theo dõi độ pH. Khi phản ứng này được hoàn thành như được chỉ ra bởi trị số pH không đổi, dung dịch màu nâu vàng trong suốt thu được còn được pha loãng bằng nước để tạo ra 50g dung dịch 40% khối lượng chứa hợp chất pyridin 1 trong nước.

M_w 4600g/mol, tính đa phân tán 3,7, $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3,48 - 3,78$ H (m; 17H), 3,91 – 4,10 (m; 13H), 4,35 – 4,46 (m; 5H), 4,51 – 4,79 (m; 24H), 7,38 – 7,40 (m; 5H), 7,93 - 8,01 (m; 12H), 8,46 – 8,48 (m; 5H), 8,71 – 8,80 (m; 12H).

Điều chế hợp chất pyridin 2 (PC2)

Thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100ml được trang bị thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ và bộ cảm biến nhiệt độ được nạp 12,67g 1,3-bis(pyridin-3-ylmetyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1)) và 30g nước trước khi đun nóng đến nhiệt độ 80°C . Sau đó, 7,48g 1,2-bis(2-cloetoxy)etan (hợp chất (B3)) được bổ sung từng giọt vào và hỗn hợp thu được được khuấy trong thời gian 55 giờ trong khi theo dõi độ pH. Khi phản ứng này được hoàn thành như được chỉ ra bởi trị số pH không đổi, dung dịch màu vàng trong suốt thu được còn được pha loãng bằng nước để tạo ra 50g dung dịch 40% khối lượng chứa hợp chất pyridin 2 trong nước.

M_w 2300g/mol, tính đa phân tán 2,3, $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3,50 - 3,78$ (m; 14H), 3,88 – 4,10 (m; 12H), 4,33 – 4,41 (m; 4H), 4,49 – 4,58 (m; 12H), 4,37 – 4,54 (m; 2H), 7,74 – 7,83 (m; 2H), 7,96 – 8,10 (m; 6H), 8,39 – 8,57 (m; 10H), 8,65 – 8,78 (m; 13H)

Điều chế hợp chất pyridin 3 (PC3)

Thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100ml được trang bị thanh khuấy từ, thiết bị ngưng tụ và bộ cảm biến nhiệt độ được nạp 12,67g 1,3-bis(pyridin-2-ylmetyl)ure (nguyên liệu ban đầu là hợp chất có công thức (M1)) và 30g nước trước khi đun nóng đến nhiệt độ 80°C . Sau đó, 7,48g 1,2-bis(2-cloetoxi)etan (hợp chất (B3)) được bổ sung từng giọt vào và hỗn hợp thu được được khuấy trong thời gian 78 giờ để thu được chất rắn màu nâu vàng sau khi đạt được trị số pH không đổi. Sau đó, sản phẩm này được hoà tan trong nước để tạo ra 50g dung dịch 40% khối lượng chứa hợp chất pyridin 3 trong nước.

$M_w < 880\text{g/mol}$, $^1\text{H-NMR}$ (D_2O): $\delta = 3,49 - 3,80$ (m; 21H), 3,81 – 3,89 (m; 2H), 3,90 – 4,12 (m; 5H), 4,42- 4,52 (m; 9H), 4,63 – 4,79 (m; 3H), 4,82 – 4,95 (m; 7H), 7,30 – 7,54 (m; 10H), 7,81 – 8,15 (m; 10H), 8,40 – 8,89 (m; 10H).

Ví dụ ứng dụng 1: Kiểm soát độ đồng đều (Đặc tính tạo vết lồi)

Dung dịch chứa 5g/L ion Cu^{2+} (được bổ sung vào dưới dạng đồng sulfat), 10g/L axit sulfuric, 50 mg/L ion clorua (được bổ sung vào dưới dạng axit clohydric), 4 mL/L chất ức chế Atomplate® và 4,3 mL/L chất tăng tốc Atomplate® (cả hai sản phẩm này đều là của Atotech Deutschland GmbH) được sử dụng. Hợp chất pyridin này được bổ sung để làm chất san bằng vào dung dịch này với nồng độ như được đưa ra trong bảng dưới đây để tạo ra các dung dịch mạ đồng riêng lẻ.

Nền là các mẫu thử nghiệm có kích thước xấp xỉ 20 mm x 25 mm được cắt ra từ lát mẫu thử nghiệm nút có kích thước 300mm 32mm bằng cách sử dụng điện môi k thấp. Tất cả các đặc điểm là độ sâu 200nm. Các đặc điểm được sử dụng đối với các thử nghiệm này có tỷ lệ dòng/không gian là 1:1 và có khoảng cách 100 nm. Chồng rào cản/lớp lót/hạt gồm 3 nm TaN/3nm Ta/30 nm Cu bằng cách sử dụng các phương pháp PVD tiêu chuẩn công nghiệp trên dụng cụ AMAT Endura. Các mẫu thử nghiệm được mạ trong thiết bị mạ mẫu thử nghiệm với quy mô cốc mở, trong đó nhiệt độ là 25°C , và anốt là đồng tan được tách bằng màng nafion từ buồng catốt. Dạng sóng bao gồm bước vào, tiếp đó là ba các bước mạ riêng biệt. Bước vào sử dụng vào nóng được kiểm soát bằng điện áp để phù hợp với 16 mA/cm^2 danh nghĩa ở tốc độ 90 vòng/phút trong thời gian 0,1 giây. Bước mạ thứ nhất là 4 mA/cm^2 ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 24 giây. Bước mạ thứ hai là ở 10 mA/cm^2 ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 14 giây.

Bước mạ thứ ba là ở 20 mA/cm^2 ở tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 40 giây. Độ dày cuối của màng là khoảng 400 nm.

Sau khi mạ, một vùng gồm tập hợp các vạch 1:1 dày đặc có độ dài 100nm có chiều dài khoảng $50\mu\text{m}$ và chiều rộng 100 μm được chọn để đánh giá đặc tính tạo vết lồi (tức là, có mặt của vết lồi hoặc vết lõm) và được phân tích bằng kính hiển vi đồng tiêu. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 1.

Bảng 1: Các kết quả tạo vết lồi

#		Nồng độ	PC1 [nm]	PC2 [nm]	PC3 [nm]
1	Ví dụ so sánh	0 mg/L	590 ± 20	590 ± 20	590 ± 20
2	Ví dụ theo sáng chế	1 mg/L	168	243	455
3	Ví dụ theo sáng chế	2 mg/L	121	36	350
4	Ví dụ theo sáng chế	3,5 mg/L	35	20	276
5	Ví dụ theo sáng chế	5 mg/L	-2	-7	187
6	Ví dụ theo sáng chế	10 mg/L	-21		114

Toàn bộ hợp chất pyridin đã cho thấy tác dụng san bằng được cải thiện với nồng độ tăng. Bất ngờ, đã phát hiện ra rằng tác dụng san bằng của PC1 và PC2 là rõ ràng hơn nhiều so với tác dụng san bằng của PC3. Do vậy, dung dịch mạ đồng có thể dễ dàng thu được mà không tạo ra các vết lồi hoặc các vết lõm không mong muốn khi lắng phủ đồng lên các cấu trúc lõm.

Ví dụ ứng dụng 2: Tính năng điền đầy

Dung dịch chứa 5g/L ion Cu^{2+} (được bổ sung vào dưới dạng đồng sulfat), 10g/L axit sulfuric, 50 mg/L ion clorua (được bổ sung vào dưới dạng axit clohydric), 4 mL/L chất ức chế Atomplate®, 4,3 mL/L chất tăng tốc Atomplate® (cả hai sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) và 3,5 mL/L hợp chất pyridin PC1 được sử dụng.

Nền là các mẫu thử nghiệm có kích thước xấp xỉ 20 mm x 25 mm được cắt ra từ lát mẫu thử nghiệm nút có kích thước 300mm 32nm bằng cách sử dụng điện môi k thấp. Tất cả các đặc điểm là độ sâu 200nm. Các đặc điểm được sử dụng đối với các thử nghiệm này có tỷ lệ dòng/không gian là 1:1 và có khoảng cách 48 nm. Chồng rào cản/lớp lót/hạt gồm 3 nm TaN/3nm Ta/30 nm Cu bằng cách sử dụng các phương pháp PVD tiêu chuẩn công nghiệp trên dụng cụ AMAT Endura. Các mẫu thử nghiệm được

mạ trong thiết bị mạ mẫu thử nghiệm với quy mô cốc nhỏ, trong đó nhiệt độ là 25°C, và anốt là đồng tan được tách bằng màng nafion từ buồng catốt. Dạng sóng bao gồm bước vào, tiếp đó là ba các bước mạ riêng biệt.

Bước vào sử dụng vào nóng được kiểm soát bằng điện áp để phù hợp với 16 mA/cm² danh nghĩa ở tốc độ 90 vòng/phút trong thời gian 0,1 giây. Bước mạ thứ nhất là 4 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 24 giây. Bước mạ thứ hai là ở 10 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 14 giây. Bước mạ thứ ba là ở 20 mA/cm² ở tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 40 giây. Độ dày cuối của màng là khoảng 400 nm.

Sau khi mạ, một vùng gồm tập hợp các vạch 1:1 dày đặc có độ dài 100nm có chiều dài khoảng 50µm và chiều rộng 100µm được kiểm tra bằng các hình ảnh cắt ngang FIB-SEM. Điều này có thể thấy được trên Fig.1 mà cho thấy mặt cắt ngang phẳng của nền. Mặt cắt ngang này được tạo ra bằng cách cắt nền đã được mạ này ở một góc nhất định để làm cho các đường đồng riêng lẻ ở các độ sâu khác nhau có thể nhìn thấy được. Nền này hoàn toàn được điền đầy và lớp lắng phủ đồng không có các lỗ rỗng.

Ví dụ ứng dụng 3: Các khuyết tật trong lớp lắng phủ đồng (các khuyết tật SP2 và SP3)

Để làm nền, các lát dày 300mm không được tạo mẫu hình với các lớp đồng đều như sau được sử dụng. Lớp điện môi là 100nm SiO₂ được tạo ra từ tetraetoxysilan. Chồng rào cản/lớp lót/hạt gồm 4 nm TaN/2 nm Ta/45 nm Cu bằng cách sử dụng các phương pháp PVD tiêu chuẩn công nghiệp trên dụng cụ AMAT Endura. Các lát này được mạ trong dụng cụ mạ Sabre® Extreme™ (LAM Research). Các nền này được cho tiếp xúc trong dụng cụ mạ nêu trên với dung dịch mạ đồng, mỗi dung dịch này chứa 5g/L ion Cu²⁺ (được bổ sung vào dưới dạng đồng sulfat), 10g/L axit sulfuric, 50 mg/L ion clorua (được bổ sung vào dưới dạng natri clorua), 4 mL/L chất ức chế Atomplate®, 4 mL/L chất tăng tốc Atomplate® (cả hai sản phẩm này đều là của Atotech Deutschland GmbH) và hợp chất pyridin PC1 với các nồng độ như được nêu trong bảng dưới đây, trong đó nhiệt độ này là 25°C. Dạng sóng bao gồm bước vào, tiếp đó là ba các bước mạ riêng biệt. Bước vào sử dụng vào nóng được kiểm soát bằng điện áp để phù hợp với 16 mA/cm² danh nghĩa ở tốc độ 90 vòng/phút trong thời gian 0,1 giây. Bước mạ thứ nhất là 4 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 24 giây. Bước mạ thứ hai là ở 10 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 14 giây. Bước mạ thứ ba là ở 20 mA/cm² ở tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 80 giây. Độ dày cuối của màng là khoảng 700 nm.

Sau đó, các nền này với lớp lắng phủ đồng được tạo ra trên đó được phân tích bằng cách sử dụng cả KLA Tencor Surfscan SP2 lẫn KLA Tencor Surfscan SP3 (KLA Tencor Corporation) để đếm các khuyết tật được tạo ra trong lớp lắng phủ đồng. Các kết quả được tóm tắt trong Bảng 2.

Bảng 2: Số lượng khuyết tật trong lớp lắng phủ đồng phụ thuộc vào nồng độ của hợp chất pyridin trong dung dịch mạ đồng.

#		Nồng độ của PC1 [mg/L]	Số lượng khuyết tật SP2	Số lượng khuyết tật SP3
1	Ví dụ so sánh	0	> 10,000	> 10,000
2	Ví dụ theo sáng chế	2	34	88
3	Ví dụ theo sáng chế	3,5	61	40
4	Ví dụ theo sáng chế	5	12	47

Lớp lắng phủ đồng được tạo ra với dung dịch mạ đồng theo sáng chế chứa hợp chất pyridin theo sáng chế có rất ít khuyết tật. Ít khuyết tật là điều rất mong muốn trong ngành công nghiệp bán dẫn vì ví dụ này tạo điều kiện thuận lợi cho việc kiểm tra bằng quang học lớp lắng phủ đồng thu được như vậy và làm tăng tổng năng suất.

Ví dụ so sánh 1: Khuyết tật trong lớp lắng phủ đồng (các khuyết tật SP2 và SP3)

Ví dụ ứng dụng 3 được lặp lại nhưng thay vì hợp chất pyridin theo sáng chế, thì hợp chất polyetylenimin (M_w : 2000g/mol) được sử dụng với nồng độ 2 mg/L. Số lượng khuyết tật SP2 và SP3 là hơn 10.000 đối với cả hai phép đo.

Do vậy, số khuyết tật trong lớp lắng phủ đồng có thể được giảm đáng kể khi sử dụng hợp chất pyridin theo sáng chế làm chất san bằng trong dung dịch mạ đồng.

Ví dụ ứng dụng 4: Độ tinh khiết của lớp lắng phủ đồng

Để làm nền, các lát dày 300mm không được tạo mẫu hình với các lớp đồng đều như sau được sử dụng. Lớp điện môi là 100nm SiO_2 được tạo ra từ tetraetoxysilan. Chồng rào cản/lớp lót/hạt gồm 4 nm TaN/2 nm Ta/45 nm Cu bằng cách sử dụng các phương pháp PVD tiêu chuẩn công nghiệp trên dụng cụ AMAT Endura. Các lát này được mạ trong dụng cụ mạ Sabre® Extreme™ (LAM Research). Các nền này được cho tiếp xúc trong dụng cụ mạ nêu trên với dung dịch mạ đồng, mỗi dung dịch này chứa 5g/L ion Cu^{2+} (được bổ sung vào dưới dạng đồng sulfat), 10g/L axit sulfuric, 50 mg/L ion clorua (được bổ sung vào dưới dạng natri clorua), 4 mL/L chất ức chế Atomplate®,

4 mL/L chất tăng tốc Atomplate® (cả hai sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) và các chất phụ gia với các nồng độ như được nêu trong bảng dưới đây, trong đó nhiệt độ này là 25°C. Dạng sóng bao gồm bước vào, tiếp đó là ba các bước mạ riêng biệt. Bước vào sử dụng vào nóng được kiểm soát bằng điện áp để phù hợp với 16 mA/cm² danh nghĩa ở tốc độ 90 vòng/phút trong thời gian 0,1 giây. Bước mạ thứ nhất là 4 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 24 giây. Bước mạ thứ hai là ở 10 mA/cm² ở tốc độ 30 vòng/phút trong thời gian 14 giây. Bước mạ thứ ba là ở 20 mA/cm² ở tốc độ 150 vòng/phút trong thời gian 80 giây. Độ dày cuối của màng là khoảng 700 nm. Lớp lắng phủ đồng được tạo ra được phân tích bằng phương pháp phổ khối ion thứ cấp (SIMS). Các kết quả được đưa ra trong Bảng 3.

Bảng 3: Các gốc hữu cơ trong lớp lắng phủ đồng.

Các chất phụ gia	Cacbon [mg/kg]	Oxy [mg/kg]	Lưu huỳnh [mg/kg]	Clo [mg/kg]
Không có chất san bằng ¹	33,9	20,8	0,6	0,2
2 mg/L polyetylen imin ¹	166,9	85,1	103,1	88,6
3,5 mg/L PC1 ²	2,31	3,15	0,18	0,15

¹ Ví dụ so sánh; ² Ví dụ theo sáng chế

Lượng cacbon, lưu huỳnh, clo và oxy có mặt trong lớp lắng phủ đồng được đo. Các nguyên tử này có nguồn gốc từ các tạp chất hữu cơ hoặc polyme có mặt trong lớp lắng phủ đồng. Có thể thấy rằng lớp lắng phủ đồng được tạo ra trong ví dụ so sánh đều chứa lượng tạp chất hữu cơ cao hơn đáng kể. Trái lại, hợp chất pyridin theo sáng chế trong dung dịch mạ đồng cho phép rất ít tạp chất hữu cơ có mặt trong lớp lắng phủ đồng.

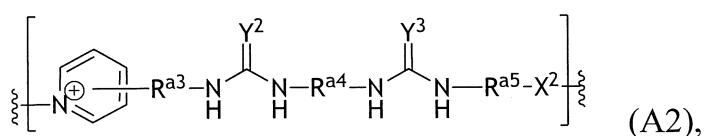
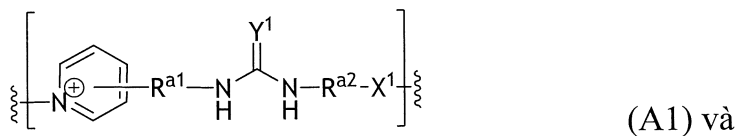
Các phương án khác của sáng chế sẽ trở nên dễ hiểu hơn đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này qua phần mô tả trên đây hoặc thực tế của sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Điều dự định là bản mô tả và các ví dụ thực hiện sáng chế chỉ được dùng làm ví dụ minh họa sáng chế, với phạm vi đúng của sáng chế được xác định trong các điểm yêu cầu bảo hộ kèm theo đây.

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Hợp chất chứa đơn vị trùng hợp có công thức (I)



trong đó mỗi A là đơn vị độc lập được chọn từ đơn vị có các công thức (A1) và (A2) sau

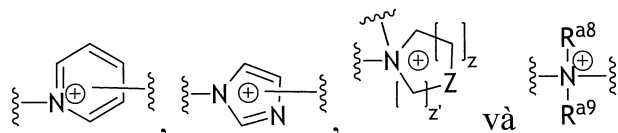


trong đó

mỗi R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C12-alkandiyl và $-(\text{CH}_2)_c\text{---}[\text{CH}(\text{R}^{a6})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{O}]_d\text{---}(\text{CH}_2)_e$ trong đó c là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; e là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{a6} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi R^{a4} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm alkandiyl, arendiyl và $-(\text{CH}_2)_f\text{---}[\text{CH}(\text{R}^{a7})\text{---}\text{CH}_2\text{---}\text{O}]_g\text{---}(\text{CH}_2)_h$, trong đó f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; g là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{a7} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi X^1 và X^2 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm các gốc sau;



trong đó Z được chọn từ $-\text{CH}_2-$, O, S; z và z' là số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6, mỗi R^{a8} và R^{a9} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và $-\text{CH}_2\text{---}\text{CH}_2\text{---}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{---}\text{OH}$ trong đó y là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4;

mỗi Y^1 , Y^2 và Y^3 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm O và $\text{N}(\text{R}^{a10})$, trong đó mỗi R^{a10} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

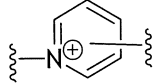
a là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 40; và

mỗi D độc lập được chọn từ nhóm bao gồm

$-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{SH})-\text{CH}_2-$, $-(\text{CH}_2)_i-[\text{CH}(\text{R}^{\text{d1}})-\text{CH}_2-\text{O}]_j-(\text{CH}_2)_k-$ và $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OH})-(\text{CH}_2)_l-[\text{CH}(\text{R}^{\text{d2}})-\text{CH}_2-\text{O}]_m-(\text{CH}_2)_n-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}_2-$

trong đó i là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d1} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; l là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{d2} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl.

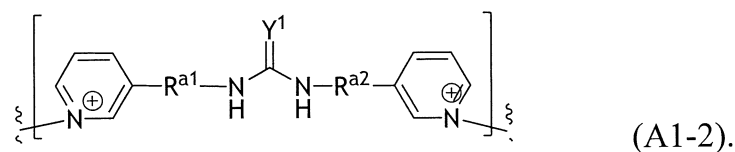
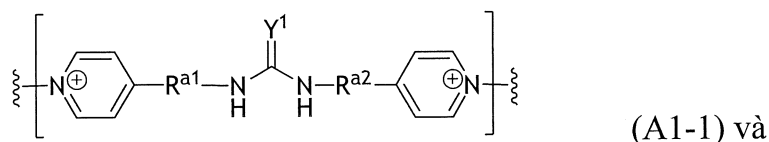
2. Hợp chất theo điểm 1, trong đó mỗi R^{a1} , R^{a2} , R^{a3} và R^{a5} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm 1,1-metylen ($-\text{CH}_2-$), 1,2-etylen ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 1,3-propylen ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ và $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

3. Hợp chất theo điểm 1 hoặc 2, trong đó X^1 và X^2 là gốc .

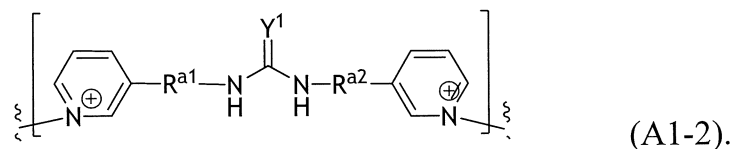
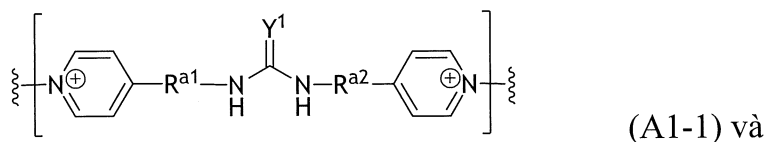
4. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó mỗi D là nhóm $-(\text{CH}_2)_i-[\text{CH}(\text{R}^{\text{d1}})-\text{CH}_2-\text{O}]_j-(\text{CH}_2)_k-$, trong đó mỗi i là 2 hoặc 3; mỗi j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 25, mỗi k là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3 và mỗi R^{d1} độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro và C1-C4-alkyl.

5. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R^{a1} đến R^{a5} không chứa các nguyên tử nitơ.

6. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 3 đến 5, trong đó ít nhất một A được chọn làm đơn vị có công thức (A1-1) hoặc (A1-2)

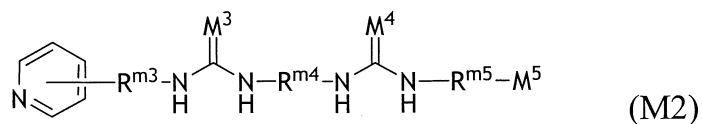
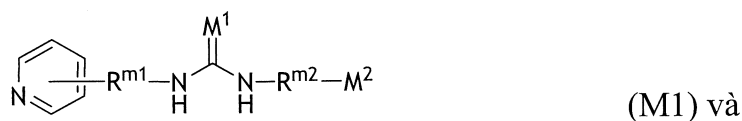


7. Hợp chất theo điểm 6, trong đó tất cả A đều được chọn làm đơn vị có công thức (A1-1) hoặc (A1-2)



8. Hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó khối lượng phân tử trung bình khối của nó M_w nằm trong khoảng từ 250 đến 10000g/mol.

9. Phương pháp tổng hợp hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, khác biệt ở chỗ, ít nhất một nguyên liệu ban đầu là hợp chất có một công thức trong số các công thức (M1) và M2) sau:



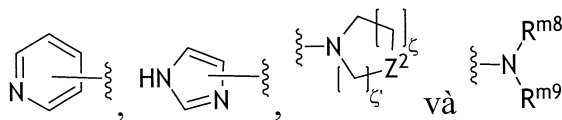
trong đó

mỗi $\text{R}^{\text{m}1}$, $\text{R}^{\text{m}2}$, $\text{R}^{\text{m}3}$ và $\text{R}^{\text{m}5}$ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm C1-C12-alkandyl và $-(\text{CH}_2)_\alpha - [\text{CH}(\text{R}^{\text{m}6}) - \text{CH}_2 - \text{O}]_\beta - (\text{CH}_2)_\chi -$ trong đó α là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; β là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; χ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $\text{R}^{\text{m}6}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi $\text{R}^{\text{m}4}$ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm alkandyl, arendyl và $-(\text{CH}_2)_\delta - [\text{CH}(\text{R}^{\text{m}7}) - \text{CH}_2 - \text{O}]_\epsilon - (\text{CH}_2)_\phi -$, trong đó δ là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; ϵ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; ϕ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $\text{R}^{\text{m}7}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl;

mỗi M^1 , M^3 và M^4 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm O và $\text{N}(\text{R}^{\text{m}10})$, trong đó mỗi $\text{R}^{\text{m}10}$ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; và

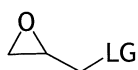
mỗi M^2 và M^5 độc lập được chọn từ nhóm bao gồm:



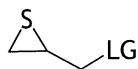
trong đó Z được chọn từ $-\text{CH}_2-$, O, S; ζ và ζ' là số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6, mỗi $\text{R}^{\text{m}8}$ và $\text{R}^{\text{m}9}$ độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_\psi-\text{OH}$, trong đó ψ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4

được cho phản ứng

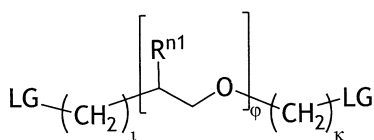
với một hoặc nhiều hợp chất trong số các hợp chất có công thức từ (B1) đến (B4) sau:



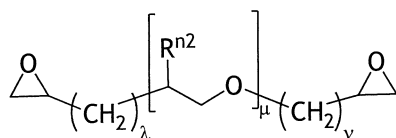
(B1),



(B2),



(B3) và



(B4)

trong đó

mỗi LG độc lập được chọn từ nhóm bao gồm triflat, nonaflat, alkylsulfonat, arylsulfonat và halogenua;

τ là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; ϕ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; κ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $\text{R}^{\text{n}1}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl; λ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; μ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; ν là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $\text{R}^{\text{n}2}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl và aralkyl.

10. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại chứa ít nhất một loại ion kim loại có thể khử được, khác biệt ở chỗ, dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại này chứa ít nhất một hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.

11. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại theo điểm 10, trong đó ít nhất một loại ion kim loại có thể khử được là ion đồng.

12. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại theo điểm 11, trong đó nồng độ của ít nhất một hợp chất theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8 trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại nằm trong khoảng từ 0,01 mg/L đến 1000 mg/L.

13. Phương pháp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một bề mặt của nền chứa các bước:

chuẩn bị nền,

cho bề mặt của nền này tiếp xúc với dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim kim loại theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 10 đến 12, và

tùy ý, cho một dòng điện chạy giữa nền này và ít nhất một anốt,

và nhờ đó lắng phủ kim loại hoặc hợp kim kim loại lên ít nhất một phần của bề mặt nền này.

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, nền IC, phần tử mang mạch, bộ phận kết nối, lát bán dẫn và nền thủy tinh.

