



(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)



1-0051129

(51)^{2022.01} C25D 3/38; C25D 7/00

(13) B

(21) 1-2023-00241

(22) 29/06/2021

(86) PCT/EP2021/067788 29/06/2021

(87) WO2022/002899 06/01/2022

(30) 20182963.7 29/06/2020 EP

(45) 25/09/2025 450

(43) 25/04/2023 421A

(73) ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH & CO. KG (DE)

Erasmusstraße 20, 10553 Berlin, Germany

(72) BRUNNER, Heiko (DE); HEYDE, Sandra (DE); HAACK, Peter (DE); LLAVONA-SERRANO, Angela (ES).

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

(54) DUNG DỊCH NƯỚC CÓ TÍNH AXIT ĐỂ MẠ ĐIỆN ĐỒNG VÀ PHƯƠNG PHÁP LẮNG PHỦ ĐỒNG LÊN TẤM NỀN

(21) 1-2023-00241

(57) Sáng chế đề cập tới dung dịch mạ có tính axit trong nước để mạ điện đồng và các hợp kim đồng trong sản xuất bảng mạch in, tấm nền IC, thiết bị bán dẫn và thủy tinh dùng trong các ứng dụng điện tử. Dung dịch mạ theo sáng chế bao gồm các ion đồng, ít nhất một axit và polyme ureylen. Dung dịch mạ này đặc biệt hữu ích trong việc lấp đầy các cấu trúc lỗm bằng đồng và tạo ra các mẫu trụ. Sáng chế cũng đề cập tới phương pháp lắng phủ đồng lên tấm nền bằng cách dùng dung dịch mạ nêu trên.

Lĩnh vực kỹ thuật được đề cập

Sáng chế đề cập tới dung dịch mạ để mạ điện đồng hoặc các hợp kim đồng. Dung dịch mạ này là thích hợp để dùng trong sản xuất bảng mạch in, tấm nền IC và tương tự cũng như để phủ kim loại cho các tấm nền bán dẫn và thủy tinh.

Tình trạng kỹ thuật của sáng chế

Các dung dịch mạ có tính axit trong nước để điện phân lớp phủ đồng được sử dụng để sản xuất bảng mạch in và tấm nền IC nơi các cấu trúc rất nhỏ như các rãnh, lỗ thông (through hole, TH), lỗ cụt (blind micro vias, BMV) và mẫu trụ cần phải được lấp đầy hoặc bồi đắp bằng đồng. Một ứng dụng khác của phương pháp điện phân lớp phủ đồng như vậy là để lấp đầy các cấu trúc lõm như các lỗ thông qua silicon (through silicon vias, TSV) và mạ damascene kép (dual damascene plating) hoặc tạo thành các lớp phân phối (redistribution layer, RDL) và các mẫu trụ trong và trên các tấm nền bán dẫn. Một ứng dụng khác nữa đang trở nên cấp thiết hơn là lấp đầy các lỗ thông thủy tinh, tức là các lỗ trống và các cấu trúc lõm có liên quan trong tấm nền thủy tinh bằng đồng hoặc các hợp kim đồng bằng cách mạ điện.

Đơn yêu cầu cấp bằng sáng chế EP 1069211A2 bộc lộ dung dịch nước mạ đồng có tính axit bao gồm nguồn các ion đồng, axit, phụ gia chất mang, chất phụ gia làm sáng và chất phụ gia san đều mà có thể là poly[bis(2-cloetyl)ete-*alt*-1,3-bis[3-(đimetylamin)propyl]ure (số CAS 68555-36-2) chứa nguyên tử halogenua liên kết hữu cơ (ví dụ, liên kết C-Cl cộng hóa trị) trên ít nhất một đầu cuối (xem Ví dụ điều chế so sánh 1).

Các dung dịch mạ kẽm chứa lượng lớn polyme ureylen đã được bộc lộ trong WO2011/029781A1 và US 2009/205969A1.

EP 2518187A1 bộc lộ dung dịch mạ đồng chứa chất san bằng gốc ruteni. Chất phụ gia san bằng như vậy trong các dung dịch mạ đồng có tính axit không thích hợp để đáp ứng các yêu cầu hiện tại và tương lai để sản xuất bảng mạch in, tấm nền IC tiên tiến và phủ kim loại cho các tấm nền bán dẫn và thủy tinh. Tùy thuộc vào thiết kế bố trí bản mạch, các BMV trong bảng mạch in và tấm nền IC cần phải được lấp đầy bằng đồng đồng một cách đầy đủ và phù hợp. Ví dụ, các yêu cầu điển hình đối với việc lấp đầy BMV là: thu được BMV được lấp đầy hoàn toàn trong khi lắng phủ không quá từ 10 đến 15 μm đồng lên khu vực tấm nền phẳng lân cận và đồng thời tạo ra vết lõm trên bề mặt ngoài của BMV đã được lấp đầy với độ sâu không quá từ 0 đến 10 μm .

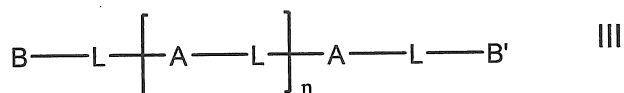
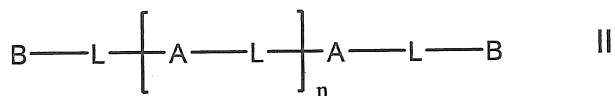
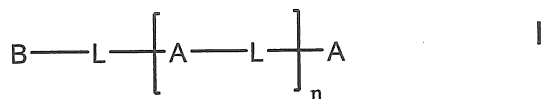
Trong quá trình phủ kim loại cho lát bán dẫn, TSV phải được lấp đầy đồng một cách hoàn toàn và không bị rỗ trong khi tạo ra không quá 1/5 đường kính lỗ của đồng mạ dư trên khu vực phẳng lân cận. Các yêu cầu tương tự cũng được đặt ra đối với việc lấp đầy các lỗ thông thủy tinh bằng đồng.

Mục đích của sáng chế

Do đó, một mục đích của sáng chế là tìm ra dung dịch nước mạ đồng có tính axit để điện phân lớp phủ đồng hoặc các hợp kim đồng đáp ứng được các yêu cầu của các ứng dụng nêu trên, đặc biệt là trong lĩnh vực sản xuất bảng mạch in và/hoặc tấm nền IC, và cụ thể hơn là để dùng trong phương pháp phủ kim loại cho các tấm nền bán dẫn như lấp đầy TSV, mạ damascene kép, lắng phủ các lớp phân phối hoặc tạo mẫu trụ và/hoặc lấp đầy các lỗ thông thủy tinh.

Bản chất kỹ thuật của sáng chế

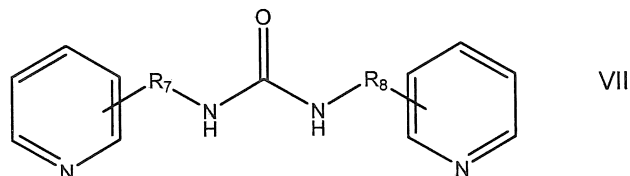
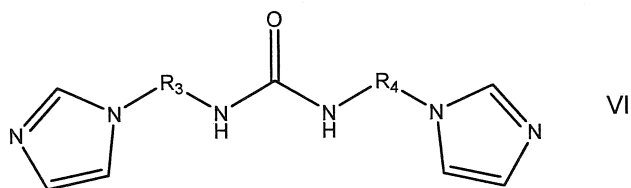
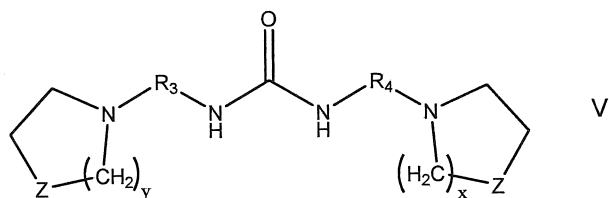
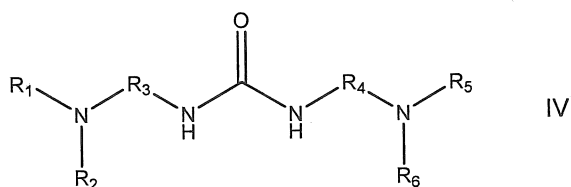
Nhằm mục đích nêu trên, sáng chế đề xuất dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng bao gồm nguồn các ion đồng, axit và ít nhất một polyme ureylen được chọn từ các polyme có Công thức (I), (II) và/hoặc (III)



trong đó

n là số nguyên, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 40, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10, và

A là đơn vị dẫn xuất từ hợp chất diamino có Công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) sau đây:



trong đó

R_1 , R_2 , R_5 , R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc hydrocarbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử

cacbon, tốt hơn nếu là metyl, etyl, hydroxyetyl hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-$ OH, trong đó a là số nguyên từ 0 đến 4, tốt hơn nếu từ 1 đến 4, và

R_3, R_4 độc lập được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 2 đến 12, tốt hơn nếu là nhóm etylen hoặc propylen, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, tốt hơn nếu là nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ hoặc $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$,

Z có thể giống nhau hoặc khác nhau và là O hoặc S, tốt hơn nếu Z là giống nhau, tốt nhất nếu Z là O,

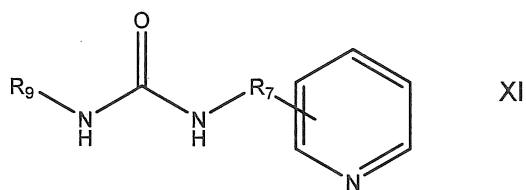
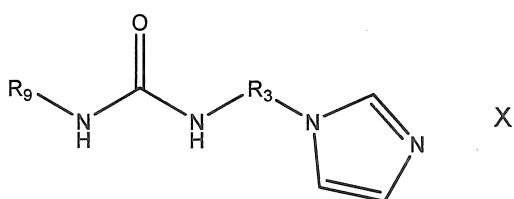
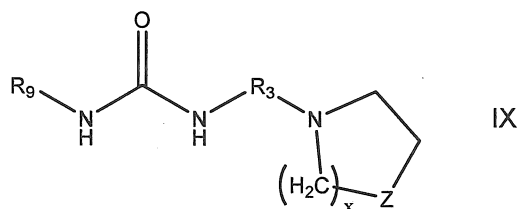
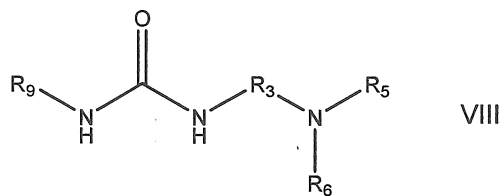
x và y là số nguyên, có thể giống nhau hoặc khác nhau, và tốt hơn nếu là số nguyên được chọn từ 1, 2 và 3, tốt hơn nữa nếu cả hai x và y bằng 2,

R_7 và R_8 độc lập được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 1 đến 12, tốt hơn nếu là nhóm metylen, etylen hoặc propylen, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, tốt hơn nếu là nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$ hoặc $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$,

R_7, R_8 trong công thức VII có thể liên kết với gốc pyridyl đã nêu ở vị trí *meta*- hoặc *para*-, so với nguyên tử nitơ trên vòng pyridin,

các đơn vị A đơn có thể là giống nhau hoặc khác nhau,

trong đó B và B' là đơn vị dẫn xuất từ hợp chất có Công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) sau đây:



trong đó

R_5 , R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc hydrocacbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, tốt hơn nếu là methyl, etyl, hydroxyetyl hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{-OH}$ trong đó a là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_3 được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 2 đến 12, tốt hơn nếu là nhóm etylen hoặc propylen, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_m\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, tốt hơn nếu là nhóm $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ hoặc $-(\text{CH}_2)_2\text{-O(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$,

Z là O hoặc S, tốt hơn nếu Z là O,

x là số nguyên, tốt hơn nếu là số nguyên được chọn từ 1, 2 và 3, tốt hơn nữa nếu x bằng 2,

R_7 được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 1 đến 12, tốt hơn nếu là nhóm metylen, etylen hoặc propylen, hoặc nhóm

$-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O]}_m\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, tốt hơn nếu là nhóm $-(\text{CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$ hoặc $-(\text{CH}_2)_2\text{-O(CH}_2)_2\text{-O-(CH}_2)_2\text{-}$, trong đó R_7 trong công thức XI có thể liên kết với gốc pyridyl đã nêu ở vị trí *meta*- hoặc *para*-, so với nguyên tử nitơ trên vòng pyridin,

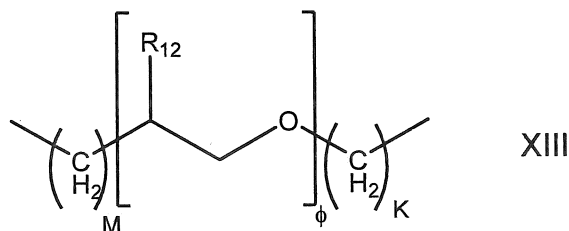
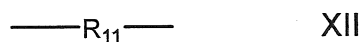
R_9 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, gốc hydrocacbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn nếu là alkyl, tốt hơn nữa nếu là metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, hydroxyetyl, $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{-OR}_{10}$, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a\text{-(OCH}_2\text{CHCH}_3)_b\text{-OR}_{10}$, trong đó a là số nguyên từ 0 đến 10 và b là số nguyên từ 0 đến 10 và R_{10} được chọn từ nhóm gồm gốc hydrocacbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, tốt hơn nếu là metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, hydroxyetyl,

hoặc trong đó R_9 và/hoặc R_{10} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc aryl hoặc alkaryl, có thể được thế hoặc không được thế, tốt hơn nếu là phenyl hoặc benzyl được thế hoặc không được thế, và có thể chứa một hoặc nhiều dị nguyên tử, tốt hơn nếu là N, S hoặc O,

trong đó các đơn vị B đơn có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và

trong đó B và B' là khác nhau,

trong đó L là đơn vị có hóa trị hai, được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



trong đó

R_{11} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm alkylen $-(\text{CH}_2)_c\text{-}$, trong đó c là số nguyên từ 2 đến 10, tốt hơn nếu từ 2 đến 6, và xylenyl,

mỗi R_{12} độc lập từ với nhau được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, alkyl, aryl, alkaryl,

M là số nguyên nằm trong khoảng từ 0 đến 3, ϕ là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 100, và K là số nguyên nằm trong khoảng từ 1 đến 3, trong đó đơn vị L đơn có thể là giống nhau hoặc khác nhau.

Các cấu trúc lỗm như các rãnh, lỗ cụt (BMV), các lỗ thông qua silicon (TSV) và các lỗ thông thủy tinh có thể được lấp đầy bằng đồng lắng phủ từ dung dịch nước mạ đồng có tính axit theo sáng chế. Tốt hơn nếu đồng lấp đầy các cấu trúc lỗm không bị rỉ, hoặc ít nhất là ít bị rỉ, và có vết lỗm có thể chấp nhận được, tức là có bề mặt phẳng hoặc hầu như phẳng. Ngoài ra, có thể tạo thành các mẫu trụ.

Với các polyme ureylen theo sáng chế này, sẽ thu được các sản phẩm phản ứng đồng đều và, về nguyên tắc, nhóm kỵ nước (ví dụ nhóm hexyl hoặc nhóm thiom) cũng có thể được đưa vào ở cả hai đầu polyme hoặc oligome. Điều này mang lại nhiều lợi ích cho lớp mạ đồng, như được thể hiện trong phần Ví dụ, đặc biệt là khả năng lấp đầy BMV tốt hơn.

Mô tả chi tiết các phương án thực hiện sáng chế

Trong phần mô tả dưới đây, “polyme ureylen” cũng được gọi là “polyme”.

Polyme theo Công thức (I) có đơn vị B ở một đầu của chuỗi polyme, polyme theo Công thức (II) có đơn vị B ở cả hai đầu của chuỗi polyme và polyme theo Công thức (III) có đơn vị B ở một đầu và đơn vị B' ở đầu kia của chuỗi polyme, trong đó B và B' được chọn từ hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI), và trong đó B và B' là khác nhau.

Do cả hai B và B' là đơn vị dẫn xuất từ hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI), nên polyme có B' ở cả hai đầu tương đương với polyme có B ở cả hai đầu, tức là polyme theo Công thức (II).

Nếu một hoặc nhiều gốc trong số R_1 , R_2 , R_5 hoặc R_6 là gốc hydrocarbon được thế, thì tốt hơn nếu nó được thế bằng C_1 – C_6 alkyl (mạch thẳng hoặc mạch

nhánh, tốt hơn nếu là $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$), aryl (tốt hơn nếu là phenyl) hoặc aralkyl (tốt hơn nếu là benzyl).

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_1 , R_2 , R_5 và R_6 trong công thức (IV) độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm metyl, etyl, hydroxyetyl, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên từ 1 đến 4.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_5 và R_6 trong công thức (VIII) độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm metyl, etyl, hydroxyetyl, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên từ 1 đến 4.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_3 và R_4 trong các công thức (IV), (V), và/hoặc (VI) độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm etylen, propylen, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, và $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_3 trong các công thức (VIII), (IX), và/hoặc (X) được chọn từ nhóm chỉ bao gồm etylen, propylen, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, và $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_7 và R_8 trong công thức (VII) độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm metylen, nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, hoặc nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

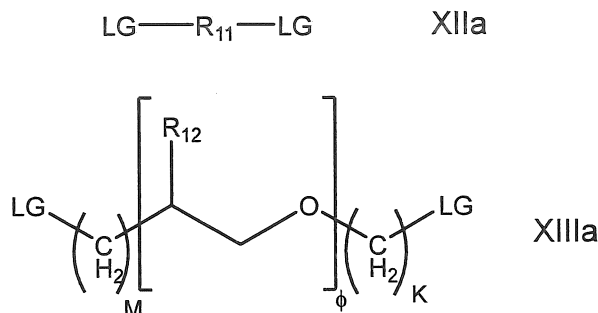
Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_7 trong công thức (XI) được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm metylen, nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, hoặc nhóm $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$.

Theo một phương án thực hiện được ưu tiên, R_9 và/hoặc R_{10} trong các công thức (VIII), (IX), (X) và/hoặc (XI) độc lập được chọn từ metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, trong đó R_9 và/hoặc R_{10} có thể là mạch thẳng hoặc, nếu có thể, là mạch nhánh, hydroxyetyl, phenyl, hoặc benzyl.

Thuật ngữ “polyme” cần được hiểu với nghĩa rộng trong sáng chế. Nó bao gồm các hợp chất bất kỳ có các công thức (I), (II) hoặc (III), trong đó $n = 1$.

Thuật ngữ “polyme” không bao gồm, đặc biệt, các hợp chất mà thường được gọi là oligome, ví dụ các hợp chất có các công thức (I), (II) hoặc (III) trong đó n bằng từ 1 đến 5.

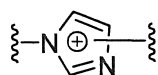
Polyme ureylen có các công thức (I), (II) và (III) có thể được điều chế bằng cách cho một hoặc nhiều hợp chất diamino có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) phản ứng với một hoặc nhiều hợp chất có Công thức (XIIa) hoặc (XIIIa) sau đây:



trong đó LG trong công thức XIIa hoặc trong công thức XIIIa có thể giống nhau hoặc khác nhau, và là nhóm rời chuyển có thể được thay thế, bằng phản ứng thế, bằng nguyên tử N của hợp chất có các công thức (IV), (V), (VI) hoặc (VII), hoặc bằng nguyên tử N của hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI). Trong phản ứng thế như vậy, polyme có các công thức (I), (II), và/hoặc (III) được tạo ra.

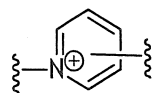
Trong polyme này, mối liên kết giữa đơn vị A và L, hoặc B và L (hoặc B' và L) được thực hiện qua các nhóm amoni bậc bốn, mà được tạo ra bằng liên kết của gốc L có hóa trị hai với các nhóm amino bậc ba của hợp chất có các công thức (IV), (V), (VIII) hoặc (IX),

hoặc qua các gốc imidazolyl,



mà được tạo ra bằng liên kết của gốc L có hóa trị hai với các nhóm amino bậc ba của hợp chất có các công thức (VI) hoặc (X),

hoặc qua các gốc pyridyl



mà được tạo ra bằng liên kết của gốc L có hóa trị hai với nitơ trên vòng pyridin của hợp chất có các công thức (VII) hoặc (XI).

Các polyme này là polyme ureylen mang điện tích dương và các ion trái dấu là LG^- .

Tốt hơn nếu, LG được chọn từ halogen hoặc halogen giả (pseudohalogen), tốt hơn nếu được chọn từ mesylat, triflat, nonaflat, alkylsulfonat, như metansulfonat, arylsulfonat, tosylat, hoặc halogenua, tốt hơn nếu được chọn từ Cl hoặc Br.

Polyme thu được có thể được điều chỉnh chủ yếu bằng các thông số sau đây:

- i) tỷ lệ mol ($n_A : n_L$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A), tiền chất của (các) đơn vị A trong polyme này, và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (n_L), tiền chất của (các) đơn vị L trong polyme này,
- ii) tỷ lệ mol ($n_A : n_B$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A), tiền chất của (các) đơn vị A trong polyme này, và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) (n_B), tiền chất của (các) đơn vị (cuối) B hoặc B' trong polyme này,
- iii) khi chọn ít nhất hai trong số (các) hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI): tỷ lệ mol ($n_B : n_{B'}$) giữa hợp chất thứ nhất có công thức (IV), (V), (VI) hoặc (VII) (n_B) và hợp chất thứ hai có công thức (IV), (V), (VI) hoặc (VII) ($n_{B'}$), trong đó hợp chất thứ hai khác với hợp chất thứ nhất.

Thông số i) ảnh hưởng đến, ví dụ, chiều dài mạch (trung bình) và khối lượng mol (trung bình) của polyme, hoặc cấu trúc của polyme trung gian như được thể hiện dưới đây.

Thông số ii) ảnh hưởng đến, ví dụ, tỷ lệ giữa polyme (I) và polyme (II). Tỷ lệ $n_B : n_A$ càng cao, thì càng nhiều polyme (II) được tạo ra.

Thông số iii) ảnh hưởng đến, ví dụ, tỷ lệ giữa polyme (II) và polyme (III). Lượng $n_{B'}$ bằng lượng n_B sẽ thúc đẩy sự tạo thành polyme (III).

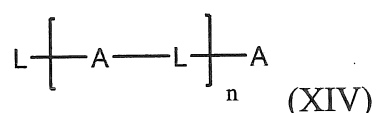
Trong các phương pháp sản xuất polyme theo sáng chế, tốt hơn nếu tỷ lệ mol ($n_A : n_L$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A) và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (n_L) nằm trong khoảng từ 1:2 đến 1:1.

Trong các phương pháp sản xuất polyme theo sáng chế, tốt hơn nếu tỷ lệ mol ($n_A : n_B$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A) và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) (n_B) nằm trong khoảng từ 1:1 đến 3:1.

Tốt hơn nếu các tỷ lệ mol này được sử dụng trong các phương pháp không tuần tự, khi ví dụ (các) hợp chất có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (tiền chất của đơn vị A) và (các) hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) (tiền chất của đơn vị B, B') được bổ sung vào hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (hoặc được bổ sung ngược lại, như được thể hiện trong phần Ví dụ).

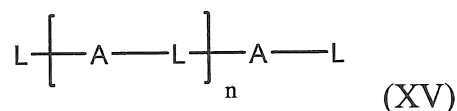
Các cách điều chế polyme (I), (II) và (III) này không bị hạn chế. Ví dụ, có thể sử dụng các phương pháp tuần tự, trong đó trong bước thứ nhất polyme trung gian bao gồm đơn vị A và L được tạo ra và trong bước thứ hai polyme trung gian như vậy được cho phản ứng với B, hoặc với B và B'.

Các polyme ureylen có công thức (I) có thể được điều chế bằng cách cho một hoặc nhiều hợp chất diamino có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (lượng mol n_A) phản ứng với một hoặc nhiều hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (lượng mol n_L) trong đó tỷ lệ mol ($n_A : n_L$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A) và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (n_L) bằng 1:1 Sản phẩm polyme trung gian thu được có Công thức (XIV), trong đó n là số nguyên, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 40, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10.



Các polyme ureylen có Công thức (VIX) được cho phản ứng tiếp với hợp chất có Công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) để thu được polyme ureylen có Công thức (I).

Các polyme ureylen có Công thức (II) có thể được điều chế bằng cách cho một hoặc nhiều hợp chất điamino có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (lượng mol n_A) phản ứng với một hoặc nhiều hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (lượng mol n_L) trong đó tỷ lệ mol ($n_A : n_L$) giữa tổng lượng mol (các) hợp chất được dùng có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) (n_A) và tổng lượng mol (các) hợp chất có các công thức (XIIa) và/hoặc (XIIIa) (n_L) bằng ít nhất 1:1,1, tốt hơn nữa nếu bằng ít nhất 1:1,3, và tốt nhất nếu bằng ít nhất 1:1,5. Sản phẩm polyme trung gian thu được có Công thức (XV), trong đó n là số nguyên, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 40, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10.



Sản phẩm polyme ureylen trung gian có Công thức (XV) được cho phản ứng tiếp với một hợp chất có Công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) để thu được polyme ureylen có Công thức (II), hoặc với hai hợp chất khác nhau có Công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) để thu được polyme ureylen có Công thức (III).

Tốt hơn nếu polyme ureylen có các công thức (I), (II) và (III) có khối lượng phân tử trung bình M_w nằm trong khoảng từ 1.000 đến 20.000 Da, tốt hơn nữa nếu từ 2.000 đến 15.000 Da.

Tốt hơn nếu phản ứng tạo thành polyme ureylen có thể được thực hiện trong nước hoặc dung dịch nước-rượu hoặc các chất không chứa dung môi, tốt hơn nếu ở các nhiệt độ từ 20 đến 100°C.

Tốt hơn nếu polyme ureylen có các công thức (I), (II) và (III) không chứa halogen liên kết hữu cơ bất kỳ, như gốc cộng hóa trị C-Cl.

Tốt hơn nếu nồng độ của ít nhất một polyme ureylen có các Công thức (I), (II) và/hoặc (III) trong dung dịch nước mạ đồng có tính axit nằm trong khoảng từ

0,001 mg/l đến 200 mg/l, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,005 mg/l đến 100 mg/l và tốt nhất nếu từ 0,01 mg/l đến 50 mg/l.

Thuật ngữ có tính axit có nghĩa là giá trị độ pH thấp hơn 7. Tốt hơn nếu dung dịch nước mạ đồng có tính axit giá trị độ pH ≤ 2 , tốt hơn nữa nếu ≤ 1 .

Dung dịch nước mạ đồng có tính axit này còn chứa ít nhất một nguồn ion đồng mà tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm đồng sulfat và đồng alkyl sulfonat như đồng metan sulfonat. Tốt hơn nếu nồng độ ion đồng trong dung dịch nước mạ đồng có tính axit nằm trong khoảng từ 4 g/l đến 90 g/l.

Dung dịch nước mạ đồng có tính axit này còn chứa ít nhất một nguồn axit mà tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm axit sulfuric, axit flo boric, axit phosphoric và axit metan sulfonic và tốt hơn nếu được bổ sung với nồng độ nếu nằm trong khoảng từ 10 g/l đến 400 g/l, tốt hơn nữa nếu từ 20 g/l đến 300 g/l.

Tốt hơn nếu dung dịch nước mạ đồng có tính axit này còn chứa ít nhất một chất phụ gia tăng tốc-làm sáng được chọn từ nhóm chỉ bao gồm các hợp chất thiol-, sulfua-, disulfua- và polysulfua- hữu cơ. Tốt hơn nếu chất phụ gia tăng tốc-làm sáng này được chọn từ nhóm bao gồm 3-(benzthiazolyl-2-thio)-propylsulfonic-axit, 3-mercaptopropan-1-sulfonic-axit, etylendithiodipropylsulfonic-axit, bis-(p-sulfophenyl)-disulfua, bis-(ω -sulfobutyl)-disulfua, bis-(ω -sulfohydroxypropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-disulfua, bis-(ω -sulfopropyl)-sulfua, methyl-(ω -sulfo-
propyl)-disulfua, methyl-(ω -sulfopropyl)-trisulfua, O-etyl-dithiocacbonic-axit-S-(ω -sulfopropyl)-este, thioglycol-axit, thiophosphoric-axit-O-etyl-bis-(ω -sulfopropyl)-este, thiophosphoric-axit-tris-(ω -sulfopropyl)-este và các muối tương ứng của chúng. Tốt hơn nếu nồng độ của tất cả chất phụ gia tăng tốc-làm sáng tùy ý có mặt trong dung dịch nước mạ đồng có tính axit nằm trong khoảng từ 0,01 mg/l đến 100 mg/l, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,05 mg/l đến 10 mg/l.

Dung dịch nước mạ đồng có tính axit tùy ý còn chứa ít nhất một chất phụ gia ức chế-chất mang mà tốt hơn nếu được chọn từ nhóm bao gồm polyvinylalcohol, carboxymetylxenluloza, polyetylenglycol, polypropylenglycol, axit stearic polyglycoleste, naphtol alkoxyl hóa, axit oleic polyglycoleste, stearylalcoholpolyglycoleste, nonylphenolpolyglycoleste, octanolpolyalkylen-

glycolete, 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 nếu chất phụ gia ức chế-chất mang tùy ý này 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 nếu nồng độ của chất phụ gia ức chế-chất mang tùy ý này nằm trong khoảng từ 0,005 g/l đến 20 g/l, tốt hơn nữa nếu nằm trong khoảng từ 0,01 g/l đến 5 g/l.

Tùy ý, ngoài polyme ureylen có các Công thức (I), (II) hoặc (III), dung dịch nước mạ đồng có tính axit còn chứa ít nhất một chất phụ gia san đều được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất hữu cơ chứa nitơ như polyetylenimin, polyetylenimin alkoxyl hóa, lactam alkoxyl hóa và polyme của chúng, dietylentiain và hexametylentetramin, các thuốc nhuộm hữu cơ như Janus Green B, Bismarck Brown Y và Acid Violet 7, các axit amin chứa lưu huỳnh như xystein, các muối phenazinium và các dẫn xuất của chúng. Tốt hơn nếu chất phụ gia san đều này được chọn từ các hợp chất hữu cơ chứa nitơ. Chất phụ gia san đều tùy ý này được bổ sung vào dung dịch nước mạ đồng có tính axit với lượng nằm trong khoảng từ 0,1 mg/l đến 100 mg/l.

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

Các ion halogenua tùy ý này có thể được cung cấp toàn bộ hoặc một phần bởi polyme ureylen có các Công thức (I), (II) hoặc (III) khi các in trái dấu là các ion halogenua.

Theo một khía cạnh khác, sáng chế đề xuất phương pháp lắng phủ đồng lên tấm nền bao gồm các bước theo trình tự sau:

a. chuẩn bị tấm nền, và

b. cho tấm nền tiếp xúc với dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng như đã mô tả trên đây,

c. cho dòng điện chạy qua giữa tấm nền và ít nhất một anốt, và nhờ đó lắng phủ được đồng lên tấm nền.

Tấm nền này có thể được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, tấm nền IC, lát bán dẫn và các tấm nền thủy tinh.

Đồng có thể được lắng phủ vào các cấu trúc lỗm được chọn từ nhóm bao gồm các rãnh, lỗ cụt, các lỗ thông qua silicon và các lỗ thông thủy tinh.

Tốt hơn nếu dung dịch nước mạ đồng có tính axit được dùng trong phương pháp theo sáng chế này có nhiệt độ nằm trong khoảng từ 15°C đến 50°C, tốt hơn nữa nếu nhiệt độ tạo lớp phủ đồng trên tấm nền 25°C đến 40°C bằng cách cho dòng điện chạy qua giữa tấm nền và ít nhất một anốt. Tốt hơn nếu, mật độ dòng catốt nằm trong khoảng từ 0,0005 A/dm² đến 12 A/dm², tốt hơn nữa nếu từ 0,001 A/dm² đến 7 A/dm² được áp dụng.

Dung dịch mạ theo sáng chế có thể được sử dụng để mạ bằng dòng điện một chiều và mạ bằng xung đảo chiều. Cả anốt trơ lẫn anốt tan có thể được sử dụng để lắng phủ đồng từ dung dịch mạ theo sáng chế.

Theo một phương án thực hiện của sáng chế, cặp oxi hóa-khử, như các ion Fe^{2+/3+} được bổ sung vào dung dịch mạ. Cặp oxi hóa-khử như vậy là đặc biệt hữu ích, nếu việc mạ bằng xung đảo chiều được sử dụng kết hợp với các anốt trơ để lắng phủ đồng. Các quy trình thích hợp để mạ đồng bằng cách sử dụng cặp oxi hóa-khử kết hợp với mạ bằng xung đảo chiều và các anốt trơ được bộc lộ trong US 5,976,341 và US 6,099,711 chẳng hạn.

Dung dịch nước mạ đồng có tính axit theo sáng chế có thể được sử dụng trong thiết bị mạ dọc hoặc ngang thông thường.

Dung dịch nước mạ đồng có tính axit theo sáng chế về cơ bản không chứa các ion kẽm. Trong bản mô tả này, cụm từ “về cơ bản không chứa” có nghĩa là “không được bổ sung một cách có chủ ý”. “Không được bổ sung một cách có chủ ý” có nghĩa là dung dịch mạ không chứa các ion kẽm, nhưng có thể chứa lượng rất

nhỏ các ion kẽm dưới dạng chất gây ô nhiễm. Do đó, dung dịch nước mạ đồng có tính axit theo sáng chế có thể chứa ít hơn 2ppm ion kẽm, tốt hơn nếu ít hơn 0,5ppm ion kẽm hoặc không chứa ion kẽm.

Lớp kim loại thu được bằng cách mạ điện từ dung dịch nước mạ đồng có tính axit nêu trên là lớp đồng hoặc lớp hợp kim đồng. Do đó, không thể thu được các lớp kẽm và hợp kim kẽm từ dung dịch nước mạ đồng có tính axit nêu trên do dung dịch mạ này không chứa các ion kẽm.

Sáng chế sẽ được minh họa bằng các ví dụ không mang tính giới hạn dưới đây.

Ví dụ thực hiện sáng chế

Khối lượng phân tử trung bình M_w của polyme ureylen được xác định bằng sắc ký thẩm gel (gel permeation chromatography, GPC) sử dụng thiết bị GPC từ SECurity GPC System PSS được lắp với Bộ dò RI và bơm Agilent 1260, cột Tosoh TSK 2500 +3000, và các tiêu chuẩn Pullulan và PEG với M_w = từ 400 đến 40.000 g/mol. Dung môi được dùng là nước Millipore với axit axetic 0,5% và Na_2SO_4 0,1 M.

1. Điều chế polyme ureylen

1.1 Ví dụ sản xuất 1

23,04g (100mmol) 1,3-bis-(3-(đimetylaminopropyl)ure và 4,84g (33,33mmol) 1-(3-(đimetylaminopropyl)ure) được hòa tan trong 61mL nước cất và được đun nóng đến 80°C trong 10 phút. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 32,2g (100mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong 1 giờ và hỗn hợp được khuấy trong 10 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

1.2 Ví dụ sản xuất 2

5,61g (33,33mmol) 1-(3-(1H-imididazol-1-yl)propylure và 27,63g (100mmol) 1,3-bis-(3-(1H-imidazol-1-yl)propylure được hòa tan trong 67mL nước cất và được đun nóng trong 10 phút đến 80°C. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 32,2g (100mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong 43

phút và hỗn hợp được khuấy trong 93 giờ nữa ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được khuấy và làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 127,8g dung dịch polyme nước màu da cam (48,3% khối lượng) ($M_w = 1.150$ Da).

1.3 Ví dụ sản xuất 3

2,52g (16,67mmol) 1-(pyridin-3-ylmetyl)ure và 12,11g (50mmol) 1,3-bis-(pyridin-3-ylmetyl)ure được hòa tan trong 29mL nước cất và được đun nóng đến 80°C trong 10 phút. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 16,12g (50mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong vòng 7 phút và hỗn hợp được khuấy ở 80°C thêm 20 giờ nữa. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 60g dung dịch polyme nước màu da cam (51,8% khối lượng) ($M_w = 1580$ Da).

1.4 Ví dụ sản xuất 4

13,79g (59,9mmol) 1,3-bis(3-(đimetylaminopropyl)ure và 8,70g (59,9mmol) 1-(3-(đimetylaminopropyl)ure được hòa tan trong 47,3mL nước cất và được đun nóng trong 10 phút đến 80°C. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 29g (90mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong vòng 1 giờ và hỗn hợp được khuấy trong 10 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 100g dung dịch polyme nước màu da cam (51,3% khối lượng) ($M_w = 1130$ Da).

1.5 Ví dụ sản xuất 5

7,51g (32,6mmol) 1,3-bis(3-(đimetylaminopropyl)ure và 2,49g (10,87mmol) 1-(3-(đimetylaminopropyl)-3-hexylure được hòa tan trong 20mL nước cất và được đun nóng trong 10 phút đến 80°C. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 10,5g (32,6mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong 32 phút và hỗn hợp được khuấy trong 5 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 40g dung dịch polyme nước màu da cam (49,9% khối lượng) ($M_w = 1510$ Da).

1.6 Ví dụ sản xuất 6

7,55g (32,8mmol) 1,3-bis(3-(đimetylaminopropyl)ure và 2,42g (10,87mmol) 1-(3-(đimetylaminopropyl)-3-phenylure được hòa tan trong 20mL nước cất và được đun nóng trong 10 phút đến 80°C. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 10,6g (32,8mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong 12 phút và hỗn hợp được khuấy trong 5 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 40g dung dịch polyme nước màu da cam (49,3% khối lượng) ($M_w = 1390$ Da).

1.7 Ví dụ sản xuất 7

5,06g (21,95mmol) 1,3-bis(3-(đimetylaminopropyl)ure và 4,86g (21,95mmol) 1-(3-(đimetylaminopropyl)-3-phenylure được hòa tan trong 20mL nước cất và được đun nóng trong 10 phút đến 80°C. Sau khi thu được dung dịch trong suốt, 10,62g (32,9mmol) triglycol etylen đimesylat được thêm vào từng giọt trong 9 phút và hỗn hợp được khuấy trong 5 giờ ở 80°C. Hỗn hợp phản ứng sau đó được làm nguội xuống đến 25°C.

Thu được 40g dung dịch polyme nước màu da cam (47,9% khối lượng) ($M_w = 1250$ Da).

2. Ví dụ ứng dụng

Thiết bị: bình Mini Sparger thể tích 2,5 lit, khuấy dung dịch bằng bơm, không sục khí, anốt titan được phủ bằng iridi oxit.

Dung dịch mạ đồng gốc chứa 60 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 polyetylglycol làm chất phụ gia ức chế-chất mang và 1,0mL/l dung dịch chứa chất phụ gia làm sáng hữu cơ được sử dụng. Polyme ureylen được thêm vào dung dịch gốc này (các Ví dụ ứng dụng từ 1 đến 6).

Mật độ dòng điện $1,9 \text{ A/dm}^2$ được áp dụng trong toàn bộ các ví dụ ứng dụng từ 1 đến 6. Độ dày của lớp đồng được mạ lên bề mặt trên của tấm nền có giá trị trung bình bằng $15 \text{ }\mu\text{m}$. Thời gian mạ là 45 phút. Các tấm thử nghiệm được làm sạch và được rửa trước khi mạ điện đồng.

Các tấm thử nghiệm được dùng trong toàn bộ các ví dụ ứng dụng từ 1 đến 6 bao gồm các BMV (độ sâu x đường kính: $70 \times 75 \text{ }\mu\text{m}$ và 70×100). Kích thước của các tấm thử nghiệm là $8,6 \times 9,6 \text{ cm}$.

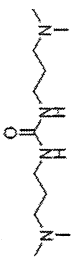
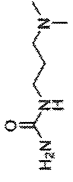
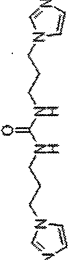
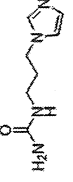
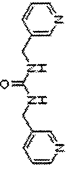
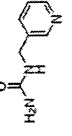
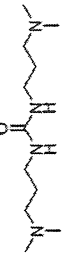
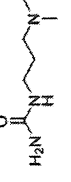
Ví dụ so sánh:

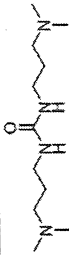
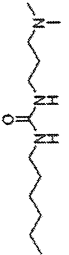
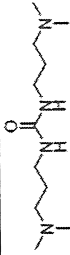
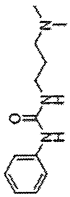
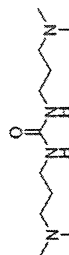
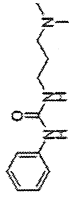
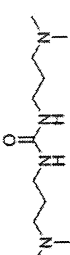
- Mirapol WT® (Solvay Company) là polyme của N,N'-bis[3-(đimetylamin)propyl]-ure với 1,1'-oxybis[2-cloetan]

Các ví dụ theo sáng chế thể hiện kết quả tốt hơn đáng kể so với Mirapol WT® ở chỗ các ví dụ theo sáng chế tạo ra vết lõm với độ sâu ít hơn.

Kết quả thu được được thể hiện trong các bảng dưới đây.

Bảng 1:

Polyme ureylen/Chất san bằng	Ví dụ ứng dụng	Polyme ureylen có Công thức	Monome A	Monome B	Monome L
Ví dụ 1	1	I			
Ví dụ 2	2	I			
Ví dụ 3	3	I			
Ví dụ 4	4	II			

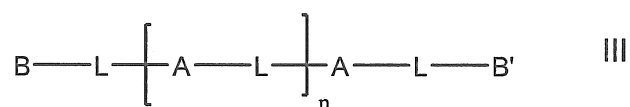
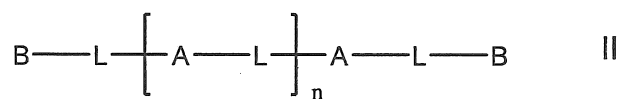
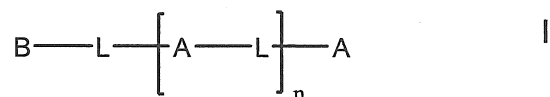
Polyme ureylen/Chất san bằng	Ví dụ ứng dụng	Polyme ureylen có Công thức	Monome A	Monome B	Monome L
Ví dụ 5	5	I			
Ví dụ 6	6	I			
Ví dụ 7	7	II			
Mirapol WT ® (ví dụ so sánh)	-	-		-	

Bảng 2:

Polyme ureylen/Chất san bằng	Ví dụ ứng dụng	Polyme ureylen có Công thức	Độ sâu vết lõm (µm) (Chất san bằng 5 mg/l) ở đường kính BMV		Độ sâu vết lõm (µm) (Chất san bằng 10 mg/l) ở đường kính BMV	
			BMV 75 µm	BMV 100 µm	BMV 75 µm	BMV 100 µm
Ví dụ 1	1	I	5	10	4	11
Ví dụ 2	2	I	5	8	4	10
Ví dụ 3	3	I	6	12	8	14
Ví dụ 4	4	II	5	8	5	8
Ví dụ 5	5	I	2	5	2	5
Ví dụ 6	6	I	1	4	1	3
Ví dụ 7	7	II	4	6	4	7
Mirapol WT® (ví dụ so sánh 2 của EP 1069211 A2)	-	-	21	41	22	44

YÊU CẦU BẢO HỘ

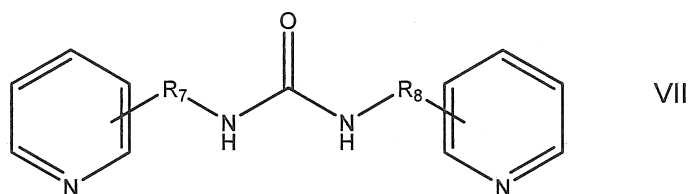
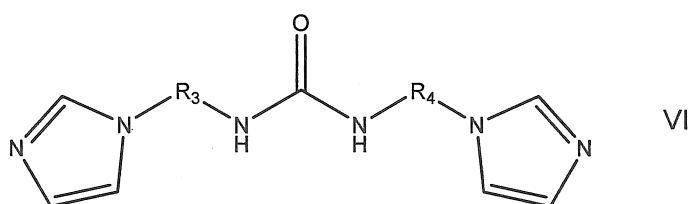
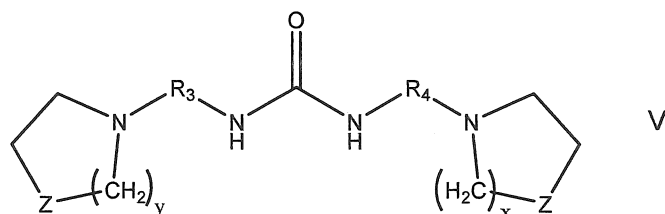
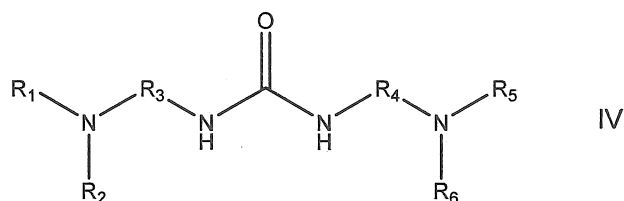
1. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng, bao gồm nguồn các ion đồng, axit và ít nhất một polyme ureylen được chọn từ polyme có các Công thức (I), (II) và/hoặc (III)



trong đó:

n là số nguyên từ 1 đến 40, tốt hơn nếu nằm trong khoảng từ 1 đến 10, và

A là đơn vị dẫn xuất từ hợp chất diamino có Công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) sau đây:



trong đó:

R_1, R_2, R_5, R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc hydrocacbon được thể hoặc không được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, hoặc $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_3, R_4 độc lập được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 2 đến 12, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40,

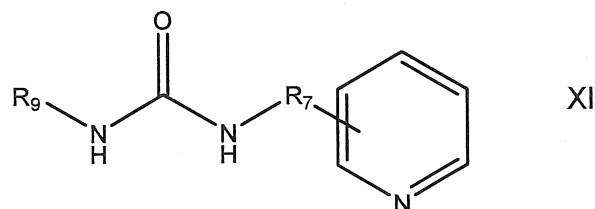
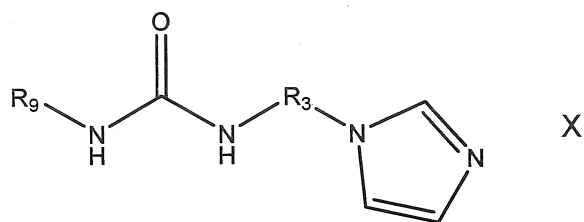
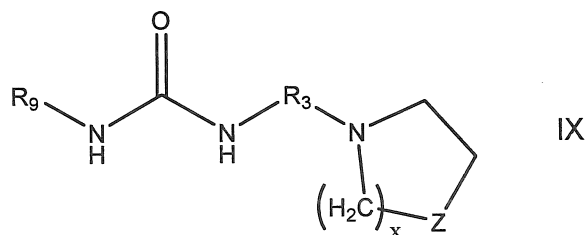
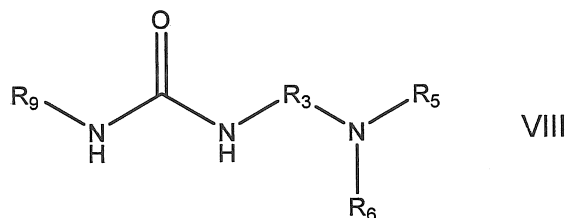
Z có thể giống nhau hoặc khác nhau và là O hoặc S,

x và y là số nguyên, và có thể giống nhau hoặc khác nhau,

R_7 và R_8 độc lập được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 1 đến 12, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, trong đó R_7, R_8 trong công thức VII có thể liên kết với gốc pyridyl đã nêu ở vị trí *meta*- hoặc *para*-, so với nguyên tử nitơ trên vòng pyridin,

đơn vị A đơn có thể giống nhau hoặc khác nhau,

B và B' là đơn vị dẫn xuất từ hợp chất có Công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI) sau đây:



trong đó:

R_5 , R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc hydrocarbon được thể hoặc không được thể có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$ trong đó a là số nguyên từ 0 đến 4, và

R_3 được chọn từ nhóm $(\text{CH}_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 2 đến 12, hoặc nhóm $-\text{[CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_m-\text{CH}_2\text{CH}_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40,

Z là O hoặc S,

x là số nguyên,

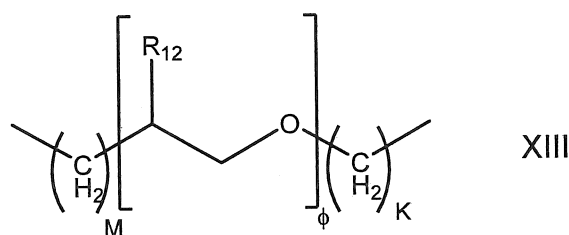
R_7 được chọn từ nhóm $(CH_2)_p$, trong đó p là số nguyên từ 1 đến 12, hoặc nhóm $-[CH_2CH_2O]_m-CH_2CH_2-$, trong đó m là số nguyên từ 1 đến 40, trong đó R_7 trong công thức XI có thể liên kết với gốc pyridyl đã nêu ở vị trí *meta*- hoặc *para*-, so với nguyên tử nitơ trên vòng pyridin,

R_9 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, gốc hydrocarbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, mạch thẳng hoặc mạch nhánh, $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_a-OR_{10}$ và $-CH_2CH_2(OCH_2CH_2)_a-(OCH_2CHCH_3)_b-OR_{10}$, trong đó a là số nguyên từ 0 đến 10 và b là số nguyên từ 0 đến 10, và R_{10} được chọn từ nhóm gồm gốc hydrocarbon được thế hoặc không được thế có từ 1 đến 10 nguyên tử cacbon, mạch thẳng hoặc mạch nhánh,

hoặc trong đó R_9 hoặc R_{10} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm gốc aryl hoặc alkaryl, có thể được thế hoặc không được thế, và có thể chứa một hoặc nhiều dị nguyên tử,

B và B' là khác nhau,

L là đơn vị có hóa trị hai, được chọn từ nhóm chỉ bao gồm:



trong đó:

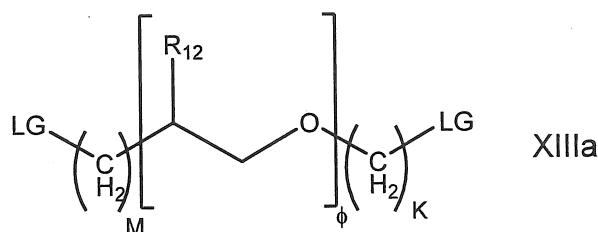
R_{11} được chọn từ nhóm chỉ bao gồm alkylen $-(CH_2)_c-$, trong đó c là số nguyên từ 2 đến 10, tốt hơn nếu từ 2 đến 6, và xylenyl,

mỗi R_{12} độc lập với nhau được chọn từ nhóm chỉ bao gồm hydro, alkyl, aryl, alkaryl,

M là số nguyên từ 0 đến 3, ϕ là số nguyên từ 1 đến 100, và K là số nguyên từ 1 đến 3,

đơn vị L đơn có thể giống nhau hoặc khác nhau,

trong đó một hoặc nhiều hợp chất điamino có các công thức (IV), (V), (VI) và/hoặc (VII) được cho phản ứng với một hoặc nhiều hợp chất có Công thức (XIIa) hoặc (XIIIa) sau đây:



trong đó LG trong công thức XIIa hoặc trong công thức XIIIa có thể là giống nhau hoặc khác nhau, và là nhóm dimer chuyển có thể được thay thế, bằng phản ứng thế, bằng nguyên tử N của hợp chất có các công thức (IV), (V), (VI) hoặc (VII), hoặc bằng nguyên tử N của hợp chất có các công thức (VIII), (IX), (X) hoặc (XI), nhờ đó tạo thành các polyme có công thức (I), (II) hoặc (III).

2. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm 1, trong đó:

trong công thức (IV) R_1 , R_2 , R_5 và R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm methyl, ethyl, hydroxyethyl, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên từ 1 đến 4

và/hoặc

trong công thức (VIII) R_5 và R_6 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm methyl, ethyl, hydroxyethyl, và $-\text{CH}_2\text{CH}_2(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_a-\text{OH}$, trong đó a là số nguyên từ 1 đến 4.

3. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó:

trong các công thức (IV), (V), và/hoặc (VI) R_3 và R_4 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm etylen, propylen, $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$, và $-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$

và/hoặc

trong các công thức (VIII), (IX), và/hoặc (X) R_3 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm etylen, propylen, $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, và $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

4. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó:

trong công thức (VII) R_7 và R_8 độc lập được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm metylen, nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, hoặc nhóm $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ và/hoặc

trong công thức (XI) R_7 được chọn từ nhóm chỉ bao gồm nhóm metylen, nhóm etylen, nhóm propylen, nhóm $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$, hoặc nhóm $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$.

5. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó trong các công thức (VIII), (IX), (X) và/hoặc (XI) R_9 và/hoặc R_{10} độc lập được chọn từ metyl, etyl, propyl, butyl, pentyl, hexyl, octyl, hydroxyetyl, phenyl, hoặc benzyl.
6. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme ureylen có các Công thức (I), (II) và (III) không có halogen liên kết cộng hóa trị với C.
7. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng này về cơ bản không chứa các ion kẽm hoặc chứa ít hơn 2 ppm ion kẽm.
8. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó polyme ureylen có các công thức (I), (II) và (III) có khối lượng phân tử trung bình M_w nằm trong khoảng từ 1.000 đến 20.000 Da.

9. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó nồng độ của polyme ureylen có các Công thức (I), (II) và/hoặc (III) nằm trong khoảng từ 0,001 mg/l đến 200 mg/l.
10. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng này còn bao gồm nguồn các ion halogenua, hoặc các ion halogenua.
11. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm 10, trong đó nồng độ các ion halogenua nằm trong khoảng từ 20 mg/l đến 200 mg/l.
12. Dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm nêu trên, trong đó dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng này còn bao gồm chất phụ gia tăng tốc-làm sáng được chọn từ nhóm bao gồm các hợp chất thiol-, sulfua-, disulfua- và polysulfua- hữu cơ.
13. Phương pháp lắng phủ đồng lên tấm nền, bao gồm các bước theo trình tự như sau:
 - a. chuẩn bị tấm nền, và
 - b. cho tấm nền tiếp xúc với dung dịch nước có tính axit để mạ điện đồng theo điểm bất kỳ trong số các điểm từ 1 đến 12,
 - c. cho dòng điện chạy qua giữa tấm nền và ít nhất một anốt, và nhờ đó thu được lớp phủ đồng trên tấm nền.
14. Phương pháp lắng phủ đồng lên tấm nền theo điểm 13, trong đó tấm nền được chọn từ nhóm bao gồm bảng mạch in, tấm nền IC, lát bán dẫn và các tấm nền thủy tinh.
15. Phương pháp lắng phủ đồng lên tấm nền theo các điểm 13 hoặc 14, trong đó đồng được lắng phủ vào các cấu trúc lõm được chọn từ nhóm bao gồm các rãnh, lỗ cắt, các lỗ thông qua silicon và các lỗ thông thủy tinh.