



(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)



1-0035687

(51)⁸ C08G 71/02; C25D 3/38

(13) B

(21) 1-2018-01298

(22) 19/08/2016

(86) PCT/EP2016/069683 19/08/2016

(87) WO 2017/036816 09/03/2017

(30) 15183118.7 31/08/2015 EP

(45) 25/05/2023 422

(43) 25/06/2018 363A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (DE)

Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, Germany

(72) BRUNNER, Heiko (DE); KOHLMANN, Lars (DE); WITCZAK, Agnieszka (DE);
MANN, Olivier (FR).

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

(54) POLYME IMIDAZOYL URE, HỢP CHẤT MONOME URE, DUNG DỊCH MẠ
KIM LOẠI HOẶC HỢP KIM VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ KIM LOẠI HOẶC
HỢP KIM LÊN NỀN

(57) Sáng chế đề cập đến polyme imidazoyl ure và mô tả việc sử dụng chúng trong dung dịch nước có tính axit dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim như mạ điện phân đồng hoặc các hợp kim của nó trong sản xuất bảng mạch in, nền IC, bán dẫn và các cơ cấu thủy tinh cho các ứng dụng điện tử. Dung dịch mạ theo sáng chế chứa ít nhất một nguồn ion kim loại và polyme imidazoyl ure. Dung dịch mạ này là đặc biệt hữu ích để điền đầy cấu trúc có rãnh và tạo ra cấu trúc đệm trụ.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập đến polyme imidazolyl ure và dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim chứa chất phụ gia là polyme này. Cụ thể, sáng chế đề cập đến polyme imidazolyl ure dùng làm chất phụ gia trong mạ điện phân đồng hoặc hợp kim của đồng. Dung dịch mạ này là thích hợp trong sản xuất bảng mạch in, nền IC và các chi tiết tương tự cũng như để kim loại hóa nền bán dẫn và thủy tinh.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Dung dịch nước có tính axit dùng để mạ điện phân đồng được dùng để sản xuất bảng mạch in và nền IC (integrated circuit - mạch tích hợp), trong đó cấu trúc nhỏ như rãnh, các lỗ thông (TH), vi lỗ tắc (blind micro via – BMV) và các đệm trụ cần được điền đầy hoặc được tạo ra bằng đồng. Các ứng dụng khác của mạ điện phân đồng là điền đầy cấu trúc có rãnh như các lỗ thông silic (TSV) và mạ nạm hoặc tạo lớp phân bố lại (RDL) và các đệm trụ trong và trên nền bán dẫn. Các ứng dụng tiếp theo khác mà đang ngày càng được đòi hỏi nhiều hơn là điền đầy các lỗ thông thủy tinh, tức là các lỗ và cấu trúc có rãnh liên quan trong nền thủy tinh bằng đồng hoặc hợp kim của đồng bằng cách mạ điện.

Thông thường, hỗn hợp của các chất phụ gia khác nhau được sử dụng trong dung dịch nước dùng để mạ. Ví dụ, dung dịch mạ điện phân đồng chứa nhiều chất phụ gia riêng lẻ bao gồm chất san phẳng, chất mang-chất ức chế và chất làm sáng tăng tốc. Tương tự, dung dịch mạ kẽm chứa các chất phụ gia để cải thiện, không kể những tính chất khác, các tính chất quang học của lớp mạ kẽm.

Đơn yêu cầu cấp patent EP 1 069 211 A2 bộc lộ dung dịch nước dùng để mạ đồng chứa nguồn ion đồng, axit, chất phụ gia là chất mang, chất phụ gia là chất làm sáng và chất phụ gia là chất san phẳng có thể là poly[bis(2-cloetyl)ether-alt-1,3-bis[3-(đimetylaminopropyl)]ure (CAS-No. 68555-36-2) chứa nguyên tử halogen liên kết hữu cơ (ví dụ liên kết cộng hóa trị C-Cl) ở ít nhất một đầu tận cùng.

US 2009/0205969 A1 mô tả các polyme liên kết ngang được tạo ra từ ure, N,N-đialkylaminoalkylamin và N,N-bis-(aminoalkyl)-alkylamin dùng làm chất phụ gia để mạ điện phân kim loại. Quy trình được bộc lộ trong tài liệu này đề cập đến việc mạ 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 được liên kết cầu nối qua alkylen chứa nitơ, tức là các amin bậc hai, bậc ba và các gốc 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 các polyme này được liên kết bởi các dẫn xuất amoni bậc bốn.

Ngoài ra, WO 2007/024606 cũng đề cập đến ure, thioure và guanidin các polyme dùng làm các chất phụ gia trong mỹ phẩm, trong đó các gốc ure riêng lẻ, thioure và guanidin được liên kết bởi các gốc amoni bậc bốn.

Các polyme ureyl đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này qua tài liệu EP 2 735 627 A1 để làm chất san phẳng trong mạ điện phân đồng. Các polyme như vậy có thể thu được từ phản ứng đa cộng bằng cách polyme hóa cộng các dẫn xuất aminourea và các hợp chất ái nhân. WO 2011/029781 mô tả các polyme này để mạ điện phân kẽm. Tài liệu này cũng mô tả các dẫn xuất bisure có công thức chung nhưng không mô tả một ví dụ cụ thể nào. Ngoài ra, các ví dụ đề cập đến cấu trúc nêu trên là các diamit (Các ví dụ 5 và 18 trong tài liệu này).

Tuy nhiên, các chất phụ gia như vậy khi được sử dụng trong dung dịch mạ đồng có tính axit là không thích hợp để đáp ứng yêu cầu hiện tại và tương lai về bảng mạch in tiên tiến, nền IC và kim loại hóa nền bán dẫn và thủy tinh. Tuy thuộc vào cách bố trí mạch, BMV trong bảng mạch in và nền IC cần được được điền đầy bằng đồng không chỉ về mặt hình dạng mà còn phải hoàn toàn. Ví dụ, các yêu cầu thông thường để điền đầy BMV là: thu được BMV được điền đầy hoàn toàn trong khi lắng phủ không quá 12 đến 18 μm đồng trên vùng nền của mặt phẳng liền kề và đồng thời tạo ra vết lõm trên bề mặt ngoài của BMV được điền đầy không quá 5 μm .

Trong quá trình kim loại hóa các tấm bán dẫn, việc điền đầy TSV phải đảm bảo được việc điền đầy hoàn mà không bị rỗ bằng đồng trong khi tạo ra không quá 1/5 đường kính đồng được mạ quá mức trên vùng mặt phẳng liền kề. Các yêu cầu tương tự cũng là cần thiết để điền đầy các lỗ thông thủy tinh bằng đồng.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

Do vậy, mục đích của sáng chế là tạo ra dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là dung dịch mạ để mạ điện phân đồng hoặc hợp kim của đồng, đáp ứng đầy đủ được 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 điện đầy TSV, mạ nạm, lắng phủ các lớp phân bố lại hoặc tạo đệm trụ và điện đầy các lỗ thông thủy tinh.

Các mục đích này đạt được bằng cách sử dụng polyme imidazolyl ure theo điểm 1 yêu cầu bảo hộ để làm chất phụ gia trong dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là trong dung dịch mạ để mạ điện phân đồng hoặc hợp kim của đồng.

Các mục đích này cũng đạt được bằng cách sử dụng polyme imidazolyl ure có hai nhóm chức theo điểm 1 yêu cầu bảo hộ làm cả chất san phẳng lẫn chất mang-chất ức chế trong dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim như dung dịch mạ để mạ điện phân đồng hoặc hợp kim của đồng.

Các mục đích này còn đạt được bằng dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế bao gồm nguồn ion kim loại khác biệt ở chỗ nó chứa ít nhất một polyme imidazolyl ure theo điểm 1.

Cấu trúc có rãnh như các rãnh, vi lỗ tắc (BMV), các lỗ thông silic (TSV) và các lỗ thông thủy tinh có thể được điện đầy bằng kim loại hoặc các hợp kim, tốt hơn là bằng đồng hoặc hợp kim của đồng được lắng phủ từ dung dịch nước dùng để mạ đồng theo sáng chế. Cấu trúc có rãnh được điện đầy là không rỉ và có vết lõm dễ chấp nhận, tức là bề mặt phẳng hoặc gần như phẳng. Hơn thế nữa, việc tạo ra cấu trúc trụ lõi có thể thực hiện được.

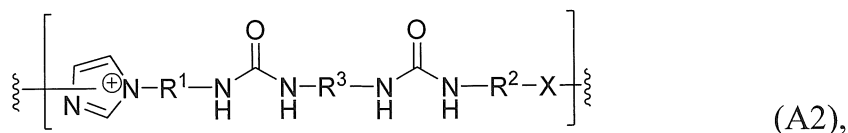
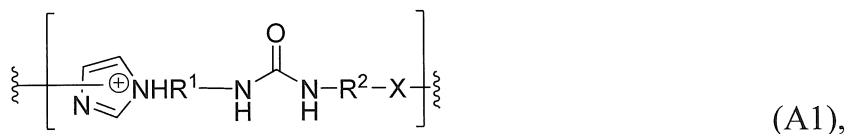
Dung dịch nước theo sáng chế dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là đồng hoặc hợp kim đồng cho phép điện đầy đồng đều cấu trúc có rãnh, cụ thể khi cấu trúc có rãnh có các tỷ lệ kích thước khác nhau được điện đầy trong một bước.

Mô tả chi tiết sáng chế

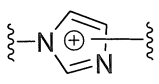
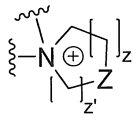
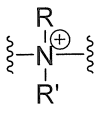
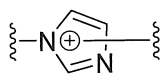
Polyme imidazolyl ure theo sáng chế bao gồm khối cấu trúc polyme có công thức (I)



trong đó A là đơn vị thu được từ hợp chất ure có các công thức (A1) và (A2) sau



trong đó

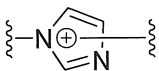
- X là gốc có hoá trị hai được chọn từ nhóm bao gồm ,  và  trong đó Z được chọn từ -CH₂-, O, S; z và z' là các số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6, tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 3; R và R' là các gốc có hoá trị một mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và -CH₂-CH₂-(OCH₂CH₂)_y-OH trong đó y là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4, tốt hơn là được chọn từ metyl, etyl, hydroxyetyl hoặc -CH₂CH₂(OCH₂CH₂)_y-OH, trong đó y là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4; X tốt hơn là  vì điều này tạo điều kiện thuận lợi việc tổng hợp chung các polyme imidazolyl ure theo sáng chế;

- R¹ và R² là các gốc có hoá trị hai mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm -(CH₂)_b- và -(CH₂)_c-[CH(R⁴)-CH₂-O]_d-(CH₂)_e-, trong đó b là số nguyên từ 2 đến 12, b tốt hơn là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 3; c là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; d là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100, d tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; e là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R⁴ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C₁-C₆-alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl, tốt nhất là R¹ và R² được chọn từ 1,2-etylen (-CH₂-CH₂-), 1,3-propylen (-CH₂-CH₂-CH₂-), -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂- và -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-;

- R^3 là gốc có hoá trị hai mà được chọn từ nhóm bao gồm alkylen, arylen và $-(CH_2)_f-[CH(R^5)-CH_2-O]_g-(CH_2)_h-$, trong đó f là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; g là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100, g tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; h là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^5 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl, tốt nhất là R^3 được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-etylen ($-CH_2-CH_2-$), 1,3-propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$;
- a là số nguyên và nằm trong khoảng từ 1 đến 40, tốt hơn nữa là nó nằm trong khoảng từ 3 đến 30, tốt nhất là nó nằm trong khoảng từ 5 đến 20; và
- D là gốc có hoá trị hai và được chọn từ nhóm bao gồm $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-CH_2-CH(SH)-CH_2-$, $-(CH_2)_i-[CH(R^6)-CH_2-O]_j-(CH_2)_k-$ và $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_l-[CH(R^7)-CH_2-O]_m-(CH_2)_n-CH(OH)-CH_2-$, tốt hơn là từ nhóm bao gồm $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-(CH_2)_i-[CH(R^6)-CH_2-O]_j-(CH_2)_k-$ và $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_l-[CH(R^7)-CH_2-O]_m-(CH_2)_n-CH(OH)-CH_2-$ trong đó i là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100, j tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^6 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là 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, m tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^7 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl;
- trong đó đơn vị riêng lẻ A có thể là giống nhau hoặc khác nhau,
- trong đó đơn vị riêng lẻ D có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Theo phương án được ưu tiên đặc biệt của sáng chế, D là $-(CH_2)_o-[CH(R^8)-CH_2-O]_p-(CH_2)_q-$ và tốt hơn nữa nếu o là 0 và p là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100 và q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

Tốt hơn là, polyme imidazolyl ure theo sáng chế bao gồm khối cấu trúc polyme có công thức (I) trong đó A được chọn là một hoặc nhiều đơn vị thu được từ công thức

(A1). Đặc biệt là, X được chọn là .

Theo một phương án ưu tiên của sáng chế R^1 , R^2 và R^3 không chứa các nguyên tử nitơ.

Các polyme imidazolyl ure có thể thu được bằng cách cho một hoặc nhiều các hợp chất ure monome có các công thức (A1') và/hoặc (A2') phản ứng với một hoặc nhiều monome B được chọn từ nhóm bao gồm (B1), (B2), (B3) và/hoặc (B4), trong đó (B1), (B2), (B3) là được ưu tiên, mỗi monome này có công thức sau:

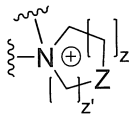
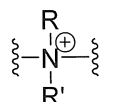


trong đó

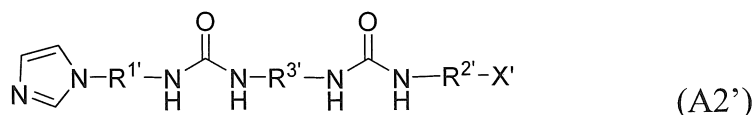
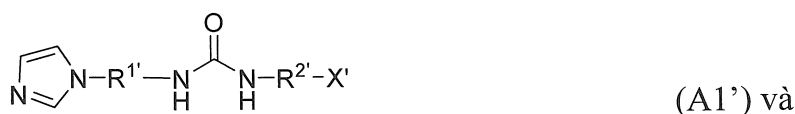
- G^1 và G^2 là các gốc có hoá trị hai có công thức $(CH_2)_r-[CH(R^{10})-CH_2-O]_s-(CH_2)_t-$, trong đó R là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; s là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100, s tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; t là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^{10} độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl;
- mỗi E là nhóm rời chuyển riêng biệt được chọn từ triflat, nonaflat, alkylsulfonat như metansulfonat, arylsulfonat như tosylat, phenylsulfonat, *p*-nitrobenzosulfonat, *p*-brombenzosulfonat và halogenua như clorua, bromua và iodua; và

- R^9 là gốc có hoá trị một được chọn từ nhóm bao gồm C_1 - C_8 -alkyl, C_1 - C_8 -alkenyl, aralkyl, aryl, R^9 tốt hơn là được chọn từ methyl, ethyl, propyl và alyl.

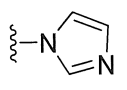
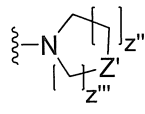
Liên kết giữa các hợp chất ure có công thức A có các công thức (A1) và/hoặc (A2) và các monome B1 đến B3 xảy ra thông qua một trong số các nguyên tử nitơ trong các gốc imidazolyl trong các hợp chất ure. Có thể các liên kết này xuất hiện thông qua nguyên tử nitơ bất kỳ có mặt trong các gốc imidazolyl. Tuy nhiên, các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng tính chọn lọc vị trí nhẹ đối với liên kết này thông qua nguyên tử nitơ được liên kết với R^1 và/hoặc R^2 (xem ví dụ điều chế 8). Nếu X trong (A1)

và/hoặc (A2) được chọn là  và , thì liên kết cũng có thể xuất hiện thông qua các nguyên tử nitơ có mặt trong các nhóm tạo các gốc amoni bậc bốn này (phụ thuộc, ví dụ vào các gốc R và R').

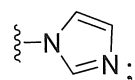
Đơn vị A có các công thức (A1) và (A2) thu được từ các hợp chất ure monome có các công thức (A1') và (A2') sau



mà được sử dụng để tổng hợp polyme imidazolyl ure theo sáng chế.

X' là gốc có hoá trị một được chọn từ nhóm bao gồm ,  và

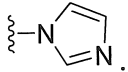
 R''' trong đó Z' được chọn từ $-CH_2-$, O, S; z'' và z''' là các số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6, tốt hơn là từ 1 đến 3, R'' và R''' là các gốc có hoá trị một mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và $-CH_2-CH_2-(OCH_2CH_2)_{y'}-OH$ trong đó y' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4, tốt hơn là methyl, ethyl, hydroxyethyl hoặc $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_{y'}-OH$, trong đó y' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4, để dễ cho việc tổng hợp, X' tốt hơn nếu là



$R^{1'}$ và $R^{2'}$ là các gốc có hoá trị hai mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm $-(CH_2)_{b'}$ -, trong đó b' là số nguyên từ 2 đến 12, tốt hơn là từ 2 đến 3, và $-(CH_2)_{c'}$ - $[CH(R^{4'})-CH_2-O]_{d'}$ -(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, d' tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; e' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $R^{4'}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl, tốt nhất là $R^{1'}$ và $R^{2'}$ được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-etylen ($-CH_2-CH_2-$), 1,3-propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$;

$R^{3'}$ là gốc có hoá trị hai mà được chọn từ nhóm bao gồm alkylen, arien và $-(CH_2)_{f'}$ - $[CH(R^{5'})-CH_2-O]_{g'}$ -(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, g' tốt hơn là nằm trong khoảng từ 1 đến 20; h' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi $R^{5'}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro, tốt hơn là nó được chọn từ C_1 - C_6 -alkyl, phenyl và hydro, tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro, metyl, etyl, propyl, thậm chí còn tốt hơn nữa là nó được chọn từ hydro và metyl, tốt nhất là $R^{3'}$ được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-etylen ($-CH_2-CH_2-$), 1,3-propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế và để dễ cho việc tổng hợp các hợp chất

như vậy, $R^{1'}$ và $R^{2'}$ được chọn là giống nhau và X' là .

Theo một phương án của sáng chế $R^{1'}$, $R^{2'}$ và $R^{3'}$ không chứa các nguyên tử nitơ vì điều này làm giảm mức độ tạo ra các sản phẩm phụ không mong muốn trong khi tổng hợp hợp chất monome ure có các công thức (A1') và (A2'). Các gốc nitơ được liên kết trong hoặc với một trong số các gốc nêu trên có thể cũng phản ứng với các sản phẩm phụ không mong muốn tạo ure mà sau đó phải được loại ra bằng các phương pháp tinh chế khó khăn. Hợp chất monome ure có các công thức (A1') và (A2') là các thành phần của polyme imidazolyl ure theo sáng chế tạo ra các hợp chất ure tương ứng có các công thức (A1) và (A2) trong bản mô tả này.

Hợp chất monome ure có các công thức (A1') và (A2') sau có thể là ví dụ điều chế sử dụng phương pháp tương tự đã được bộc lộ trong US 4,157,388, cột 3, các dòng 44 đến 66 và Ví dụ 1. Phương pháp chuyển hóa ure và amin bằng cách gia nhiệt hai thành phần này nhờ đó amoniac được giải phóng. Khi sử dụng ví dụ các thành phần có gốc

amino và gốc imidazolyl được liên kết cầu nối bởi $R^{1'}$ hoặc $R^{2'}$ khi các amin tương ứng và ure hoặc diure được liên kết cầu nối bởi $R^{3'}$ (như $NH_2-C(O)-NH-R^{3'}-NH-C(O)-NH_2$), thì phương pháp này có thể được dùng để tổng hợp các hợp chất ure monome theo sáng chế có các công thức (A1') và (A2') (xem ví dụ điều chế 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure).

Tốt hơn là, việc điều chế các polyme imidazolyl ure theo sáng chế có thể được tiến hành trong một hoặc nhiều dung môi protic và phân cực. Các dung môi thích hợp là nước, glycol và rượu hoặc hỗn hợp của chúng, nước là được ưu tiên. Tốt hơn là, phản ứng này được tiến hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 50 đến 100°C, tốt hơn nữa là ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 60 đến 90°C. Tốt hơn là, phản ứng được tiến hành đến khi các nguyên liệu ban đầu được tiêu thụ hoàn toàn hoặc theo cách khác và tốt hơn là trong thời gian từ 6 đến 160 giờ, tốt hơn nữa là trong thời gian từ 12 đến 140 giờ.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, tỷ lệ mol $\frac{n_A}{n_B}$ giữa lượng chất n_A của hợp chất ure có công thức A (tức là tổng lượng chất của tất cả các hợp chất ure có công thức A nếu nhiều hơn một chất được sử dụng) với lượng chất n_B của monome B (tức là tổng lượng chất của tất cả các monome B nếu nhiều hơn một chất được sử dụng) mà được sử dụng để điều chế polyme imidazolyl ure 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 là nằm trong khoảng từ 1,05:1 đến 1,25:1. Các tác giả sáng chế đã phát hiện ra rằng nếu tỷ lệ mol này là quá cao, lượng các polyme imidazolyl ure theo sáng chế cao hơn có thể là cần thiết để cho phép các lượng vết lõm là đủ thấp được tạo ra trong khi điền đầy đồng vào các vi lỗ tắc (xem các ví dụ ứng dụng từ 1 đến 7).

Các polyme imidazolyl ure theo sáng chế có thể được tinh chế, nếu cần, bằng các phương pháp bất kỳ đã biết đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này. Các phương pháp này bao gồm việc kết tủa (các sản phẩm hoặc các tạp chất không mong muốn), sắc ký, chưng cất, chiết, tuyển nổi hoặc phương pháp kết hợp của chúng. Phương pháp tinh chế được sử dụng phụ thuộc vào các tính chất vật lý của các hợp chất tương ứng có mặt trong hỗn hợp phản ứng và được chọn đối với mỗi trường hợp riêng lẻ. Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, công đoạn tinh chế bao gồm ít nhất một trong số các phương pháp được chọn từ nhóm bao gồm phương pháp chiết, phương pháp sắc ký và phương pháp kết tủa. Theo cách khác, các polyme imidazolyl ure theo sáng chế có thể được sử dụng mà không cần tinh chế thêm. Điều này được áp

dùng một cách phù hợp với các hợp chất ure monome có các công thức (A1') và (A2').

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

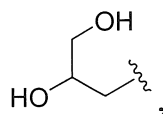
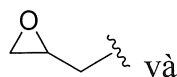
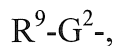
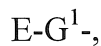
Nếu nhóm amino bậc ba (ở cuối mạch) bất kỳ có thể có mặt trong các polyme imidazoyl ure, thì chúng có thể được chuyển hóa thành nhóm bậc bốn tương ứng theo các tính chất mong muốn bằng cách sử dụng monohalogenua hữu cơ hoặc monopseudohalogenua hữu cơ như benzyl clorua, alkyl clorua, như 1-clohexan hoặc allyl clorua hoặc các bromua tương ứng của chúng và mesylat, hoặc bằng cách sử dụng axit vô cơ, như axit clohydric, axit bromhydric, axit hydroiodic hoặc axit sulfuric thích hợp.

Polyme imidazoyl ure theo sáng chế tốt hơn là chứa một hoặc hai nhóm ở cuối mạch của polyme (PTG1 và/ PTG2) mà sau đó liên kết với đơn vị thu được từ hợp chất ure có công thức A có công thức (A1) và/hoặc (A2) và/hoặc gốc D có hoá trị hai trong khối cấu trúc polyme có công thức (I).

Các polyme imidazoyl ure có các công thức từ (IIa) đến (IIc) sau:

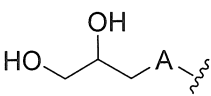
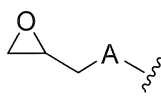


Nhóm ở cuối mạch của polyme thứ nhất (PTG1) liên kết với đơn vị thu được từ hợp chất ure có công thức A trong khối cấu trúc polyme có công thức (I) có thể được chọn từ nhóm bao gồm:



trong đó G^1 , G^2 , R^9 và E được chọn từ các nhóm nêu trên.

Nhóm ở cuối mạch của polyme thứ hai (PTG2) liên kết với gốc D có hoá trị hai trong khối cấu trúc polyme có công thức (I) có thể được chọn từ nhóm bao gồm nhóm hydroxyl (-OH), hợp chất ure có công thức A có công thức (A1) hoặc (A2), gốc E có

hoá trị một, C_1 - C_8 -alkyl, aralkyl, aryl,  và . E được chọn từ nhóm nêu trên.

Theo phương án được ưu tiên của sáng chế, polyme imidazoyl ure là polyme imidazoyl ure có công thức (IIb) và chứa nhóm ở cuối mạch của polyme thứ hai (PTG2) là hợp chất ure có công thức A có công thức (A1) hoặc (A2) và polyme imidazoyl ure không chứa nhóm ở cuối mạch của polyme thứ nhất do đó chỉ chứa các nhóm ở cuối mạch của polyme này là các hợp chất ure có công thức A.

Các polyme imidazoyl ure tốt nhất là có thể có công thức (III)



trong đó các nhóm ở cuối mạch của polyme are cả các hợp chất ure có các công thức (A1) hoặc (A2).

Tốt hơn là, các polyme imidazoyl ure có trọng lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 1000 đến 50000 Da, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 1500 đến 6000 Da, thậm chí còn tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 3000 đến 5500 Da. Mặc dù không bị giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, dễ thấy rằng các polyme imidazoyl ure theo

sáng chế có trọng lượng phân tử trung bình khối M_w bằng 3000 hoặc cao hơn dẫn đến việc mức độ tạo ra vết lõm nhỏ hơn khi sử dụng chúng làm các chất phụ gia để mạ điện phân đồng trong cấu trúc có rãnh (xem Các ứng dụng Ví dụ 1 và 3).

Tốt hơn là các polyme imidazolyl ure không chứa halogen liên kết hữu cơ bất kỳ, như gốc C-Cl cộng hóa trị.

Trong bản mô tả này và trong các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "alkyl" được dùng để chỉ gốc hydrocacbon có công thức hoá học chung C_wH_{2w+1} , w là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50. Các gốc alkyl theo sáng chế có thể là mạch thẳng và/hoặc mạch nhánh. Theo một phương án, các gốc alkyl là các gốc alkyl không bão hoà có các liên kết đôi hoặc ba giữa các nguyên tử cacbon liên kề tạo ra các gốc alkyl. Nếu các gốc alkyl là không bão hoà, công thức hoá học chung tương ứng được điều chỉnh một cách tương ứng. C_1 - C_8 -alkyl ví dụ bao gồm, không kể các gốc khác, metyl, etyl, *n*-propyl, *iso*-propyl, *n*-butyl, *iso*-butyl, *tert*-butyl, *n*-pentyl, *iso*-pentyl, *sec*-pentyl, *tert*-pentyl, *neo*-pentyl, hexyl, heptyl và octyl. Alkyl có thể được thế bằng cách thay nguyên tử H trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức, ví dụ hydroxy, halogenua như flo, clo, brom, iot, carbonyl, cacboxyl, este của axit cacboxylic và v.v..

Trong bản mô tả này và trong các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "alkylen" được dùng để chỉ gốc hydrocacbon có công thức hoá học chung C_vH_{2v} , v là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến khoảng 50. Các gốc alkylen theo sáng chế có thể là alkylen mạch thẳng và/hoặc mạch nhánh. Theo một phương án, gốc alkylen là không bão hoà bao gồm các liên kết đôi hoặc ba giữa các nguyên tử cacbon liên kề tạo ra các gốc alkyl. Nếu các gốc alkylen là không bão hoà, thì công thức hoá học chung tương ứng cần được điều chỉnh một cách tương ứng. Ví dụ, C_1 - C_4 -alkylen bao gồm, không kể các gốc khác, metan-1,1-diyl, etan-1,2-diyl (trong lĩnh vực kỹ thuật này và trong bản mô tả này, còn được gọi là etylen hoặc 1,2-etylen), etan-1,1-diyl, propan-1,3-diyl (trong lĩnh vực kỹ thuật này và trong bản mô tả này được gọi là propylen hoặc 1,3-propylen), 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. Alkylen có thể được thế bằng cách thay nguyên tử H trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức, ví dụ hydroxy, halogenua như flo, clo, brom, iot, carbonyl, cacboxyl, axit cacboxylic các este và v.v..

Trong bản mô tả này và trong các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "aryl" được dùng để chỉ gốc hydrocacbon thơm dạng mạch vòng, ví dụ phenyl hoặc naphtyl, trong đó nguyên tử cacbon trên vòng riêng lẻ có thể được thế bằng N, O và/hoặc S, ví dụ

benzothiazolyl. Hơn thế nữa, aryl có thể được thế bằng cách thay nguyên tử H trong mỗi trường hợp bằng nhóm chức, ví dụ hydroxy, halogenua như flo, clo, brom, iot, carbonyl, cacboxyl, axit cacboxylic các este và v.v.. Giống với alkyl và alkylen, arylen cũng là gốc hydrocacbon thơm dạng mạch vòng với các điều kiện tương tự như đã nêu đối với aryl.

Trong bản mô tả này và trong các điểm yêu cầu bảo hộ, thuật ngữ "aralkyl" được dùng để chỉ gốc hydrocacbon bao gồm các gốc alkyl và aryl như benzyl và toloyl.

Trong sáng chế, các thuật ngữ "polyme" được hiểu theo nghĩa rộng. Chúng bao gồm hợp chất bất kỳ được tạo ra bởi phản ứng của ít nhất một hợp chất monome ure có các công thức (A1') và/hoặc (A2') với nhất một monome B. Thuật ngữ "polyme" bao gồm các hợp chất thường được gọi là oligome. Trong một số công thức hoá học, vị trí gắn kết được thể hiện bằng đường lượn sóng ("~~~~") như đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế chứa ít nhất một nguồn ion kim loại, khác biệt ở chỗ, còn chứa ít nhất một polyme imidazolyl ure. Nếu chỉ một nguồn ion kim loại dễ khử có mặt trong dung dịch mạ theo sáng chế, thì chỉ một kim loại này sẽ được lắng phủ khi sử dụng dung dịch mạ kim loại này. Nếu hai hoặc nhiều nguồn ion kim loại dễ khử có mặt ở đó, thì hợp kim sẽ được lắng phủ. Tốt hơn là, ít nhất một nguồn ion kim loại là nguồn ion đồng. Tốt hơn nữa là, 99% khối lượng hoặc nhiều hơn các ion kim loại dễ khử là ion đồng.

Tốt hơn nữa là, dung dịch nước dùng để mạ đồng theo sáng chế bao gồm nguồn ion đồng và axit và khác biệt ở chỗ nó chứa ít nhất một polyme imidazolyl ure.

Nồng độ của ít nhất một polyme imidazolyl ure trong dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là dung dịch nước dùng để mạ đồng, có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,1 mg/L đến 1000 mg/L, hơn có lợi nếu nằm trong khoảng từ 0,5 mg/L đến 500 mg/L và có lợi nhất nếu nằm trong khoảng từ 1 mg/L đến 400 mg/L.

Dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế là dung dịch nước. Thuật ngữ "dung dịch nước" có nghĩa là môi trường lỏng đang có bán trên thị trường, là dung môi trong dung dịch, là nước. Các chất lỏng tiếp theo mà có thể trộn lẫn với nước, như các rượu và các chất lỏng hữu cơ phân cực khác có thể được bổ sung.

Dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế có thể được điều chế bằng cách hoà tan tất cả các thành phần trong môi trường dung dịch nước, tốt hơn là trong nước.

Dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim chứa nguồn ion kim loại có thể là muối kim loại tan trong nước bất kỳ. Dung dịch nước được ưu tiên dùng để mạ đồng chứa ít nhất một nguồn ion đồng, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulfat và đồng alkyl sulfonat như đồng metan sulfonat. Các nguồn ion đồng tiếp theo có thể là đồng oxit và đồng cacbonat. Nồng độ ion đồng trong dung dịch nước dùng để mạ đồng tốt hơn là nằm trong khoảng từ 10 g/L đến 70 g/L.

Dung dịch nước dùng để mạ đồng được ưu tiên còn chứa ít nhất một axit, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit floboric, axit phosphoric và axit metan sulfonic và tốt hơn là được bổ sung với nồng độ nằm trong khoảng từ 10 g/L đến 400 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 20 g/L đến 250 g/L.

Tốt hơn là, dung dịch nước dùng để mạ đồng được ưu tiên có giá trị độ pH ≤ 2 , tốt hơn nữa là ≤ 1 .

Tốt hơn là, dung dịch nước dùng để mạ đồng được ưu tiên còn chứa ít nhất một chất phụ gia là chất tăng tốc-chất làm sáng mà được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hữu cơ thiol, hữu cơ sulphua, hữu cơ disulphua và hữu cơ polysulphua. Các chất phụ gia là chất tăng tốc-chất làm sáng được ưu tiên được chọn từ nhóm bao gồm axit 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic, axit 3-mercaptopropan-1-sulfonic, axit etylendithiodipropylsulfonic, bis-(p-sulfophenyl)-disulphua, bis-(ω -sulfobutyl)-disulphua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulphua, bis-(ω -sulfopropyl)-disulphua, bis-(ω -sulfopropyl)-sulphua, metyl-(ω -sulfopropyl)-disulphua, metyl-(ω -sulfopropyl)-trisulphua, este S-(ω -sulfopropyl) của axit o-etyl-đithiocacbonic, axit thioglycolic, este o-etyl-bis-(ω -sulfopropyl) của axit thiophosphoric, axit 3-N,N-đimetylaminodithiocarbamoyl-1-propan sulfonic, 3,3'-thiobis(axit 1-propansulfonic), este tris-(ω -sulfopropyl) của axit thiophosphoric và các muối tương ứng của chúng. Nồng độ của tất cả các chất phụ gia là chất tăng tốc-chất làm sáng tùy ý có mặt trong dung dịch nước axit dùng để mạ đồng 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.

Ngoài ra, dung dịch nước dùng để mạ đồng được ưu tiên tùy ý chứa polyme imidazolyl ure, ít nhất một chất phụ gia là chất mang-chất ức chế nữa, tốt hơn là được chọn từ nhóm bao gồm rượu polyvinyl, carboxymetyl xenlulozơ, polyetylenglycol, poly-

propylenglycol, polyglycoleste của axit stearic, alkoxylat naphtol, polyglycoleste của axit oleic, stearylalcoholpolyglycolete, 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, the tùy ý chất phụ gia là chất mang-chất ức chế 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). Tốt hơn là, nồng độ của chất phụ gia là chất mang-chất ức chế tùy ý nêu trên nằm trong khoảng từ 0,005 g/L đến 20 g/L, tốt hơn nữa là nằm trong khoảng từ 0,01 g/L đến 5 g/L.

Tùy ý, ngoài polyme imidazolyl ure theo sáng chế, dung dịch nước dùng để mạ đồng the được ưu tiên chứa ít nhất một chất phụ gia là chất san phẳng tiếp theo được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hữu cơ chứa nitơ như polyetylenimin, alkoxylat polyetylenimin, alkoxylat lactam và các polyme của chúng, diethylentriamin và hexametylentetramin, các peptit mang polyetylenimin, các axit amin mang polyetylenimin, các peptit mang rượu polyvinyl axit amin mang rượu polyvinyl các peptit mang polyalkylenglycol, các axit amin mang polyalkylenglycol, pyrrol mang aminoalkylen và pyridin mang aminoalkylen, các thuốc nhuộm hữu cơ như thuốc nhuộm Janus xanh lá cây B, Bismarck nâu Y và axit Violet 7, các amin axit chứa lưu huỳnh như cystein, các muối phenazin và các dẫn xuất của chúng. Các polyme ureyl thích hợp là đã được bộc lộ trong EP 2735627 A1, các axit amin và các peptit mang polyalkylenglycol nêu trên đã được công bố trong tài liệu EP 2113587 B9 và EP 2537962 A1, các tài liệu này mô tả các pyrrol và pyridin mang aminoalkylen thích hợp. chất phụ gia là chất san phẳng tiếp theo được ưu tiên được chọn từ các hợp chất hữu cơ chứa nitơ. Chất phụ gia là chất san phẳng tùy ý nêu trên được bổ sung vào dung dịch nước dùng để mạ đồng với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mg/L đến 100 mg/L.

Dung dịch nước dùng để mạ đồng the được ưu tiên 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 với lượng nằm trong khoảng từ 30 mg/L đến 60 mg/L. Ví dụ, các nguồn thích hợp đối với ion halogenua là axit clohydric hoặc halogenua kiềm như natri clorua.

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

Theo một phương án của sáng chế, cặp oxy hóa khử, như các ion $\text{Fe}^{2+/3+}$ được bổ sung vào dung dịch nước dùng để mạ đồng the được ưu tiên. Cặp oxy hóa khử như vậy là đặc biệt hữu ích nếu mạ xung đảo ngược được sử dụng kết hợp với các anốt trơ để lắng phủ đồng. Ví dụ, các quy trình thích hợp để mạ đồng sử dụng cặp oxy hóa khử kết hợp với mạ xung đảo ngược và các anốt trơ đã được bộc lộ trong US 5,976,341 và US 6,099,711. Dung dịch nước dùng để mạ đồng the được ưu tiên là đặc biệt thích hợp cho mạ điện phân đồng.

Phương pháp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là đồng hoặc hợp kim đồng, lên nền bao gồm các bước theo trình tự sau:

- (i) tạo ra nền,
 - (ii) cho nền này tiếp xúc với dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế, và
 - (iii) cho một dòng điện chạy giữa nền và ít nhất một anốt,
- và nhờ đó lắng phủ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là đồng hoặc hợp kim đồng, lên ít nhất một phần của bề mặt nền.

Tốt hơn nữa là, đồng tinh khiết (tức là, theo sáng chế, hàm lượng đồng là 98% trọng lượng, thậm chí còn tốt hơn nữa nếu hàm lượng đồng là 99% trọng lượng) được lắng phủ.

Tốt hơn là, nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, nền IC, vật mang mạch, các thiết bị kết nối, các tấm nền bán dẫn và thủy tinh. Được ưu tiên là nền thuộc nhóm nêu trên có cấu trúc có rãnh như các rãnh, vi lỗ tắc, các lỗ thông silic và các lỗ thông thủy tinh. Kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là đồng hoặc hợp kim của đồng, sau đó được lắng phủ trong các cấu trúc có rãnh này.

Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim theo sáng chế được vận hành ở nhiệt độ nằm trong khoảng từ 10 đến 100°C trong thời gian bất kỳ đủ để lắng phủ đến độ dày lắng

phủ mong muốn. Tốt hơn là, dung dịch nước dùng để mạ đồng the được ưu tiên được vận hành theo 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 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.

Dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim dung dịch mạ theo sáng chế có thể được sử dụng để mạ DC và mạ xung đảo ngược. Cả anốt trơ lẫn anốt tan đều có thể được sử dụng khi lắng phủ kim loại hoặc hợp kim như đồng từ dung dịch mạ theo sáng chế.

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

Tốt hơn là khuấy dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim trong quá trình mạ, tức là lắng phủ kim loại hoặc hợp kim. Việc khuấy có thể là đạt được, ví dụ, bởi sự chuyển động cơ học của dung dịch nước dùng để mạ đồng theo sáng chế như lắc, khuấy hoặc liên tục bơm các chất lỏng hoặc bằng cách xử lý siêu âm, nhiệt độ cao hoặc cấp phí (như thanh lọc dung dịch mạ không dùng điện bằng không khí hoặc khí trơ như argon hoặc nitơ).

Quy trình theo sáng chế có thể còn bao gồm các bước làm sạch, (vi-) khắc ăn mòn, khử, rửa và/hoặc làm khô, tất cả các bước này đều đã biết trong lĩnh vực kỹ thuật này.

Ưu điểm của sáng chế là ở chỗ polyme imidazolyl ure theo sáng chế có thể được sử dụng trong dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim, tốt hơn là trong dung dịch mạ đồng, mà không có thêm chất san phẳng và/hoặc chất mang-chất ức chế là polyme imidazolyl ure theo sáng chế mà có hai nhóm chức và có tác dụng làm chất san phẳng và/hoặc chất mang-chất ức chế (việc sử dụng các ví dụ điều chế 6 và 7 trong các ví dụ ứng dụng từ 20 đến 27).

Ưu điểm khác của sáng chế là ở chỗ dung dịch nước dùng để mạ đồng cho phép điền đầy đồng đều cấu trúc có rãnh và các lớp lắng phủ không phải là các lỗ rỗng và các

vết lõm. Theo sáng chế, việc điền đầy đồng đều được dùng để chỉ cấu trúc có rãnh khác nhau có tỷ lệ kích thước khác nhau như các rãnh mà nói chung có tỷ lệ kích thước < 1 và các lỗ qua nói chung có tỷ lệ kích thước > 1 có thể được điền đầy trong một bước, dẫn đến sự phân bố lớp tương tự trong các cấu trúc có rãnh khác nhau này có các tỷ lệ kích thước khác nhau.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Sáng chế sẽ được minh họa thông qua các ví dụ thực hiện không làm giới hạn phạm vi của sáng chế sau.

Phổ $^1\text{H-NMR}$ được ghi lại ở tần số 250 MHz với độ lệch phổ 4300 Hz, bề rộng quét 9542 Hz ở nhiệt độ 25°C (Varian, NMR System 250). Trừ khi có quy định cụ thể, dung môi được sử dụng là $\text{d}^6\text{-DMSO}$.

Trọng lượng phân tử trung bình khối M_w của các polyme imidazolyl ure được xác định bằng sắc ký thẩm gel (GPC) bằng cách sử dụng thiết bị GPC từ WGE-Dr. Được trang bị thiết bị phân tích trọng lượng phân tử BI-MwA từ Brookhaven, cột TSK Oligo +3000, và các tiêu chuẩn Pullulan và PEG với $M_w = 400 - 22000 \text{ g/mol}$. Dung môi được sử dụng là nước Millipore với 0,5% axit axetic và 0,1 M Na_2SO_4 . Chữ viết tắt “Conc.” được dùng ở đây là cho nồng độ.

Điều chế 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure (Tổng hợp monome theo sáng chế)

Bình đáy tròn dung tích 500mL được nạp 44,1 g (727mmol) ure và 186 g (1454mmol) 3-(1H-Imidazol-1-yl)propan-1-amin (CAS-No. 5036-48-6). Hỗn hợp phản ứng này được gia nhiệt đến 150°C trong thời gian 20 phút. Khi phản ứng, nhiệt độ khoảng 145°C , sự tạo thành amoniac nhẹ nhàng được quan sát. Hỗn hợp phản ứng này được giữ ở nhiệt độ 150°C qua đêm. Sau khi hoàn thành phản ứng, amoniac còn lại bất kỳ được loại ra dưới áp suất giảm (10 mba) ở nhiệt độ 50°C . 200 g (hiệu suất 99,5%) chất lỏng nhớt màu nâu nhạt trong suốt thu được.

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 250 MHz): δ 7,82 (s; 2H); 7,17 (s; 2H); 6,88 (s; 2H); 5,97 (s; 2H); 3,94 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$; 4 H); 2,96 (dd; $^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$; $^4J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$; 4H); 1,79 (t; $^3J_{\text{HH}} = 7,5 \text{ Hz}$; 4H)

Ví dụ điều chế 1

Trong thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu, 14,41 g (52,1mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 30 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 5,65 g (39,1mmol) điclodietylete (CAS-No. 111-44-4) được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 30h ở nhiệt độ 80°C. 50 g dung dịch màu cam trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 2840$ Da).

Ví dụ điều chế 2

Trong thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu. 13,57g (49,1mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 30 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 6,50 g (45,0mmol) điclodietylete được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 30h ở nhiệt độ 80°C. 50g dung dịch màu cam trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 4879$ Da).

Ví dụ điều chế 3

Trong thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu 12,34 g (44,7mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 30 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 7,81 g (40,9mmol) 1,2-Bis(2-cloetoxy)etan được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 30 h ở nhiệt độ 80°C. 50 g dung dịch màu cam trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 3437$ Da).

Ví dụ điều chế 4

Trong thiết bị phản ứng thủy tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu 10,29 g (37,2mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 25,11 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 6,65 g (27,9mmol) 1-clo-2-(2-(2-(2-cloetoxy)etoxy)etoxy)etan (CAS-No. 638-56-2) được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 51 h ở nhiệt độ 80°C. 41,85g dung dịch màu cam trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 3447$ Da).

Ví dụ điều chế 5

Trong thiết bị phản ứng thuỷ tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu 11,32 g (41,0mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 30 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 8,94 g (37,5mmol) 1-clo-2-(2-(2-(2-cloetoxy)etoxy)etoxy)etan được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 51 h ở nhiệt độ 80°C. 41,85 g dung dịch màu cam trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 4316$ Da).

Ví dụ điều chế 6

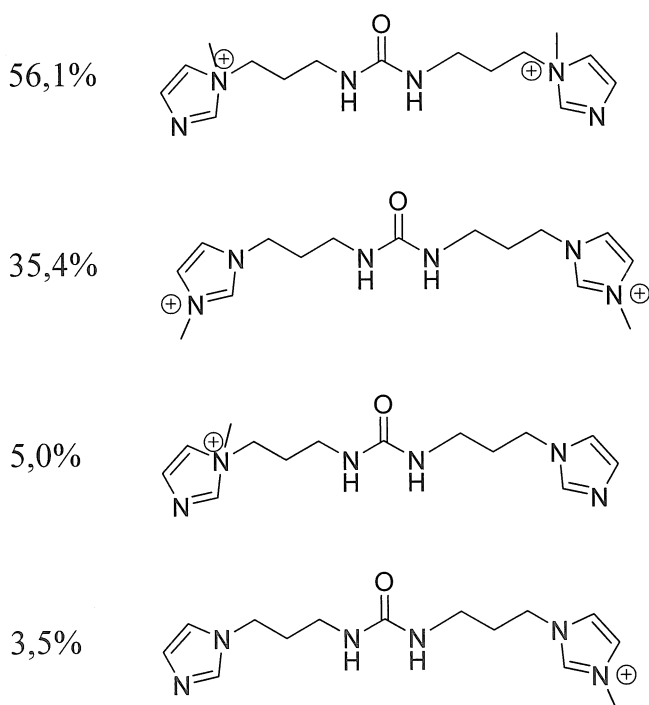
Trong thiết bị phản ứng thuỷ tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu. 13,37 g (48,4mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 45 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 16,64 g (36,3mmol) Ethan-1,2-diyl-bis(oxy)bis(ethan-2,1-diyl)bis(4-metylbenzensulfonat) được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 18,5 h ở nhiệt độ 80°C. 75g dung dịch màu vàng trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 3400$ Da).

Ví dụ điều chế 7

Trong thiết bị phản ứng thuỷ tinh dung tích 100mL được trang bị thiết bị ngưng tụ hồi lưu 19,77 g (71,5mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 45 mL nước và được gia nhiệt đến 80°C. Sau đó, 10,33 g (71,5mmol) điclodietylete được bổ sung từng giọt vào trong thời gian 5 phút và hỗn hợp phản ứng này được khuấy thêm 74,5 h ở nhiệt độ 80°C. 75g dung dịch màu vàng trong suốt chứa polyme imidazolyl ure (40% trọng lượng trong nước) thu được ($M_w = 3900$ Da).

Ví dụ điều chế 8: Độ chọn lọc vị trí ái nhân đối với 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure

Trong thiết bị phản ứng thuỷ tinh dung tích 100mL 5 g (18,1mmol) 1,3-Bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propyl)-ure được hòa tan trong 40,76 mL nước và được gia nhiệt đến 50°C. Sau đó, 5,19 g (36,2mmol) metyliodua được bổ sung từng giọt vào dung dịch này và hỗn hợp phản ứng này được khuấy trong thời gian 22 h. Hỗn hợp sản phẩm chứa 4 hợp chất thu được, trong đó từng hợp chất được phân tích bằng NMR bằng cách sử dụng các số nguyên và độ chuyển dịch hoá học của từng hợp chất:



Phản ứng này được dùng làm phản ứng mô hình để đánh giá độ chọn lọc vị trí trong quá trình polyme hóa. Phát hiện thấy độ chọn lọc của việc bổ sung các nhóm alkyl vào nhóm alkin mang các nguyên tử nitơ là nhỏ.

Lắng phủ đồng vào BMV:

Các dung dịch điện phân chứa polyme imidazolyl ure được điều chế theo các ví dụ điều chế từ 1 đến 5 được sử dụng làm chất phụ gia để lắng phủ đồng vào cấu trúc có rãnh và sau đó thực hiện phương pháp thử nghiệm sau.

Việc điền đầy BMV đủ bằng đồng có nghĩa là các lớp lắng phủ đồng không có hoặc hầu như không có vết lõm. Việc điền đầy BMV không đủ được đặc trưng bởi cấu trúc lõm của lớp lắng phủ đồng, tức là bởi vết lõm. Do đó, bề mặt đồng của BMV được điền đầy đủ càng đều càng tốt. Các lỗ rỗng trong lỗ được điền đầy bằng đồng cũng là điều không mong muốn. Ngày nay, các quy trình công nghiệp yêu cầu các vết lõm có kích thước nhỏ hơn hoặc bằng 5µm.

Mặt cắt ngang của cấu trúc có rãnh được điền đầy bằng đồng được nghiên cứu bằng kính hiển vi quang học sau khi lắng phủ lớp bảo vệ niken lên lớp lắng phủ đồng và áp dụng các phương pháp mài và đánh bóng thông thường.

Các trị số đối với “vết lõm” được ghi lại bằng cảm biến màu (Nanofocus µ-scan with cảm biến CRT5).

Các phương pháp trong các ví dụ ứng dụng 1 đến 7

Thiết bị: Buồng Gornall với thể tích 1,8L, khuấy bằng bơm, không có phun không khí, anốt đồng tan.

Dung dịch gốc để mạ điện đồng chứa 50 g/L ion Cu^{2+} (được bổ sung dưới dạng đồng sulfat), 50 g/L axit sulfuric, 45 mg/L ion Cl^- , 300 mg/L polyetylenglycol làm chất phụ gia là chất mang-chất ức chế và 1,4 mL/L dung dịch chứa chất phụ gia là chất làm sáng là lưu huỳnh-hữu cơ chuẩn (chất làm sáng Cupracid®, sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) được sử dụng. Các polyme imidazolyl ure được bổ sung vào dung dịch gốc nêu trên.

Mật độ dòng 1,2 A/dm² được áp dụng cho tất cả các ví dụ ứng dụng. Độ dày trung bình của đồng được mạ trên bề mặt của nền là 15 μm . Thời gian mạ là 57 phút. Các tấm thử nghiệm được sạch, được vi khắc ăn mòn và được rửa trước khi mạ đồng bằng điện.

Các tấm thử nghiệm được sử dụng trong tất cả các ví dụ ứng dụng có BMV (độ dày x đường kính: 70 x 40 μm và 100 x 40 μm). Kích thước của các tấm thử nghiệm là 7,5 x 10 cm. Các kết quả được tóm tắt trong bảng dưới đây.

Bảng 1: Các ví dụ ứng dụng (Điền đầy dung tích BMV)

#	Các polyme imidazolyl ure	Nồng độ polyme Imidazolyl ure [mg/L]	Nồng độ chất làm sáng [mL/L]	Vết lõm [μm] trong BMV 70x40 μm	Vết lõm [μm] trong BMV 100x40 μm
1	Ví dụ điều chế 1	10	2,0	< 5 μm	8 μm
2	Ví dụ điều chế 1	50	1,4	< 5 μm	< 5 μm
3	Ví dụ điều chế 2	10	2,0	< 5 μm	< 5 μm
4	Ví dụ điều chế 3	10	2,0	< 5 μm	< 5 μm
5	Ví dụ điều chế 4	10	2,0	< 5 μm	10 μm
6	Ví dụ điều chế 4	30	2,0	< 5 μm	< 5 μm

7	Ví dụ điều chế 5	10	2,0	< 5 μm	< 5 μm
---	------------------	----	-----	-------------------	-------------------

Vi lỗ tắc (BMV) có kích thước 70 x 40 μm và 100 x 40 μm được điền đầy bằng đồng sử dụng dung dịch mạ chứa các polyme imidazolyl ure theo sáng chế. Các vết lõm này có BMV với kích thước 70 x 40 μm , tất cả đều đủ thấp để thỏa mãn các yêu cầu công nghiệp ngày nay, *tức là* chúng đều dưới 5 μm . Các vết lõm này có BMV với kích thước 100 x 40 μm hầu như là đủ thấp nhưng trong trường hợp các polyme imidazolyl ure theo các ví dụ điều chế 1 và 4 thì nồng độ cao hơn của các chất phụ gia là cần thiết để cho phép các vết lõm 5 μm hoặc nhỏ hơn được tạo ra. Mặc dù không bị giới hạn bởi lý thuyết bất kỳ, nhưng điều này có thể xảy ra là do tỷ lệ mol giữa monome A và B cao hơn 1,33.

Các ví dụ ứng dụng 8 đến 19

Dung dịch gốc để mạ điện đồng trong các ví dụ ứng dụng 1 đến 7 được sử dụng và các polyme imidazolyl ure được bổ sung vào với các nồng độ thay đổi (xem

Bảng 2). Phương pháp đã được mô tả trên đây được sử dụng và BMV được điền đầy bằng đồng. Các kết quả được tóm tắt trong bảng dưới đây.

Bảng 2: Các ví dụ ứng dụng (Điền đầy dung tích BMV)

#	Các polyme imidazolyl ure	Nồng độ polyme imidazolyl ure [mg/L]	Nồng độ chất làm sáng [mL/L]	Vết lõm [μm] trong BMV 70x40 μm	Vết lõm [μm] trong BMV 100x40 μm
8	Ví dụ điều chế 2	1	1,4	< 5 μm	15 - 20 μm
9	Ví dụ điều chế 2	3	1,4	< 5 μm	< 5 μm
10	Ví dụ điều chế 2	5	1,4	< 5 μm	< 5 μm
11	Ví dụ điều chế 2	10	1,4	< 5 μm	< 5 μm
12	Ví dụ điều chế 2	30	1,4	< 5 μm	< 5 μm
13	Ví dụ điều chế 2	50	1,4	< 5 μm	< 5 μm

14	Ví dụ điều chế 3	1	1,4	10-15 μm	15 - 20 μm
15	Ví dụ điều chế 3	3	1,6	< 5 μm	< 5 μm
16	Ví dụ điều chế 3	5	1,8	< 5 μm	< 5 μm
17	Ví dụ điều chế 3	10	2,0	< 5 μm	< 5 μm
18	Ví dụ điều chế 3	30	2,2	< 5 μm	< 5 μm
19	Ví dụ điều chế 3	50	2,4	< 5 μm	< 5 μm

Các giá trị được quan sát đối với các vết lõm trong cả hai BMV 70 x 40 μm và 100 x 40 μm đều đáp ứng các yêu cầu công nghiệp với ngoại trừ rất nhỏ, *tức là* chúng đều dưới 5 μm . Các polyme imidazolyl ure theo sáng chế trong ví dụ điều chế 2 để làm chất phụ gia trong dung dịch mạ cho phép vết lõm nhỏ hơn 5 μm được tạo ra khi điền đầy BMV 70 x 40 μm với nồng độ từ 1 mg/L. Các BMV lớn hơn cần polyme nêu trên với nồng độ là 3 mg/L để làm chất phụ gia. Nồng độ cũng cần thiết trong trường hợp các polyme imidazolyl ure theo sáng chế trong ví dụ điều chế 3 để làm chất phụ gia đối với cả hai BMV được thử nghiệm để điền đầy đồng mà không có các vết lõm lớn. Sự khác biệt về tính năng của hai polyme - mặc dù vẫn không hiểu hoàn toàn – có thể liên quan đến sự khác biệt về trọng lượng phân tử trung bình M_w .

Các phương pháp trong các ví dụ ứng dụng 20 đến 27 (không có chất mang-chất ức chế)

Dung dịch gốc để mạ điện đồng chứa 50 g/L ion Cu^{2+} (được bổ sung dưới dạng đồng sulfat), 50 g/L axit sulfuric, 45 mg/L ion Cl^- và dung dịch chứa chất phụ gia là chất làm sáng hữu cơ với các lượng khác nhau (Chất làm sáng Cupracid®, sản phẩm của Atotech Deutschland GmbH) như được nêu trong Bảng 3 được sử dụng. Các polyme imidazolyl ure được bổ sung vào dung dịch gốc này.

Dung dịch mạ điện đồng được sử dụng để điền đầy BMV bằng đồng như được mô tả trong các ví dụ ứng dụng 1 đến 7. Các kết quả được tóm tắt trong bảng dưới đây.

Bảng 3: Các ví dụ ứng dụng (Điền đầy dung tích BMV)

#	Các polyme imidazolyl ure	Nồng độ polyme imidazolyl ure [mg/L]	Nồng độ chất làm sáng [mL/L]	Vết lõm [μm] trong BMV 70x40 μm	Vết lõm [μm] trong BMV 100x40 μm
20	Ví dụ điều chế 7	5	1,8	5 μm	11 μm
21	Ví dụ điều chế 7	30	2,2	0 μm	4 μm
22	Ví dụ điều chế 7	50	2,4	0 μm	3 μm
23	Ví dụ điều chế 8	50	1,4	< 5 μm	-
24	Ví dụ điều chế 8	100	1,6	< 5 μm	-
25	Ví dụ điều chế 8	200	1,8	< 5 μm	-
26	Ví dụ điều chế 8	300	2,0	< 5 μm	-
27	Ví dụ điều chế 8	400	2,2	< 5 μm	-

Các giá trị được quan sát đối với các vết lõm trong cả hai BMV 70 x 40 μm và 100 x 40 μm đều đáp ứng các yêu cầu công nghiệp, *tức là* chúng đều dưới 5 μm . Trong một số trường hợp, không một vết lõm nào được tạo ra ở tất cả và thu được lớp lắng phủ đồng được tạo ra đều. Do không một chất mang-chất ức chế bổ sung nào được bổ sung, nên cần nồng độ của các polyme imidazolyl ure theo sáng chế cao hơn. Nồng độ 30 mg/L polyme imidazolyl ure theo sáng chế trong ví dụ điều chế 6 là đủ để các vết lõm đủ nhỏ của lớp lắng phủ đồng để thỏa mãn các yêu cầu công nghiệp ngày nay và không cần phải bổ sung một chất mang-chất ức chế hoặc chất san phẳng nào. Do không cần bổ sung chất mang-chất ức chế, nên tổng nồng độ của các chất phụ gia trong dung dịch mạ có thể được giảm, dẫn đến việc tiết kiệm về chi phí và mức tiêu thụ hóa chất nhỏ hơn đem lại lợi ích về môi trường.

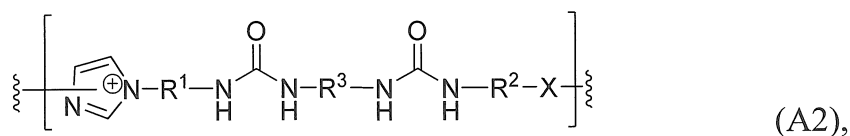
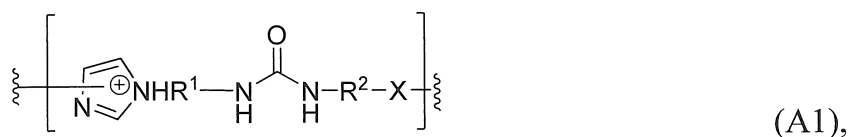
Các phương án khác của sáng chế sẽ là dễ hiểu đối với các chuyên gia trong lĩnh vực kỹ thuật này qua phần mô tả nêu trên hoặc thực tế sáng chế được bộc lộ trong bản mô tả này. Dự định rằng phần mô tả và các ví dụ thực hiện sáng chế chỉ dùng để minh họa, phạm vi đúng của sáng chế được xác định trong các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

YÊU CẦU BẢO HỘ

1. Polyme imidazolyl ure bao gồm khối cấu trúc polyme có công thức (I)

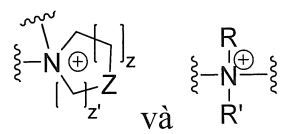


trong đó A là đơn vị có các công thức (A1) và (A2) sau



trong đó

X là gốc có hoá trị hai được chọn từ nhóm bao gồm các gốc imidazolium ring ,



trong đó Z được chọn từ $-\text{CH}_2-$, O, S; z và z' là các số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6, R và R' là các gốc có hoá trị một mà mỗi gốc này 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;

R^1 và R^2 là các gốc có hoá trị hai mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm $-(\text{CH}_2)_b-$ và $-(\text{CH}_2)_c-[\text{CH}(\text{R}^4)-\text{CH}_2-\text{O}]_d-(\text{CH}_2)_e-$, trong đó b là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 12; 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^4 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro;

R^3 là gốc có hoá trị hai mà được chọn từ nhóm bao gồm alkylen, arylen và $-(CH_2)_f-[CH(R^5)-CH_2-O]_g-(CH_2)_h-$, 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^5 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro;

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

D là gốc có hoá trị hai và được chọn từ nhóm bao gồm

$-CH_2-CH(OH)-CH_2-$, $-CH_2-CH(SH)-CH_2-$, $-(CH_2)_i-[CH(R^6)-CH_2-O]_j-(CH_2)_k-$ và $-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_l-[CH(R^7)-CH_2-O]_m-(CH_2)_n-CH(OH)-CH_2-$,

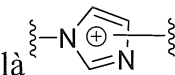
trong đó i là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; j là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; k là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^6 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro; l là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; m là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; n là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R^7 độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro;

trong đó đơn vị riêng lẻ A có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và

trong đó đơn vị riêng lẻ D có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

2. Polyme imidazoyl ure theo điểm 1, trong đó R^1 và R^2 được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-etylen ($-CH_2-CH_2-$), 1,3-propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và R^3 được chọn từ nhóm bao gồm 1,2-etylen ($-CH_2-CH_2-$), 1,3-propylen ($-CH_2-CH_2-CH_2-$), $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

3. Polyme imidazoyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó X

là  và D được chọn từ $-CH_2-CH(OH)-CH_2-$,

$-(CH_2)_i-[CH(R^6)-CH_2-O]_j-(CH_2)_k-$ và

$-CH_2-CH(OH)-(CH_2)_l-[CH(R^7)-CH_2-O]_m-(CH_2)_n-CH(OH)-CH_2-$.

4. Polyme imidazoyl ure theo điểm 3, trong đó D là $(\text{CH}_2)_o\text{-}[\text{CH}(\text{R}^8)\text{-CH}_2\text{-O}]_p\text{-(CH}_2)_q\text{-}$, o là 0 và p là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100 và q là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3.

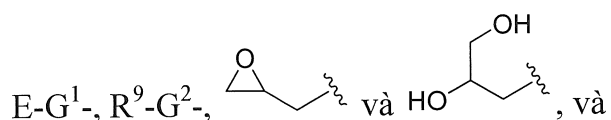
5. Polyme imidazoyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó R^1 , R^2 và R^3 không chứa các nguyên tử nitơ.

6. Polyme imidazoyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó A được chọn là một hoặc nhiều đơn vị thu được từ công thức (A1).

7. Polyme imidazoyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các polyme imidazoyl ure có các công thức từ (IIa) đến (IIc) sau:

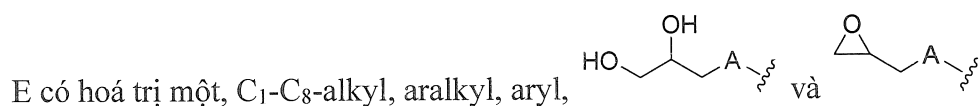


trong đó polyme imidazoyl ure chứa một hoặc hai nhóm ở cuối mạch của polyme (PTG1 và/hoặc PTG2) mà được liên kết với đơn vị thu được từ hợp chất ure có công thức A có công thức (A1) và/hoặc (A2) và/hoặc gốc D có hoá trị hai trong khối cấu trúc polyme có công thức (I) và trong đó nhóm ở cuối mạch của polyme thứ nhất (PTG1) liên kết với đơn vị thu được từ hợp chất ure có công thức A trong khối cấu trúc polyme có công thức (I) được chọn từ nhóm bao gồm



nhóm ở cuối mạch của polyme thứ hai (PTG2) liên kết với gốc D có hoá trị hai trong khối cấu trúc polyme có công thức (I) được chọn từ nhóm bao gồm nhóm

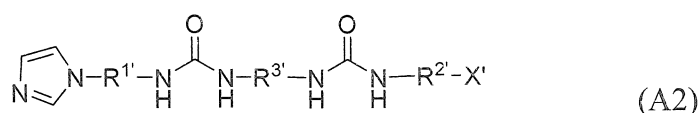
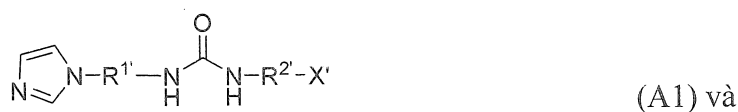
hydroxyl (-OH), hợp chất ure có công thức A có công thức (A1) hoặc (A2), gốc



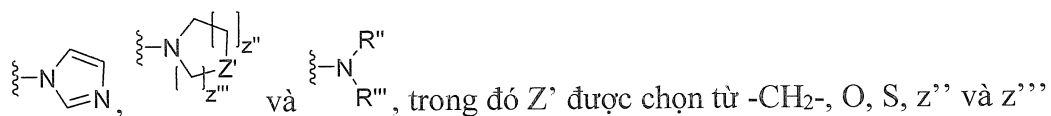
trong đó G¹ và G² là các gốc có hoá trị hai có công thức (CH₂)_r-[CH(R¹⁰)-CH₂-O]_s-(CH₂)_t, trong đó R là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3; s là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100; t là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3; mỗi R¹⁰ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro; E được chọn từ triflat, nonaflat, alkylsulfonat, arylsulfonat và halogenua; và R⁹ là gốc có hoá trị một được chọn từ nhóm bao gồm C₁-C₈-alkyl, C₁-C₈-alkenyl, aralkyl và aryl.

8. Polyme imidazolyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó các polyme imidazolyl ure có trọng lượng phân tử trung bình khối M_w nằm trong khoảng từ 1000 đến 50000 Da.

9. Hợp chất monome ure có các công thức (A1') và (A2') sau



trong đó X' là gốc có hoá trị một được chọn từ nhóm bao gồm các gốc



là các số nguyên độc lập nằm trong khoảng từ 1 đến 6; R'' và R''' là các gốc có hoá trị một mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm hydro, alkyl, aryl, aralkyl và -CH₂-CH₂-(OCH₂CH₂)_y-OH trong đó y' là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 4;

$R^{1'}$ và $R^{2'}$ là các gốc có hoá trị hai mà mỗi gốc này độc lập được chọn từ nhóm bao gồm $-(CH_2)_{b'}$ -, trong đó b' là số nguyên nằm trong khoảng từ 2 đến 12, và $-(CH_2)_{c'}-[CH(R^{4'})-CH_2-O]_{d'}-(CH_2)_{e'}$ -, 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 $R^{3'}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro;

$R^{3'}$ là gốc có hoá trị hai mà được chọn từ nhóm bao gồm alkylen, arylen và $-(CH_2)_f-[CH(R^{5'})-CH_2-O]_g-(CH_2)_h$ -, 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 $R^{5'}$ độc lập với nhau được chọn từ nhóm bao gồm alkyl, aryl và hydro.

10. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim chứa ít nhất một nguồn ion kim loại, khác biệt ở chỗ, dung dịch này chứa ít nhất một polyme imidazolyl ure theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 8.

11. Dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim theo điểm 10, trong đó nguồn ion kim loại là nguồn ion đồng.

12. Dung dịch nước dùng để mạ kim loại hoặc hợp kim theo điểm 10 hoặc 11, trong đó nồng độ của ít nhất một polyme imidazolyl ure trong dung dịch mạ kim loại hoặc hợp kim này nằm trong khoảng từ 0,1 mg/L đến 1000 mg/L.

13. Phương pháp lắng phủ kim loại hoặc hợp kim lên nền bao gồm các bước, theo trình tự:

(i) tạo ra nền,

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

(iii) cho một dòng điện chạy giữa nền và ít nhất một anốt,

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

14. Phương pháp theo điểm 13, trong đó nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, nền IC, vật mang mạch, các thiết bị kết nối, các tấm nền bán dẫn và thuỷ tinh.

15. Phương pháp theo điểm 14, trong đó nền có cấu trúc có rãnh như các rãnh, vi lỗ tắc, lỗ thông silic và lỗ thông thuỷ tinh.