

發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92135371

※申請日期：92.12.15

※IPC 分類：

C07D 241/46
C25D 3/39 (2006.01)

壹、發明名稱：(中文/英文)

低聚吩嗪正離子化合物的混合物及用於電解沈積銅沈積物之酸浴

MIXTURE OF OLIGOMERIC PHENAZINIUM COMPOUNDS AND ACID BATH FOR
ELECTROLYTICALLY DEPOSITING A COPPER DEPOSIT

貳、申請人：(共 1 人)

姓名或名稱：(中文/英文)

亞托德克德國股份有限公司/ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH

代表人：(中文/英文)

1. 法蘭克 葛瑞哥/ FRANK, GREGOR
2. 彼特 傑佛羅伊/ PETIT, GEOFFROY

住居所或營業所地址：(中文/英文)

德國柏林·艾拉姆斯街 20 號/Erasmusstrasse 20, 10553 Berlin, Germany

國籍：(中文/英文)

德國/Germany

參、發明人：(共 5 人)

姓名：(中文/英文)

1. 布蘭勒 希寇/BRUNNER, HEIKO
2. 唐斯 瓦勒夫根/DAHMS, WOLFGANG
3. 摩瑞斯 湯瑪斯/MORITZ, THOMAS
4. 葛瑞瑟 尤道/GRIESER UDO
5. 亞基夫 奧斯寇/OZKOK, AKIF

住居所地址：(中文/英文)

1. 德國曼辛·瑞賴街 100 號/Relaisstrasse 100, 68219 Mannheim, Germany
2. 德國柏林·賀曼斯多弗街 53A 號 Hermsdorfer Strasse 53A, 13437 Berlin, Germany
3. 德國柏林·賴比尼街 58 號/Leibnizstrasse 58, 10629 Berlin, Germany
4. 德國柏林·露辛格路 5 號/Leuthingerweg 5, 13591 Berlin, Germany
5. 德國柏林·莫勒街 65A 號/Mullerstrasse 65A, 13349 Berlin, Germany

國籍：(中文/英文)

- 1.-4. 德國/Germany
5. 土耳其/Turkish

肆、聲明事項：

☐ 本案係符合專利法第二十條第一項☐第一款但書或☐第二款但書規定之期間，其日期為： 年 月 日。

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1.德國；2002,12,20；102 61 852.6

2.

3.

4.

5.

☐ 主張國內優先權(專利法第二十五條之一)：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

1.

2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

玖、發明說明：

【發明所屬之技術領域】

本發明係關於一低聚吩嗪正離子化合物之混合物以及製備此類混合物之方法。本發明進一步關於一用以
5 電解沉積出一含有該低聚吩嗪正離子化合物之銅沉積物之酸浴以及一使用該酸浴來電解沉積出一銅沉積物之方法。為製造出裝飾性表面，本發明的混合物可以作為一種成分而被用於銅鍍浴中來更特別地形成高度明亮與均一的銅沉積物。該混合物可進而作為一種成分而
10 被用於銅鍍浴中來選擇性地與完全地與銅填充至印刷電路板的盲微孔。在製造積體電路時，該混合物亦可進一步地作為一種成分而被用於銅鍍浴來將銅沉積物至被提供以凹槽(溝槽與導孔)之半導體基材表面上以用於選擇性地與完全地填充至印刷電路板內的盲微孔，而使
15 半導體基材表面完全地被銅所均勻塗佈。

【先前技術】

發明背景

為沉積出明亮銅層來取代結晶形無光澤沉積物，有機添加物經常以小數量的被添加至大多數的酸性銅鍍
20 電解液內。在此一方法中，一添加化合物或是諸如由聚乙二醇、硫脲與其衍生物、乙內鹽硫脲、硫胺基甲酸酯以及硫代硫酸酯中之數個添加化合物所構成的一組成分常被用來添加。現今，無論如何，因其所獲得的銅鍍層品質絕無法符合今日設備的事實，所提及的添加物已
25 不再具有意義。因此獲得的塗層，若不是容易受損就是

存在有粗劣的光澤與不足的均勻度。

某些用於製造出明亮銅層之藏紅與其衍生物早已
常為人所知，就所使用的藏紅，根據DE-PS 947656作為
唯一添加物者，例如二甲基藏紅偶氮二甲基苯胺、二乙
5 基藏紅偶氮二甲基苯胺、煙魯灰以及藏紅偶氮酚。更為
所知的是，該添加物亦可組合以其他添加物來使用。

DE-AS 1 004 880暗示二乙基甲苯藏紅偶氮二甲基
苯胺、甲苯藏紅偶氮酚、甲苯藏紅偶氮萘酚或二甲基甲
苯藏紅偶氮二乙基苯胺或者其為酚併藏紅、甲苯藏紅、
10 品紅、紫石英、苯胺紫、二乙基甲苯藏紅或二甲基甲苯
藏紅與硫脲以及硫脲之衍生物係用於沉積出明亮與均
勻的銅塗層。對應於JP 60-056086 A 的日本專利摘要係
關於吩嗪染料與單硫化物或二硫化物，諸如3-鈉-磺丙基
二硫化物以及貳-3-鈉-磺丙基二硫化物，以及聚醚之組
15 合，以用於沉積出高度明亮、均一、易延展的銅層。於
DE-PS 947 656， DE-AS 1 004 880 以及對應於JP
60-056086 A 的日本專利摘要所做出的暗示是，不論如
何，結果所得的銅層具有不令人滿意的性質。

進一步地，使用硫脲-甲醛縮合物來作為一種用於
20 一酸性銅鍍浴中之添加物已被說明：DE-AS 1 152 863
描述硫脲-甲醛之預縮合物，以用作為酸浴中的唯一均
勻劑來使用。被包含在所述酸浴中之基礎光澤劑係為二
硫胺基甲酸一類之衍生物。DE-AS 1 165 962 描述預縮
合產物之使用，該產物係由硫脲、甲醛以及一於酸浴中
25 具有至少兩個NH₂基團之化合物所構成，以用於製造出

均一的銅塗層。該酸浴進一步含有基礎光澤劑。

DE-AS 1 218 247揭示一酸性電解銅浴以用來製造出含有化合物之高度明亮、均一的銅塗層，該化合物幾乎難溶於水並且被包含在硫代羰基基團與芳基或芳烷基基團之分子內[在一1：1之比率下]，該二種基團係藉由相互鍵結之雜原子或一環系所形成之化合物而被予以分開。範例係有硫半縮合二胺基脲的芳族N-單一取代產物，進一步為芳族醛之硫半縮合二胺基脲、硫碳醯肼之衍生物、硫碳醯肼之衍生物；具有硫羰基團、單-與聚硫化雙甲基羰醯胺、單-與聚硫化二黃原酸，以及肼二硫碳醯胺。這些化合物可一起與具有通式 $RR'N-CS-S-(CH_2)_n-SO_x-R''$ 之碸與亞碸衍生物一同使用。

雖然揭示於DE-AS 1 152 863、DE-AS 1 165 962以及 DE-AS 1 218 247之衍生物亦容許去實現明亮的銅表面，然因它們粗劣的均勻品質而使他們在實務上敗於無法符合今日之需求。

再者，具有有機硫化合物之聚乙二醇亞胺係為已知：DE-AS 1 246 347 揭示的一或數個直鏈的或分枝的聚乙二醇亞胺或其功能性衍生物係有助益於製造出明亮、均一與具裝飾性吸引力的銅塗層，又，所具之亮度在一被予以擴大的電流密度範圍內亦可被予以達成。這些物質可連同其他的現今光澤劑和/或潤溼劑來用於酸浴中。

甚者，QE-AS 1 521 062暗示含有機硫化物(包含至

少一磺酸基團)之酸浴組成物，其係被混合至或化學性地鍵結至一聚醚，該聚醚包含至少三個，較佳為六個氧原子之聚酯並且為具有多於六個C-原子之不具自由型脂族烴鏈。這些酸浴容許有平穩、明亮與易延展的銅層之沉積物。所述之較佳聚醚係為具有一分子量至少為296，更佳地為至少5000之1,3-二氧戊環聚合產物。吩嗪染料亦可以組合以所述的酸浴添加物而被使用，例如二乙基酚併藏紅偶氮二甲基苯胺、二甲基酚併藏紅偶氮二甲基苯胺、二乙基酚併藏紅偶氮苯酚以及二甲基偶氮-(2-羥基-4-乙胺基-5-甲基)-苯。該吩嗪染料容許高度均一與一廣範圍之明亮沉積物。

就被描述於DE-AS 1 246 347 與DE-AS 1 521 062之銅電解質而言，它還是不可能提供予一足夠高的陰極電流密度。再者，在被引至入一中間介質處理之後，所沉積出的銅表面僅能被予以鍍鎳。

另，美國專利第4,551,212號揭示煙魯綠B或煙魯黑R與藏紅T之一組合，以用於沉積出在微米範圍下可被加工的銅層。這些銅層係根據晶粒尺寸與硬度而被予以最佳化。除了所述之吩嗪染料之外，鍍浴中可進一步包含一濕潤劑以及諸如二-(3-硫代丙基二硫化物)二鈉鹽之應力消除劑。

此外，經羥基化的與經鹵化的藏紅染料之使用已被描述在對應於JP 60-056086 A專利號之日本專利摘要中。

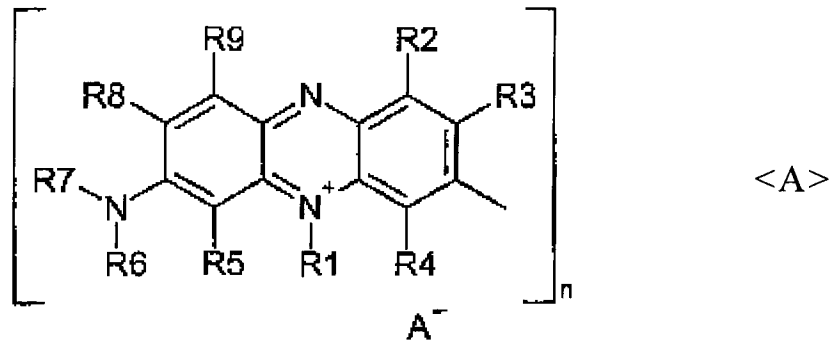
如同其他在此所提及之文獻所述，於美國專利第

98年3月23日修正替換頁

4,551,212號與對應於JP 60-056086 A專利號之日本專利摘要中所揭示的衍生物僅有產生出表現粗劣光彩與均勻度之結果。

DE-AS 20 28 803與DE-AS 2 039 831描述首次使用

5 具有下列化學通式<A>之吩嗪化合物：



其中 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 與 R^9 係為相同或不同，並且為氫、低級烷、或可能為甲基、乙基、被甲氧基或乙氧基所取代之芳基，以及 R^5 與 R^8 係進一步代表單一或聚合的吩嗪正離子， A^- 係為一酸基以及 n

10 係為一2至100之整數。根據DE-AS 2039831，用來製備這些化合物之起始物係為一硫酸胺，例如2-甲基-3-胺基-6-二甲基-胺基-9-苯基-吩嗪正離子硫酸鹽。在使用亞硝基硫酸與亞硝酸下，該硫酸胺係與硫酸在 -5°C 下被重氮化。在該亞硝酸被破壞後，反應溶液被加熱至 20°C 。接

15 著，反應混合物以一鹼被予以中和。

原則上，在一酸銅鍍電解液中使用這些化合物而有明亮的與均一的銅層之沉積是可能的。無論如何，它們仍導致了銅鍍操作時的非常不穩定結果。

【發明內容】

發明概要

因此，本發明的一基本目的是在防止已知銅浴的上述缺點。

5 本發明更特別的一目的是在尋求添加物，藉由此一手段而讓特別一致的與有光澤的，意指高度明亮的，以及均一與易延展的銅鍍層可再現地被予以製造出來。

本發明之一進一步目的是在使高度明亮、均一以及易延展的銅層應用於一相當高的電流密度。

10 本發明的另一目的是在尋求此類銅鍍浴之一組成物，也就是不斷地允許在一長時間鍍浴操作的期間內能獲得具有所要求性質之銅層。

針對先前問題而被概述於此處的解決之道是在提供如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物；如申請專利範圍第15項之方法是在用以製備化合物之該混合物；如申請專利範圍第22項之用於電解沉積
15 一銅沉積物之酸浴，其係包含有本發明之低聚吩嗪正離子化合物之混合物；以及如申請專利範圍第26項之電解沉積一銅沉積物之方法，其係使用一包含有該混合物之酸浴。本發明的較佳具體例係敘述於附屬項中。

20 依照本發明之低聚吩嗪正離子化合物之混合物可助益於被使用在一酸浴中，係為了形成裝飾性表面之目的而來電解製備出一高度光亮、均一的銅沉積物。再者，該混合物可助益被使用在一銅鍍浴中，以將一銅沉積物電解沉積至印刷電路板上，而讓該銅沉積物選擇性
25 地與完全地填充至印刷電路板內的盲微孔。甚者，該混

合物係有助益於被使用在一銅鍍浴中，而在製造積體電
路時，將一銅沉積物電解沉積至提供以凹槽(溝槽與孔)
之半導體基材(晶圓)表面上，特別是沉積至具有高寬深
比凹槽之表面上。藉此，該銅沉積物被均勻地製造於全
5 部的半導體基材表面上。

【實施方式】

發明之詳細說明

本發明之具有化學通式<I>與<II>其中之一者之低
聚吩嗪正離子化合物之混合物在此係被予以推斷出，就
10 申請專利範圍中的該低聚吩嗪正離子化合物之混合物
而言，對僅含有所提及之該低聚吩嗪正離子化合物中的
至少一者或是所包含的混合物來說，其特徵在於低聚化
程度為2或3，除該混合物外，對於少量的較高級低聚吩
嗪正離子化合物來說，其特徵為低聚化程度至少為4。
15 根據本發明，特徵為低聚化程度至少為4之較高級低聚
吩嗪正離子化合物在後者混合物中的含量會比20
mol-%更少。無論如何，本發明之混合物可以以本發明
之方法來製備。相較之下，本發明之混合物可以以
DE-AS 20 28 803以及DE-AS 20 39 831所描述之方法而
20 被達成，因後者之方法係在特別地生產出特徵在一低聚
程度>3之低聚吩嗪正離子化合物(具有超過20 mol-%之
含量)。

如在此與申請專利範圍中所述之該術語”低級烷基”係指C₁-至C₈-之烷基以及更佳的為C₁至C₄-之烷基，

意指甲基、乙基、n-丙基、異-丙基、n-丁基、異-丁基以及叔-丁基 如在此以及申請專利範圍中所述之被予以取替之烷基，較佳地係意指磺基或羧基所取代之烷基。

- 5 如在此以及申請專利範圍中所述之"芳基"係指苯基或諸如萘基-1與萘基-2之多環芳族，其中，這些基團，個別地，可以是未被取代的或是被取代的。若這些基團被取代時，他們更特別地是被烷基、較佳地為低級烷基、鹵素、羥基、胺基所取代，其中的胺基為 NH_2 、 NHR 或 $\text{NR}'\text{R}''$ ，其中的R、R'與R''依次可為低級烷基、腈基、氰硫基以及硫代羥基。苯基可更特別地在2-、4-與6-位置上被予以取代。
- 10

如在此以及申請專利範圍中所述之"雜芳基"，較佳地係指嘧啶基、喹啉基、異喹啉基。

- 15 如在此以及申請專利範圍中所述之"COO酯"以及"SO₃酯"較佳地係指諸如 COOCH_3 ， COOC_2H_5 低級醇之羧酸酯等等，以及諸如 SO_3CH_3 ， $\text{SO}_3\text{C}_2\text{H}_5$ 低級醇之硫酸酯等等。此意謂著係為 C_1 至 C_8 醇之低級醇，較佳地為 C_1 至 C_4 醇之低級醇，也就是甲醇、乙醇、n-丙醇、異丙醇、n-丁醇、異丁醇以及叔丁醇。如在此以及於申請專利範圍中所述之"COO鹽"以及"SO₃鹽" 各別係指羧酸鹽以及硫酸鹽，更特別地，此係意指著係為諸如 Na^+COO^- 或 $\text{Cu}^{2+}(\text{SO}_3^-)_2$ 之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽以及銅鹽。
- 20

- 25 如在此以及申請專利範圍中所述之"鹵素"較佳地

係指諸如氟、氯、溴、碘，較佳者為氯。

為了命名在吩嗪正離子單體單元骨架上碳原子之目的，在此處與在申請專利範圍中，係以IUPAC命名法來作為準則，若對本案中所示結構不能肯定時係以此所示之化學結構式來優先考慮之。

本發明初步目的之解決之道是在一低聚吩嗪正離子化合物之新穎混合物可助益地被用在一酸性銅鍍電解質中。

本發明之該低聚吩嗪正離子化合物之混合物，可藉由使用下列之一方法而被獲得，其係在一“一鍋法反應”中，一單體吩嗪正離子化合物或數個吩嗪正離子化合物之混合物係被予以重氮化，並且所得到的重氮化化合物係藉由形成該低聚吩嗪化合物之混合物而被予以反應。

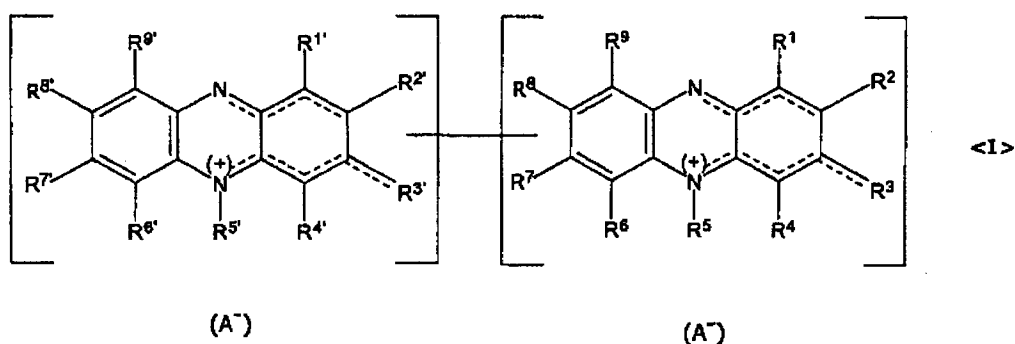
相較之下，使用 DE-AS 20 28 803 與 DE-AS 2039831所述之方法無法得到本發明低聚吩嗪正離子化合物。所發現到的是，本發明之混合物僅可使用本發明之方法而被製備。

於本發明混合物中之該低聚吩嗪正離子化合物之特徵係在於他們是呈二聚的或三聚的，以及

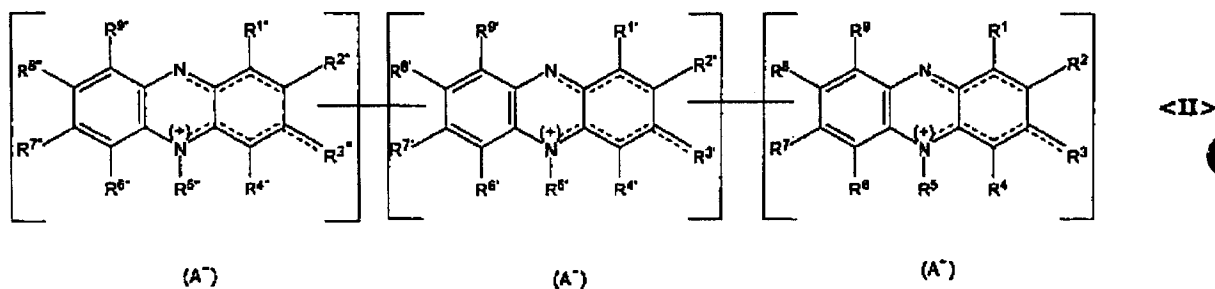
1. 他們可以更特別地含有一或數個羥基基團或更佳者為氫原子，
2. 和/或，較佳的是，並不是每一個吩嗪單體都必須帶有一電荷，

3. 和/或，分子內之化合物可較佳地包含有不同的吩嗪單體單元。

因此，本發明之特別特徵係在該低聚吩嗪正離子化合物之混合物係包含至少一選自於依據下列化學通式
5 <I>而含有二單體單元化合物所構成群組之吩嗪正離子化合物：



以及依據下列化學通式<II>而含有三聚單體單元之化合物：



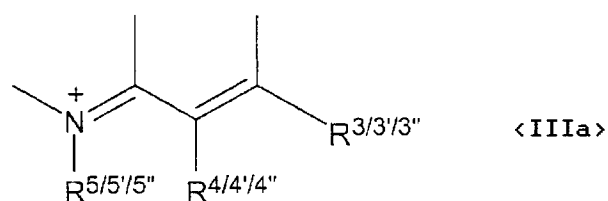
10

以及低聚吩嗪正離子化合物。結果，除了具有該化學通式<I>與<II>以外，本發明的混合物獨一無二地含有二和/或三單體單元之化合物，而被包含於混合物中之任何其他低聚吩嗪正離子化合物也具有二和/或三單體單元。在此情形下，其他的低聚吩嗪正離子化合物亦可具有該化學通式<I>與<II>。結果，本發明之混合物不但獨特地含有具有該二和/或三單體單元之化合物，

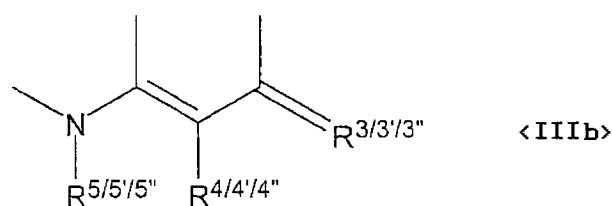
15

也有其他的低聚吩嗪正離子化合物，該其他的低聚吩嗪正離子化合物其特徵係為具一低聚程度為 4 或更大之低聚物。可更特別地，這些其他化合物在個別的單體單元內可具有如先前所提及之化學通式<I> 與<II>所表示之取代形式。

結構單元 $N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$ 在此係藉由下列化學通式<IIIa>與<IIIb>來表示：



或



在化學通式<I>與<II>中， R^1 ， R^2 ， R^3 ， R^4 ， R^6 ， R^7 ， R^8 ， R^9 ， $R^{1'}$ ， $R^{2'}$ ， $R^{3'}$ ， $R^{4'}$ ， $R^{6'}$ ， $R^{7'}$ ， $R^{8'}$ ， $R^{9'}$ ， $R^{1''}$ ， $R^{2''}$ ， $R^{3''}$ ， $R^{4''}$ ， $R^{6''}$ ， $R^{7''}$ ， $R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ 係各自分別地代表下列：氫、鹵素、胺基，其中之胺基可更特別地是未被取代以或被取代以低級烷基，進一步為 OH、CN、SCN、SH、COOH、COO 鹽、COO 酯、SO₃H 與 SO₃ 鹽、SO₃ 酯、低級烷基，其中該烷基亦可以是被取代的，進一步為芳基與雜芳基。甚者，這些基團亦可以是一將個別的單體單元鏈合在一起之單鍵。就個別的單體單元的交聯鍵結之觀點而言，對於本發明混合物在一

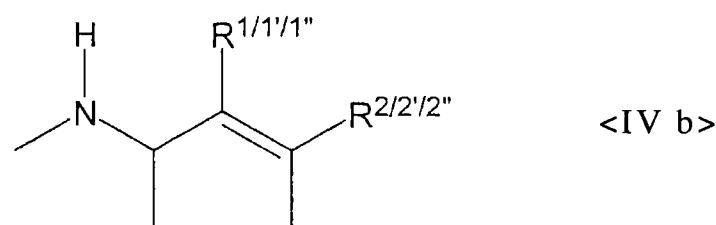
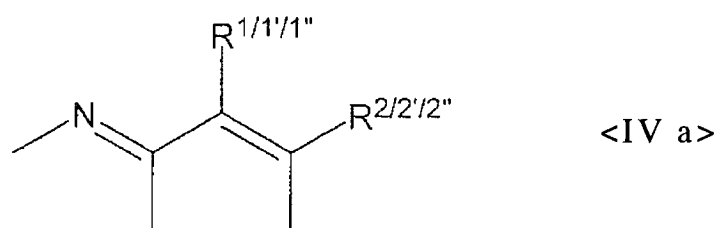
銅鍍浴中所具的效用不甚重要，是以在 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ 中所述的每一個基團可相同地代表一單鍵。三聚化合物中的外面兩個單體單元可以鍵結至中心單體單元之相同的或是不同的 C_6 -環上。

$R^5, R^{5'}, R^{5''}$ 各自所分別代表者係如同 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^6, R^7, R^8, R^9, R^{1'}, R^{2'}, R^{3'}, R^{4'}, R^{6'}, R^{7'}, R^{8'}, R^{9'}, R^{1''}, R^{2''}, R^{3''}, R^{4''}, R^{6''}, R^{7''}, R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ ，但有條件是它們不為一單鍵。此意謂著於該低聚吩嗟化合物的二或三單體單元之每一者可透過骨架上每個碳原子來被予以鍵結至另一個單體單元。然而，透過一氮原子之一鍵結是不可能的。

進一步地， $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^{3'}, R^{3''}$ 係選自於包含氧基、亞胺基或伸甲基之群組，但有條件是：就一被氧基、亞胺基或伸甲基所取代之單體單元而言，其係具有化學通式 $\langle \text{IIIb} \rangle$ 之結構單元 $N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$ 。此意謂著，在此情形下，一醌結構係形成於該環內，氧基、亞胺基或伸甲基亦被鍵結至該處。

在本文中，要進一步考慮的是，各種的單體單元係展現出鏡像對稱，所以除了 $R^2, R^{2'}, R^{2''}, R^{3'}, R^{3''}$ 以外，該 $R^7, R^{7'}, R^{7''}, R^8, R^{8'}, R^{8''}$ 基團可以是氧基、亞胺基與伸甲基，因為後面的這些基團可與前面的基團互相交換。包含有三單體單元之低聚吩嗟正離子化合物中，氧基、亞胺基

與伸甲基，較佳地可鍵結至該外面的兩個聚體單元。設若 R^2 、 $R^{2'}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3'}$ 與 $R^{3''}$ 不是氧基、亞胺基或伸甲基，該結構單元 $NCC(R^{1/1'/1''})C(R^{2/2'/2''})$ 進一步地具有下列化學通式 <IVa> 或 <IVb> 中的一者：



- 5 在該化學通式 <I> 與 <II> 中， A^- 係為一酸性陰離子。要注意的是， A^- 可以是具有一負價或是更多負價之一離子。該吩嗪正離子相對於該 A^- 離子之莫耳比當然仰賴於所相對之價數。

10 根據本發明，具有化學通式 <I> 與 <II> 之所有低聚吩嗪正離子化合物之含量，在混合物中至少有 80 mol-%。

15 根據 DE-AS 20398311，在以傳統的二階段生產方式(重氮化以及繼該低聚吩嗪正離子化合物的繼之形成)來製備已知的聚合化合物時，所得到之組成物經常是大不相同並且特徵為聚合程度不同，結果使這些物質在電解質中具有不同作用。再者，對特徵為聚合程度超過 5

之高分子量聚合吩嗪正離子化合物而言，在銅電解質中的溶解度表現不佳，所以在此處的他們僅被允許在一非常受限的方式下來進行作用。

5 本發明之混合物不能使用由 DE-AS 2039831 所知的方法而被製備。因此，本新穎的合成方法，實地上對藏紅添加物的領域而言，會超越習知方法而來構成一決定性的改善之道。

於是，藉由一藏紅或數個藏紅之一混合物之重氮化，以及藉由在一鍋法反應中與結果所得之重氮化合物
10 相反應來形成該低聚吩嗪正離子化合物而被獲得之低聚吩嗪正離子化合物的這些混合物，特別更是本發明的主體。

新穎的一鍋法反應允許於得到一主要含有二聚或三聚吩嗪正離子之混合物，並且大部分不含多聚結構。
15 另外，此類低聚吩嗪正離子化合物已被發現到會對所包含之二聚物或三聚物(當所具有的正電價不足時)有所助益，所以對這些二聚物或三聚物的一部分而言係個別地帶有單價或二價。

再者，這些二聚物或三聚物已被發現到會對本發明
20 混合物中所包含之鹵化吩嗪正離子化合物有所助益。他們表現出遠比鹵化單體或聚合物(特徵在一較高程度之聚合)高出許多之活性。可從實施例顯示的是，該純為鹵化的聚合藏紅染料經常表現出不佳的電鍍活性。

進一步地，就那些展現出一增高的電鍍活性之添加物而言，其所包含的二聚物或三聚物(具有不同單體單元)係產生於不同藏紅染料之共二聚合或共三聚合或是於反應過程中產生自上述化合物之一部份分解，而其中該低聚吩嗪正離子化合物是自該重氮化化合物而被予以形成出來。

在使用本發明之混合物於一酸性電解銅鍍浴時，可能要將該鍍浴操作於一高電流密度之下。此外，當組合以其他習知添加物時，會有可能形成均勻、光亮之銅沉積物。進一步，該低聚吩嗪正離子染料之效果在藉著根據本發明之合成而被予以大大地提昇。藉由將本發明之低聚吩嗪正離子化合物特殊混合物添加至一銅電解質中，在所使用之添加物係比傳統的單體的或多聚的吩嗪正離子化合物為更低之濃度下，顯著的光澤繼而被予以獲得。此結果允許有更加良好的效果與益處。

進一步地，該二聚或三聚添加物的溶解度係令人驚訝地優於該多聚的吩嗪正離子化合物。甚者，在催化劑存在下，該合成實質上係藉由該一鍋法反應而被予以精簡化。

包含於本發明混合物中的特別較佳化合物中，選自於一包含 R^2 , $R^{2'}$, $R^{2''}$, R^3 , $R^{3'}$, $R^{3''}$, R^7 , $R^{7'}$, $R^{7''}$, R^8 , $R^{8'}$ 與 $R^{8''}$ 所構成之群組的基團中，至少有一個係具有一選自於包含鹵素與羥基所構成群組中具有意義之一者。根據本發明之一特別較佳具體例，在三聚吩嗪

正離子化合物中之羥基與鹵素係鍵結至外面兩個單體單元上被設計為取代之位置處，所以，根據該化學通式 <II> 而於該低聚吩嗪化合物中所選自於一包含 R^2 , R^3 , $R^{7'}$ 與 $R^{8'}$ 所構成之群組的基團中至少有一個係具有一
 5 選自於包含鹵素與羥基所構成群組中具有意義之一者。這些化合物之特徵是在，在他們轉為最低電流密度之範圍下，仍在沉積物上成功地產生顯著的光澤。

較佳地，就混合物之中，選自於一包含 R^2 , $R^{2'}$ 與 $R^{2''}$ 所構成之群組的基團中至少有一個係代表低級烷基，更特別的是甲基或乙基。此類化合物藉由合成容易
 10 獲得。

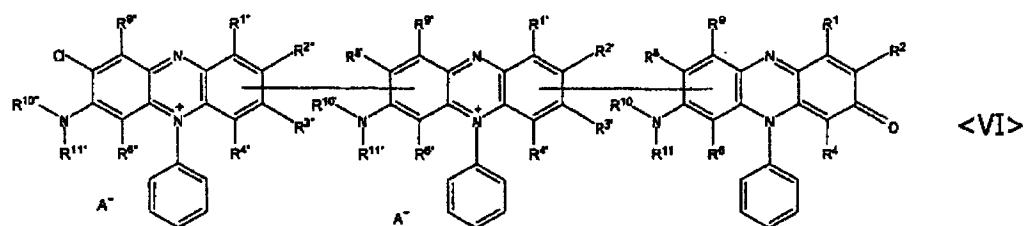
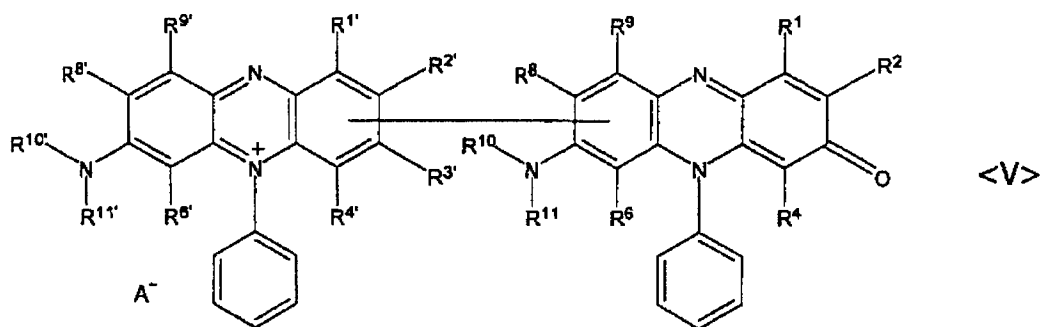
進一步，較佳地，就此類之混合物，其中，選自於一包含 R^7 , $R^{7'}$ 與 $R^{7''}$ 所構成之群組的基團中至少有一個係代表一烷基化的胺基，更特別的是，胺基係被予以
 15 單一或二取代以低級烷基，並且更佳的是，N-甲胺、N-乙胺、N,N-二甲胺以及 N,N-二乙胺。使用此類吩嗪正離子化合物於本發明混合物內，一極度高電鍍效率的優點被達成。

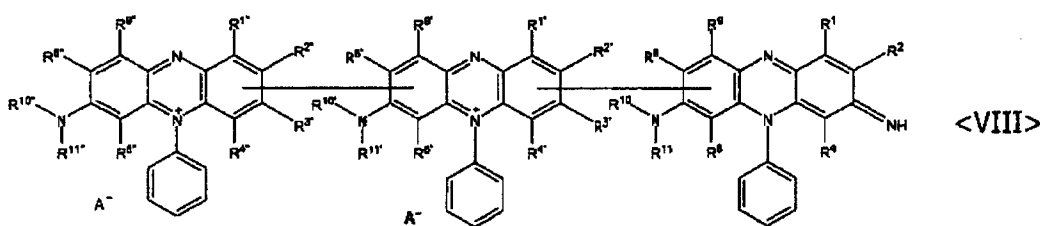
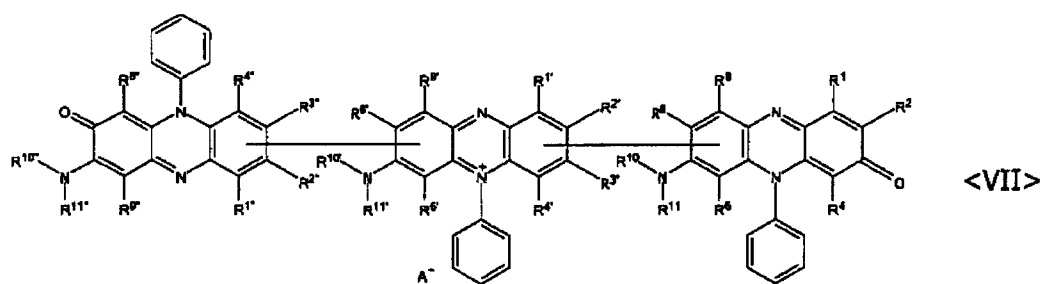
就使用混合物的進一步優點，其中，選自於一包含 R^5 , $R^{5'}$ 與 $R^{5''}$ 所構成之群組的基團中至少有一個係代表
 20 甲基或一芳基，更特別之芳基係為苯基或甲苯基。這些混合物，即使是在銅電解質中處於最低劑量時仍具有產生出最佳結果之優點，所以本沉積方法是非常有用的。

藉此，芳基基團係比烷基基團更清楚地展現出一被提高的電鍍效果。

發現到使用混合物是有利的，其中酸性陰離子 A^- 係為選自於包含硫酸、硫酸氫化物、鹵化物、四氟硼酸、
5 磷酸、硝酸、乙酸、三氟乙酸以及甲磺酸所構成之一群組。意謂著藉由氟、氯、溴、碘之鹵素一族。含有這些酸性陰離子之混合物特別地適合使用在電解的酸性銅鍍浴，因為他們對沉積條件不會有負面影響。甚者，具有這些酸離子的二聚與三聚吩嗪正離子化合物在銅鍍
10 浴中展現出良好的溶解度。

在本發明特別有效用之混合物中，該二聚和/或三聚吩嗪正離子化合物具有下列化學通式<V>、<VI>、<VII>以及 <VIII>：





其中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ 係具有前述所提及之意義以及其中 R^{10} 、 R^{11} 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{10''}$ 與 $R^{11''}$ 係代表氫或低級烷基。

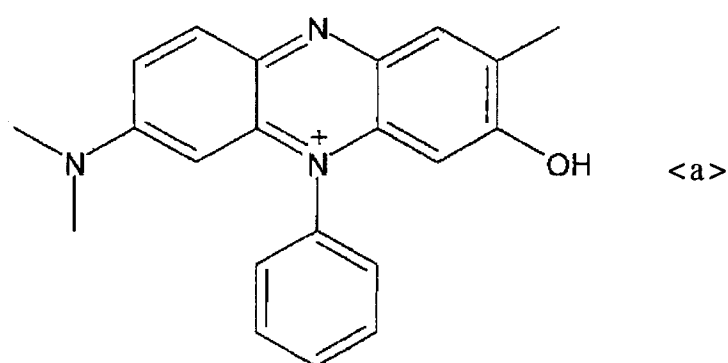
在這些例子中出現有二價的氧基基團、胺基基團或伸甲基基團，所以電荷不足之情形係形成於低聚吩嗪正離子化合物，此係由於個別醌結構之形成所致。

在這些化合物的所有 R^1 ， R^2 ， R^4 ， R^6 ， R^7 ， R^8 ， R^9 ， R^{10} ， R^{11} ， $R^{1'}$ ， $R^{2'}$ ， $R^{3'}$ ， $R^{4'}$ ， $R^{6'}$ ， $R^{8'}$ ， $R^{9'}$ ， $R^{10'}$ ， $R^{11'}$ ， $R^{1''}$ ， $R^{2''}$ ， $R^{3''}$ ， $R^{4''}$ ， $R^{6''}$ ， $R^{8''}$ ， $R^{9''}$ ， $R^{10''}$ 以及 $R^{11''}$ 基團中，可以各自分別地具有一選自於包含氫或諸如甲基或乙基之低級烷基所構成群組中之具有意義的一者。 A^- ，代表一如先前所述之一抗衡陰離子，較佳為氯化物、硫酸氫化物或四氟硼酸。

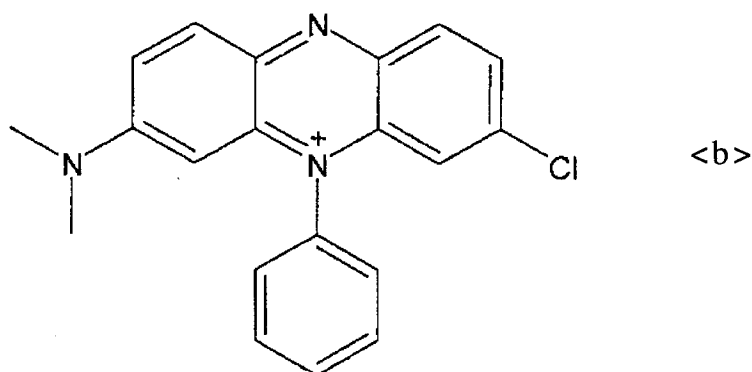
於本發明混合物中的化合物除了有良好的亮度以外，他們亦有予良好均一性的優點。

根據本發明，於混合物內之下列單體單元已被證明出是特別有效的，當它們以其明顯較低濃度存於銅電解質中仍能在高電流密度與低電流密度兩者中顯示出優異的光亮度：

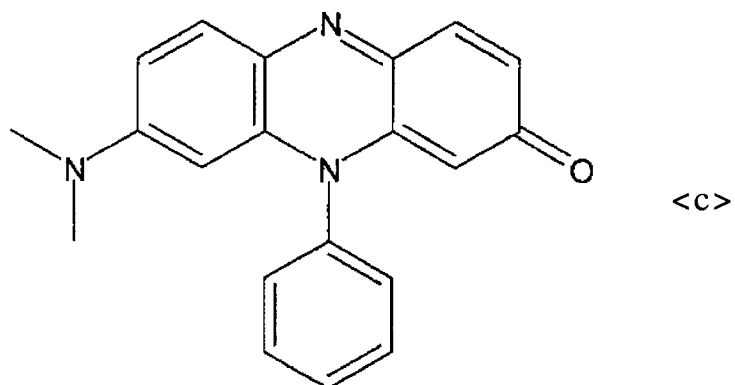
- 5 a) 7-N,N-二甲基胺基-3-羥基-2-甲基-5-苯基-吩嗪正離子係示於下列化學式：



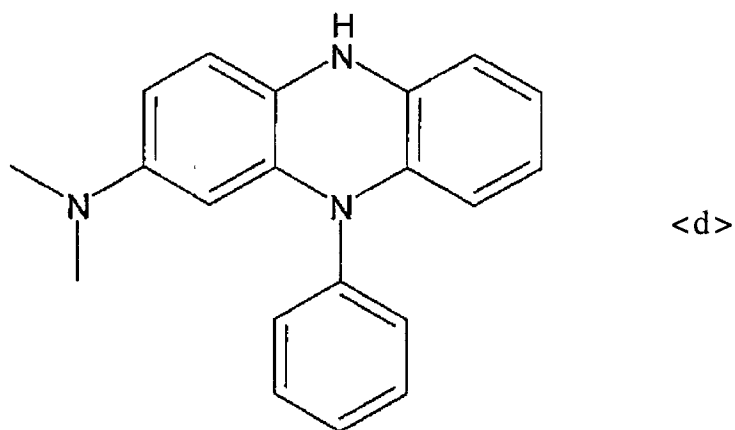
- b) 3-氯-7-N,N-二甲基胺基-5-苯基-吩嗪正離子係示於下列化學式：



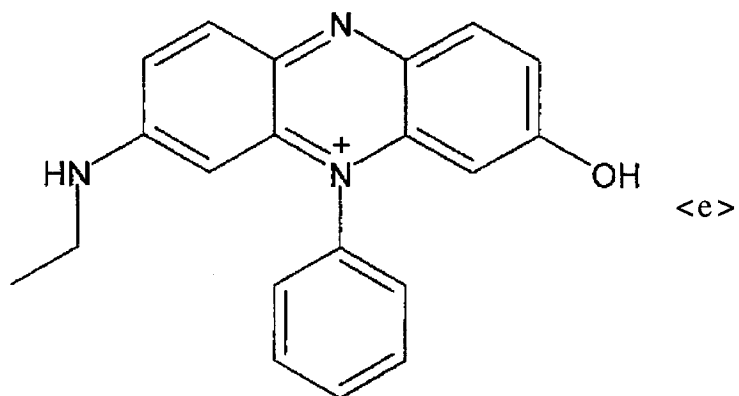
- c) 8-二甲基胺基-10-苯基-10 氫-吩嗪-2-酮係示於下列化學式：



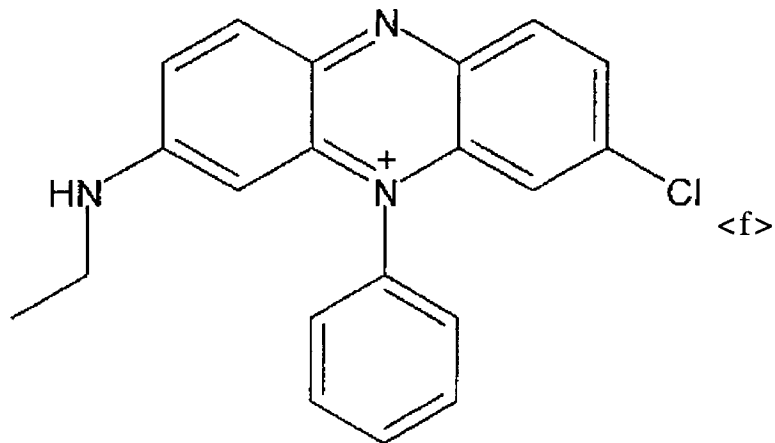
d) 2-N,N-二甲基胺基-10-苯基-5,10-二氫吩嗪係
示於下列化學式：



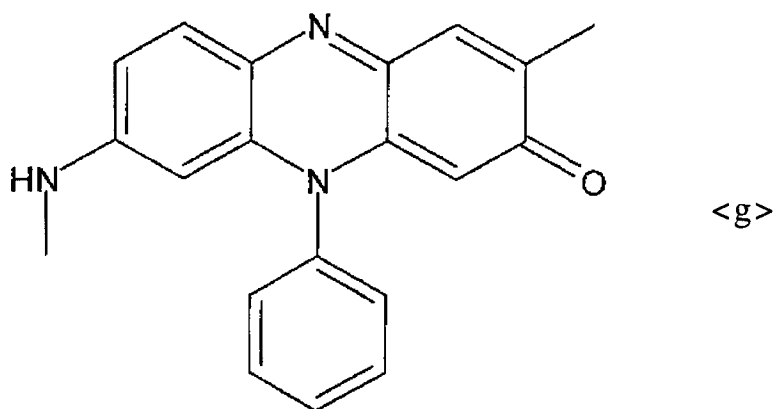
e) 3-N-乙基胺基-7-羥基-5-苯基-吩嗪正離子係示
於下列化學式：



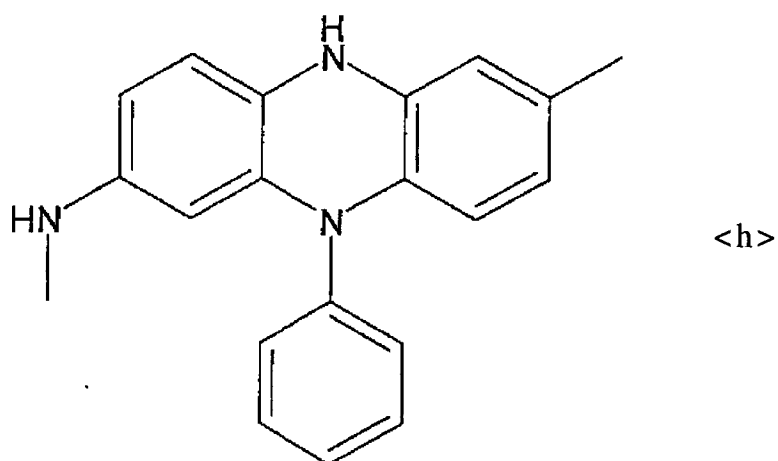
- f) 3-氯-7-N-乙基胺基-5-苯基-吩嗪正離子係示於下列化學式：



- g) 3-甲基-8-N-甲基胺基-10-苯基-10 氫-吩嗪-2-酮係示於下列化學式：

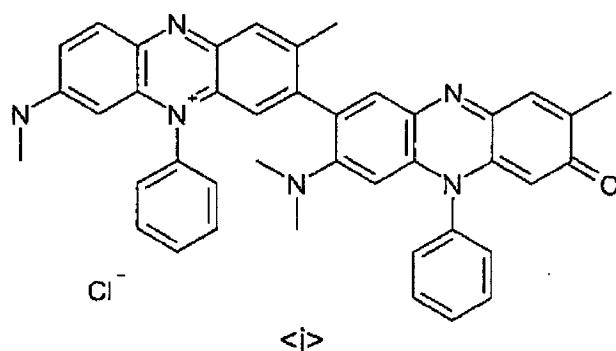


- 5 h) 7-N-甲基胺基-2-甲基-5-苯基-5,10-二氫吩嗪係示於下列化學式：

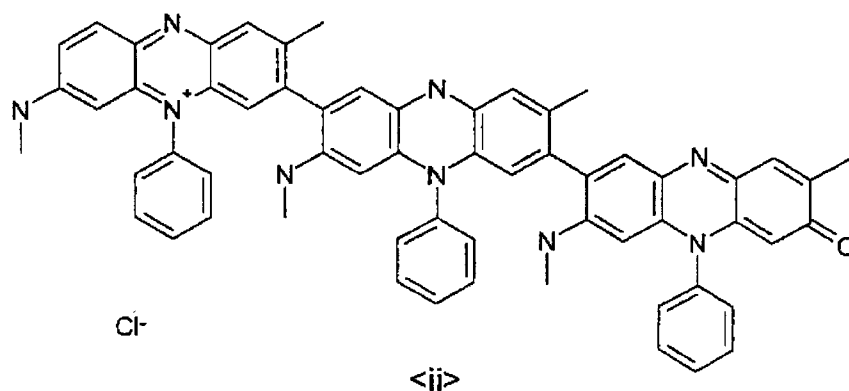


下列的低聚吩嗪正離子化合物於本發明之混合物中被偵測到，並且完美地適用於電解銅沉積以在具有一還原趨勢之高電流密度下形成燃燒：

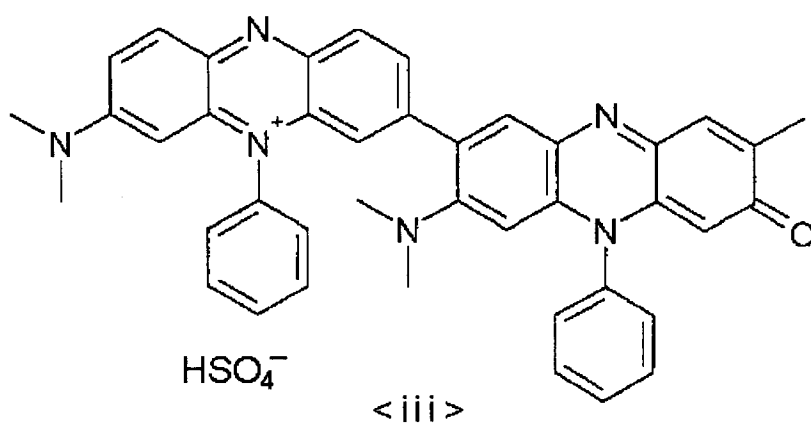
- i. 3'-N,N-二甲基胺基-3,8'-二甲基-8-(N-甲基胺基)-7'-氧基-10,5'-二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-氯化物：



- ii. 3,8',8''-三甲基-8,3',3''-參-(N-甲基胺基)-7''-氧基-10,5',5''-三苯基-5',10',5'',7''-四氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-10-正離子-氯化物：



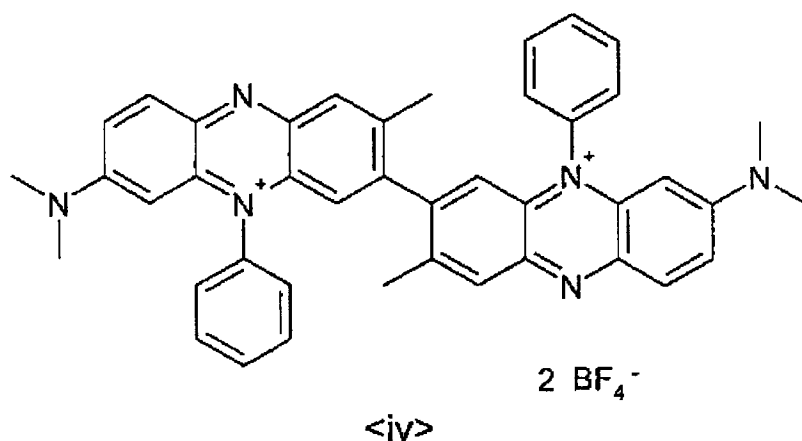
- iii. 8,3'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8'-甲基-7'-氧基-10,5'-二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-硫酸氫鹽：



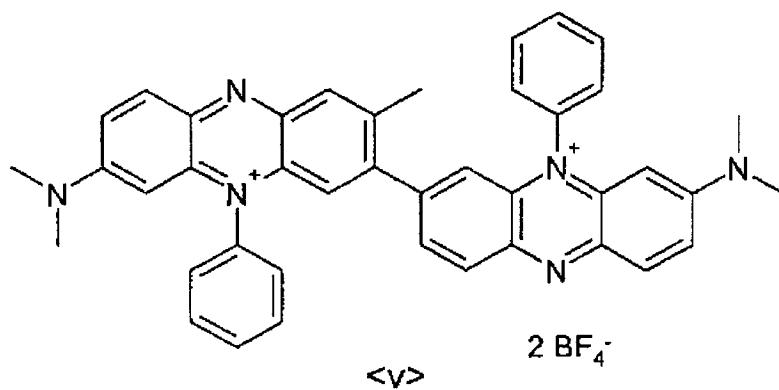
5

於本發明中，具有非常良好效用之另外物質為：

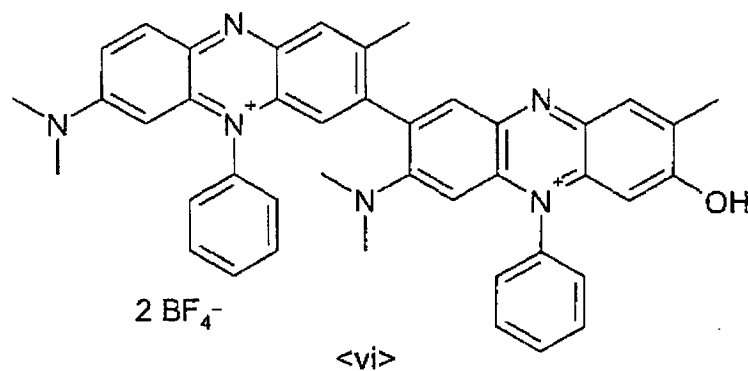
- iv. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-3,3'-二甲基-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽：



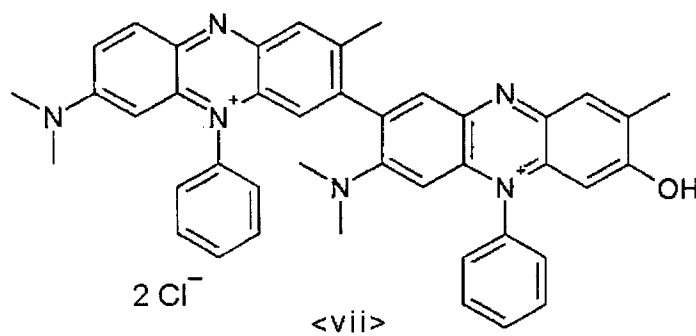
- v. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二苯基-3-甲基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽：



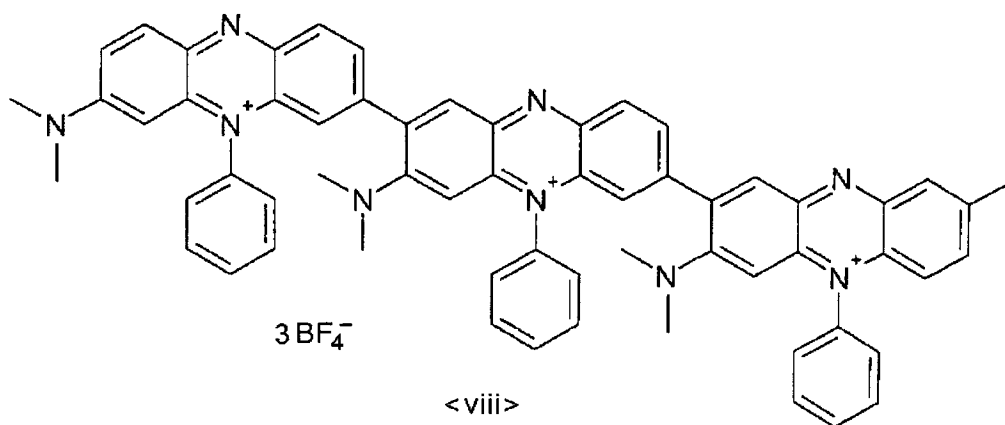
- vi. 3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基-7-羥基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-四氟硼酸鹽：



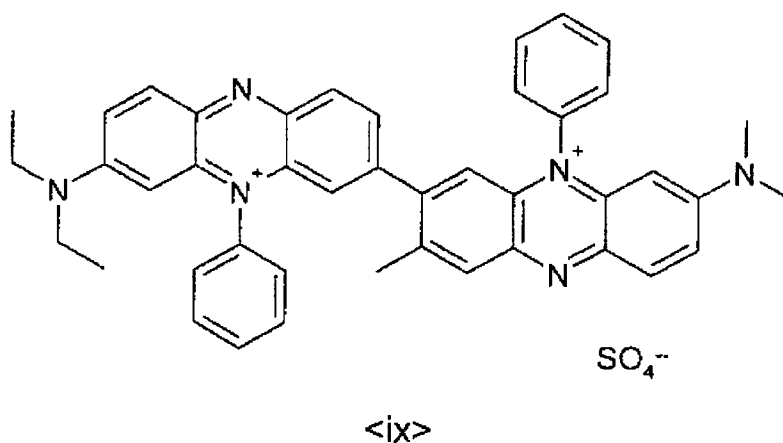
- vii. 3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基-7-羥基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化鹽：



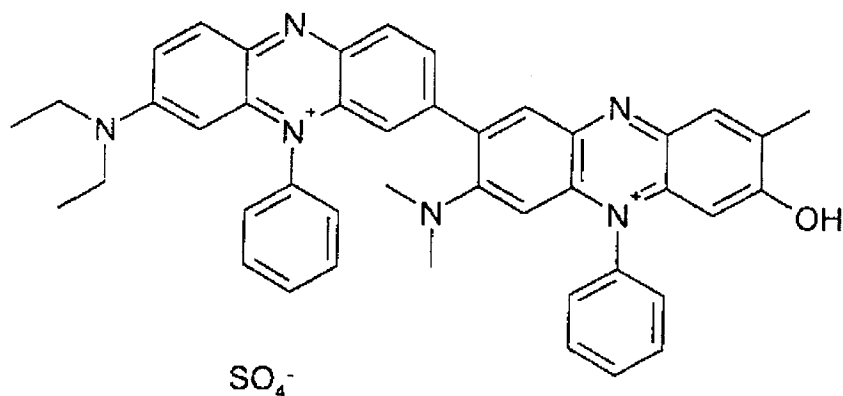
- viii. 3,8',8''-參-(N,N-二甲基胺基)-8-甲基-5,10',10''-三
 苯基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-5,10',10''-正離子-四氟
 硼酸鹽：



- 5 ix. 8'-N,N-二乙基胺基-8-N,N-二甲基胺基-3-甲基
 -10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-
 硫酸鹽：

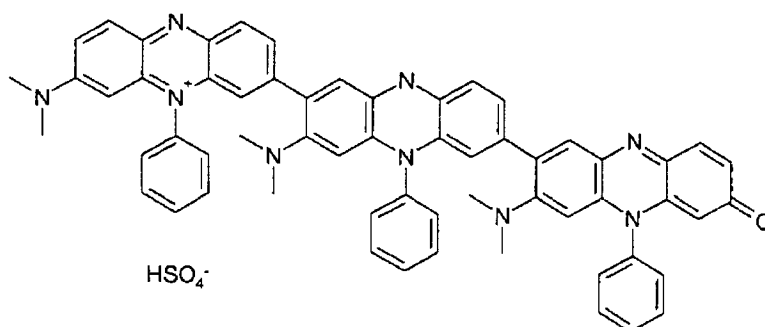


- x. 8'-N,N-二乙基胺基-3-N,N-二甲基胺基-7-羥基-18-
 10 甲基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-6,10'-正離子
 -硫酸鹽：



<x>

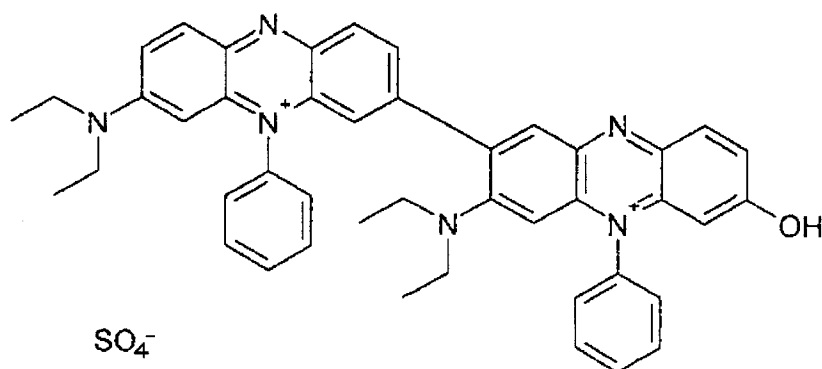
- xi. 8,3',3'- 參 -(N,N- 二 乙 基 胺 基)-7- 羥 基 - 氧 基
-10,5',5''-三 苯 基-5',10',5'',7''-四 氫-[2,2',7',2'']三
聯 吩 嗪 -10-正 離 子-硫 酸 氫 鹽 :



<xi>

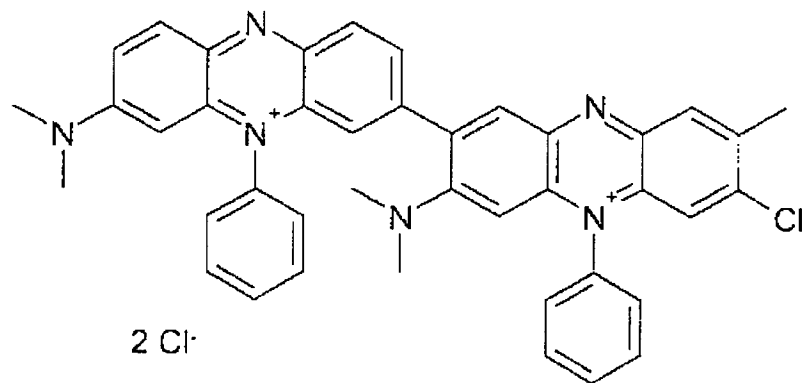
5

- xii. 3,8'- 貳 -(N,N- 二 甲 基 胺 基)-7- 羥 基 -5,10'- 二 苯 基
-[2,2'] 二 聯 吩 嗪 基-6,10'-正 離 子-硫 酸 鹽 :



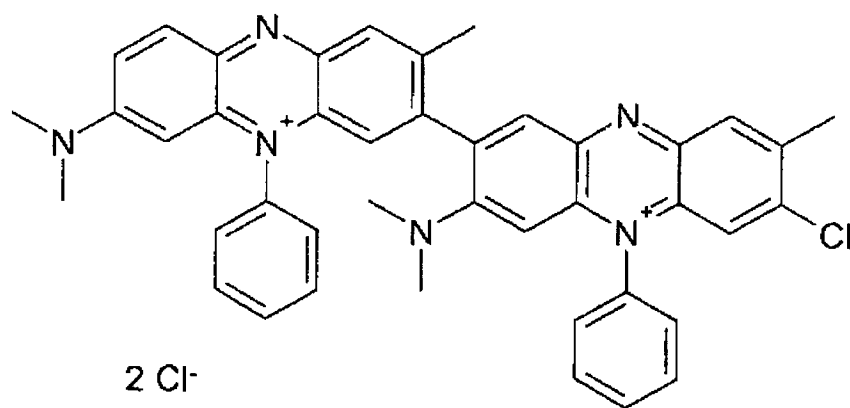
<xii>

- xiii. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-5,10'-二苯基-8-甲基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化鹽：



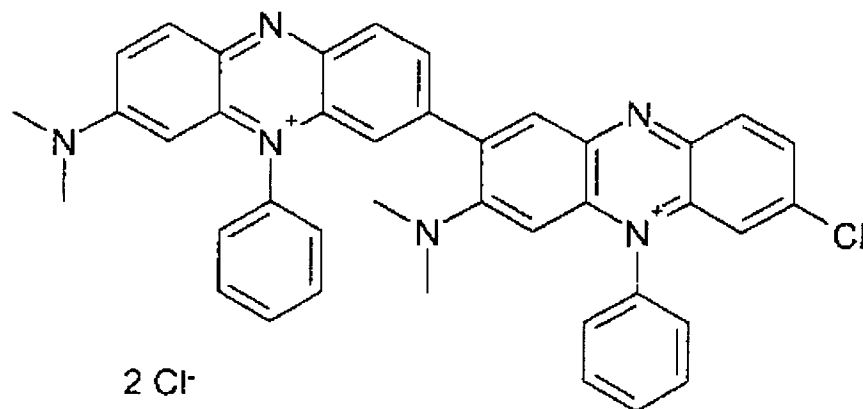
<xiii>

- xiv. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化鹽：



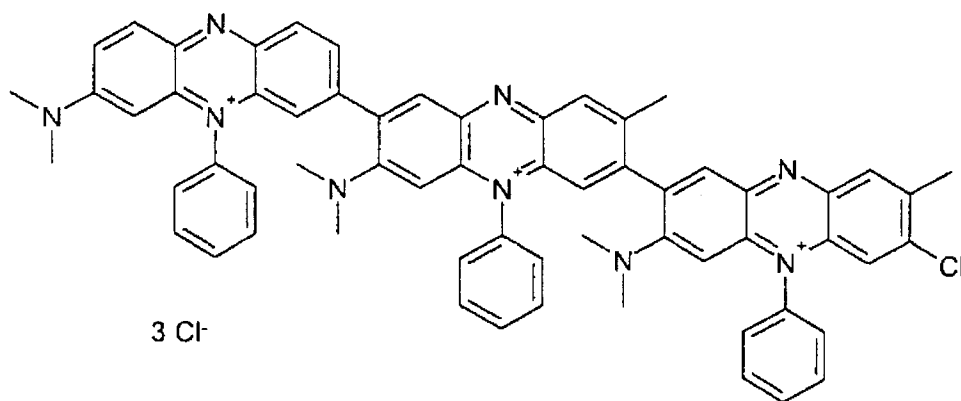
<xiv>

- xv. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化鹽：



<xv>

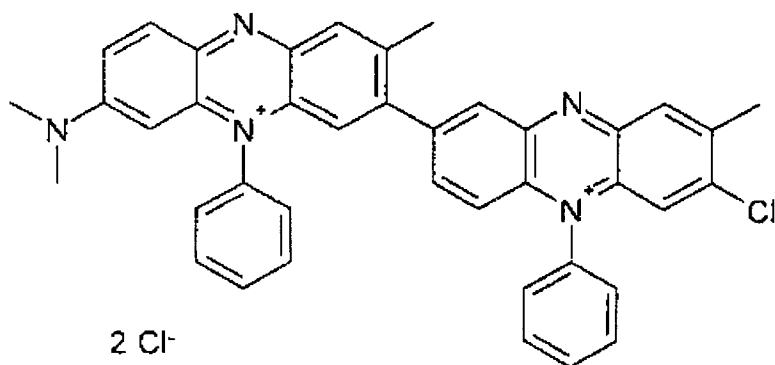
xvi. 7-氯-3,8',8''-参-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10',10''-三苯基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪基-5,10',10''-正離子-氯化鹽：



<xvi>

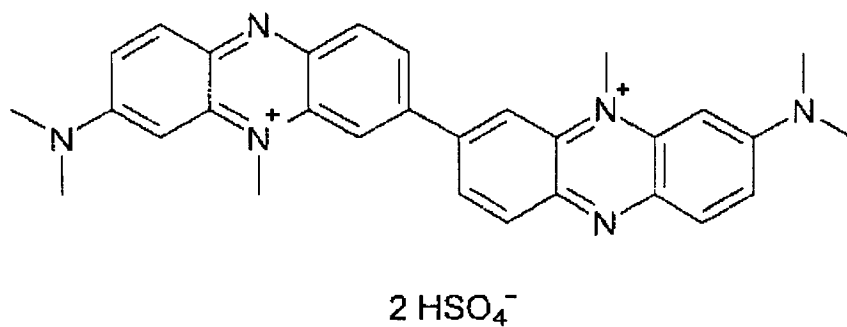
5

xvii. 7-氯-8,1'-二甲基-8'-N,N-二甲基胺基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化鹽：



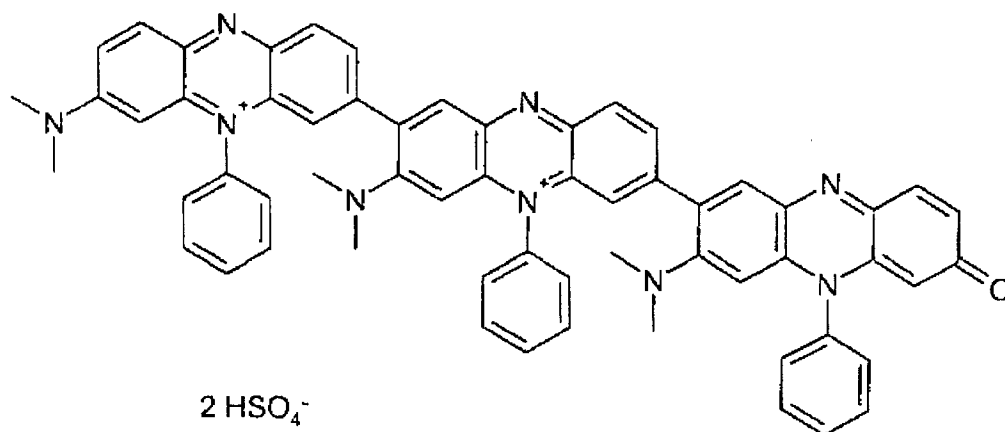
<xvii.>

xviii. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二甲基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-硫酸氫鹽：



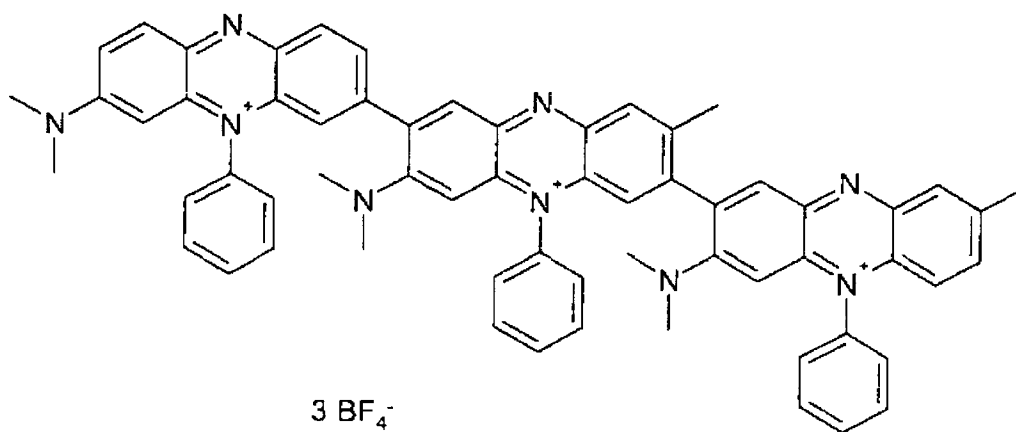
<xviii>

5 xix. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-7-氧基-10,5',5''-三苯基-5'',7''-二氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-10,5'-正離子-硫酸氫鹽：



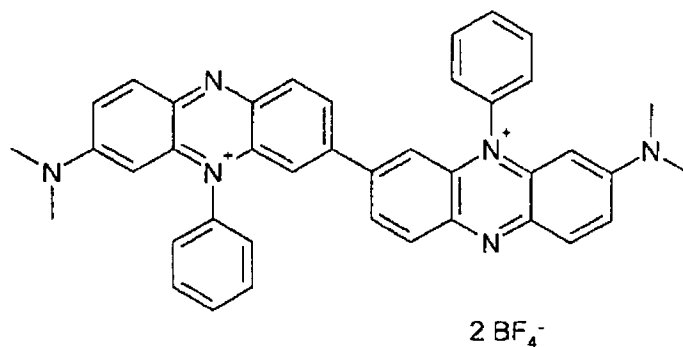
<xix>

xx. 8,3',3''-參-(N,N-二乙基胺基)-8-甲基-5,10',10''-三
 苯基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-5,10',10''-正離子-四氟
 硼酸鹽：



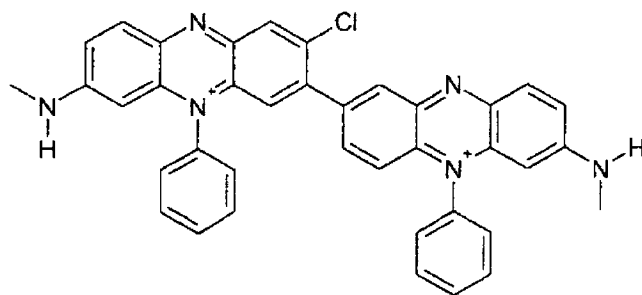
<xx>

5 xxi. 8,8'-貳-(N,N-二乙基胺基)-10,10'-二苯基-[2,2']二
 聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽：



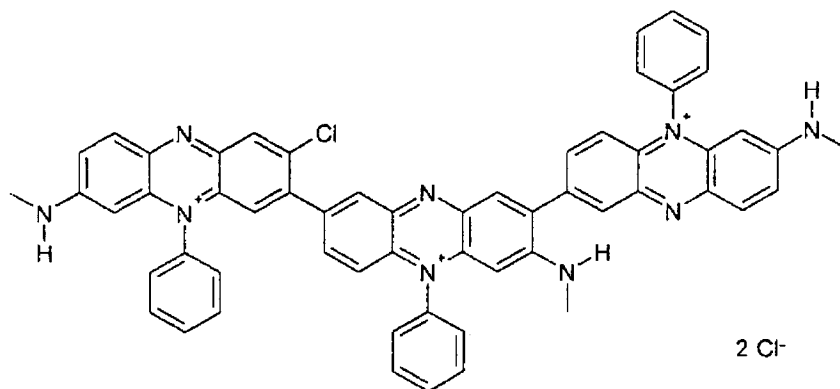
<xxi>

xxii. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-3-氯-10,10'-二苯基-
 [2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-氯化鹽：

2 Cl⁻

<xxii>

xxiii. 3,3',3''-參-(N-甲基胺基)-8''-氯-5,5',5''-三苯基-[8,2';8',7'']三聯吩嗪-5,5',5''-正離子-氯化鹽：

2 Cl⁻

<xxiii>

5 本發明混合物中的二聚與三聚吩嗪正離子的特性與具體內容可藉由使用下列方法來確認：

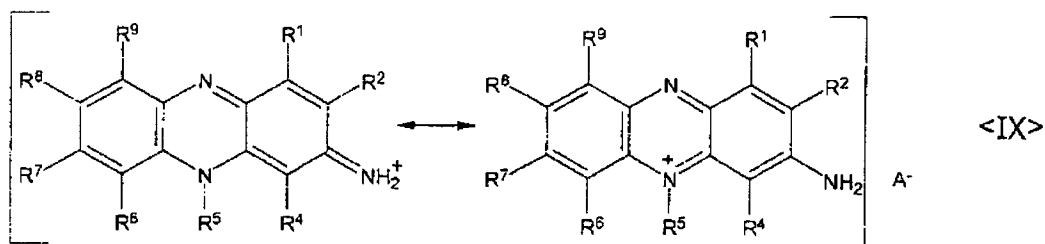
為確認與定量包含於依據本發明混合物中的化合物，質譜儀被特別用於本案中，較佳地，光譜係在下列條件下被予以紀錄：藉由電子噴離子化之手段來電偶至
 10 四極質譜儀(ESI/MS)或四極離子阱(ESI/QIT-MS)，藉由基質輔助雷射脫附游離手段來電偶至四極離子阱(AP-MALDI/QIT-MS)，或藉由基質輔助雷射脫附游離手段來電偶至時間式飛行質譜儀(MALDI-TOF)。較佳為

MALDI 方法。為定量地偵測出該化合物，於質譜儀中之所有訊號的總和被設定於 100 mol-%。所偵測出的個別訊號係以其高度來對應。藉此，得以假設針所指派之分子峰值的電離度與敏感度係處於相同高水準。

5 可另擇地，該低聚吩嗪正離子亦可使用其他方法而被予以定量地偵測到，該方法為藉由一質譜儀連接以一高液相層析單元(LC-MS-coupling)，此係為了透過質譜儀來指派 HPLC 層析內的個別峰值之目的。在藉由 LC-MS 耦合之手段而於一參考混合物內做一第一次偵測後，在不需 LC-MS-耦合下，可以藉由考慮用於測定之峰值的滯留時間繼而來操作定量測定。

 可另擇地，該 HPLC-方法亦可用於定量地偵測出混合物中的低聚吩嗪正離子化合物，特別是使用凝膠滲透層析。為改善正電荷性之化合物的分離，可將陰離子性的潤溼劑添加至本案的溶劑(洗提液)中來形成離子對(離子對層析)。

 就具有先前所說明之結構而且被包含在本發明混合物中低聚吩嗪正離子化合物，其係可於一序列之重氮化，以及在一鍋法反應中藉由轉換化學通式為<IX>之單體吩嗪正離子化合物來將所反應之該重氮化合物形成至該低聚吩嗪正離子化合物上而被獲得：



其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 與 R^9 係具有相同於先前化學通式 <I> 與 <II> 之該低聚吩嗪正離子化合物所賦予之定義。

5 該術語"一鍋法反應"是指低聚吩嗪正離子化合物之合成可在僅為一單一反應器之內來實施而無須移除任何中間產物，例如所提及之重氮化合物。本發明在轉換中間產物至另一反應器時無須進一步基本診斷檢查之目的不會受到挫敗，換言之，不需乾燥。

10 設若該反應可於一適當尺度之單一反應器中發生，"該合成"仍應視為是一鍋法反應，即使實際上是使用多於一個反應器。

較佳地，反應係使用氮氣來進行，更特別者為氮鹽或於酸中之亞硝基硫酸，較佳者為諸如氟磷酸、磷酸、
15 氫溴酸之無機酸，最佳者為氫氯酸、硫酸、四氟硼酸以及其混合物。

合成時，例如更可取此類的藏紅染料來使用，其中 R^1 、 R^4 、 R^6 與 R^9 係各自獨立地代表氫、 R^5 代表苯基以及 R^7 代表 $NR^{10}R^{11}$ ，其中的 R^{10} 與 R^{11} 係各自獨立地具
20 有前述對於該化學通式 <V>、<VI>、<VII> 與 <VIII> 中

相同基團所給予定義中之一者，更特別者係為氫與低級烷基。

於本發明混合物中之該低聚吩嗪正離子化合物亦可在一鍋法中使用如前述該化學通式<IX>中的不同的單體吩嗪正離子化合物。

藉此，該重氮化鹽類可在原處來反應於該低聚吩嗪正離子化合物，並且反應可以在適當的催化劑存在下，諸如鹼金屬黃原酸鹽、鹼金屬硫氰酸鹽以及鹼金屬硒代氰酸鹽，以及以及所有上述過渡金屬與他們的 25 種化合物之存在下來被實施，此 25 種化合物，諸如元素銅與其化合物，例如銅(I)-與銅(II)-鹵化物、氧化銅以及相關的銅擬鹵化物、鎳、鈮與鐵。該催化劑較佳地係呈粉末形式。

本發明之在原處方法係為一鍋法，於其中亞硝酸鈉或亞硝基硫酸被予以徐緩地加入至被散浮在無機酸中的染料，在”有”或”無”前述之催化劑下，在一增高的溫度，較佳地在一溫度至少為 15°C，以及特別是在 30-60°C，所以，繼由分開的先行重氮化，繼而進行反應來形成低聚吩嗪正離子化合物之是不會被實施的。

在反應已終止後，反應產物係較佳地被引入至氫氧化鈉鹼液或含鉀之鹼液，或者被置入在一重量比小於 1%之硫酸濃度內，以及結果所得之固體被予以過濾出來。

根據本發明來製備之方法將以下列實施例來做解釋：

較佳實施例之詳細說明

製備例 1：

5 1 g 的 3-胺基-7-N,N-二甲基胺基-2-甲基-5-苯基-吩嗪正離子氯化物與 174 mg 的銅粉末被散浮於 15 ml、50 %重量計之四氟硼酸中，並被加熱至 65°C。繼之，一飽和水性之亞硝酸鈉溶液 (570 mg 溶於 10 ml 水) 被予以徐緩地滴加之，接著在此一溫度下另攪拌半小時。

10 反應產物被冷卻至室溫，以及反應混合物被導入於一 50%重量計之氫氧化鈉鹼液中。所得的黑色固體被予以濾出並乾燥之。

產量：520 mg 的低聚吩嗪正離子化合物 1，其係由下列所構成：

- 15 • 大約 30 莫耳百分比之 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-3,3'-二甲基-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽(化合物<iv>)，
- 大約 30 莫耳百分比之 3,8',8"-參-(N,N-二甲基胺基)-8-甲基-5,10',10"-三苯基-[2,2';7',2"]三聯吩嗪
- 20 -5,10',10"-正離子-四氟硼酸鹽(化合物<viii>)，
- 大約 15 莫耳百分比之 3'-N,N-二甲基胺基-3,8'-二甲基-8-(N-甲基胺基)-7'-氧基-10,5'-二苯基

-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-氯化物
(化合物<i>)</i>)，以及

- 大約 15 莫耳百分比之 3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基-7-羥基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-四氟硼酸鹽(化合物<vi>)。

製備例 2：

10 g 的 3-胺基-7-N,N-二甲基胺基-2-甲基-5-苯基-吩嗪正離子氯化物以及 2.351 g 的銅粉末被散浮於 100 ml、50%重量計的四氟硼酸內，以及被加熱至 50°C。繼之，一飽和水性亞硝酸鈉溶液 (4.164g 溶於 15 ml 水) 被予以徐緩地滴加之，接著在此一溫度下另攪拌 1 個小時。反應產物被冷卻至室溫，以及反應混合物被導入於一 50%重量計之氫氧化鈉鹼液中。所得的黑色固體被予以濾出並乾燥之。

15 產量：9.8 g 的低聚吩嗪正離子化合物 2，其係由下列所構成：

- 30 莫耳百分比之 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-3,3'-二甲基-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽(化合物<iv>)，
- 30 莫耳百分比之 3,8',8''-三甲基-8,3',3''-參-(N-甲基胺基)-7''-氧基-10,5',5''-三苯基-5',10',5'', 7''-四氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-10-正離子-氯化物(化合物<ii>)，

- 15 莫耳百分比之 3'-N,N-二甲基胺基-3,8'-二甲基-8-(N-甲基胺基)-7'-氧基-10,5'-二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-氯化物(化合物 <i>), 以及

- 5 • 大約 15 莫耳百分比之 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二苯基-3-甲基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽(化合物 <v>)。

第一個化合物 <vi>可藉由具有一聚糊精管柱(置於高氯酸中)之凝膠滲透而自混合物中被予以分離出來。

- 10 化合物 <vi>的純度大於 90 %。

製備例 3：

- 1.5 g 的 3-胺基-7-N,N-二甲基胺基-2-甲基-5-苯基-吩嗪正離子氯化物，1.5 g 的 3-胺基-7-N,N-二乙基胺基-5-苯基-吩嗪正離子氯化物以及 590 mg 的銅粉末被散
- 15 浮於 100 ml、50%重量計的硫酸內，以及被加熱至 50°C。繼之，一飽和水性亞硝酸鈉溶液(1.226g 溶於 10 ml 水)被予以徐緩地滴加之，接著在此一溫度下另攪拌 1 個小時。反應產物被冷卻至室溫，以及反應混合物被導入於一 50%重量計之氫氧化鈉鹼液中。所得的黑色固
- 20 體被予以濾出並乾燥之。

產量：0.8 g 的低聚吩嗪正離子化合物 3，其係由下列所構成：

- 45 莫耳百分比之 8'-(N,N-二甲基胺基)-8-N,N-二
 甲基胺基-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基
 -10,10'-正離子-硫酸鹽(化合物<ix>)，
- 5 • 15 莫耳百分比之 8,3'-貳-(N,N 二乙基胺基)-8'-甲
 基-7'-氧基-10,5'-二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩
 嗪基-10-正離子-硫酸氫鹽(化合物<iii>)，
- 15 莫耳百分比之 8,3',3"-參-(N,N-二甲基胺基)
 -7"-氧基-10,5',5"-三苯基-5',10',5", 7"-四氫
 -[2,2';7',2"]三聯吩嗪-10-正離子-硫酸氫鹽(化
 10 物<xi>)，以及
- 大約 15 莫耳百分比之 3,8'-貳-(N,N-二乙基胺
 基)-7-羥基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-6,10'-
 正離子-硫酸鹽(化合物<v>)。

因此所得之本發明吩嗪正離子化合物係獨自地或
 15 是組合以光澤劑或潤溼劑而被添加至一銅電解液，更特
 別的是加入至一酸(較佳為硫酸)之酸浴中。

為允許一銅層之電解沉積在一工作件之上，後者與
 鍍浴一起接觸陰極。該鍍浴包含酮離子以及本發明的低
 聚吩嗪正離子化合物。為金屬沉積，一繼而被予以引發
 20 之電流密度係流動於該工作件與該陰極之間。

銅電解質的基本組成物可於一廣範圍之內做改
 變。一般而言，一含有溶液之酸性水性銅離子，其係具
 有下列所使用之組成物：

5 水合硫酸銅	20-300 g/l
較佳為	180-220 g/l

濃硫酸	50-350 g/l
較佳為	50-90 g/l

氯離子	0.01-0.25 g/l
較佳為	0.05-0.14 g/l

除硫酸銅之外，至少於一部份也可使用其他銅鹽。亦可將硫酸部分地或全部地被予以取代以氟硼酸、甲磺酸或其他酸。氯離子亦可以以鹼金屬氯化物(例如，氯化鈉)，或呈分析級純度形式之氫氯酸來添加。設若添加物中含有鹵素離子，則所添加之氯化鈉可以部分地或全部地被予以散浮。

本發明之低聚吩嗪正離子化合物，較佳地係以 0.00005- 0.1 g/l 之一濃度被添加至鍍浴中。

鍍浴中可進一步包含現有的光澤劑、均化劑或潤溼劑。為了得到展現出預定物理性質之明亮銅沉積物，至少一水可溶解之硫化物以及一包含高分子量化合物之氧化物可被添加至本案的酸浴中。亦可使用如含有硫化物之氮化物和/或聚氮化合物之另外添加物。

立即可使用之鍍浴係含有下列濃度範圍內的這些個別成份：

一般氧化物包含，

高分子量化合物 0.005 -20g/l

較佳為 0.01 -5g/l

一般水可溶之有機硫化物 0.0005-0.4g/l

較佳為 0.001 -0.15g/l

有些具有高分子量化合物之可使用氧化物係描述於後：羧基甲基纖維素、壬基苯基-聚二醇醚、辛烷二醇-貳(聚二醇醚)、辛基聚二醇醚、油酸聚二醇酯、聚乙二醇-聚丙二醇(嵌段或共聚合產物)、聚乙二醇、聚乙二醇-二甲基醚、聚丙二醇、聚乙烯醇、 β -苯酚聚二醇醚、硬酯酸聚二醇酯、十八烷酮聚二醇酯。

一些硫化物係說明如下：3-(苯基併噻唑基-2-硫)-丙基磺酸之鈉鹽、3-巰基丙烷-1-磺酸之鈉鹽、伸乙基二硫二丙基磺酸之鈉鹽、貳-(p-硫併苯基)-二硫化物之二鈉鹽、貳-(ω -硫併苯基)-二硫化物之二鈉鹽、貳-(ω -硫併丁基)-二硫化物之二鈉鹽、貳-(ω -硫基羥基丙基)-二硫化物之二鈉鹽、貳-(ω -硫併丙基)-二硫化物之二鈉鹽、貳-(ω -硫併丙基)-三硫化物之二鈉鹽、O-乙基-二硫碳酸-(ω -硫併丙基)-酯之鉀鹽、巰基乙酸、O-乙基-貳-(ω -硫併丙基)-酯之二鈉鹽以及硫代磷酸-參-(ω -硫併丙基)-酯之三鈉鹽。針對水溶解度，相關的官能性基團已被予以併入。

包含氮之硫化物，更為特別的是含有硫的氮化物，

較佳的為硫脲衍生物和/或聚氮化合物，例如聚醯胺與聚胺，可以下列濃度來使用：

0.0001 – 0.50 g/l

較佳為

0.0005 -0.04 g/l

較佳之含有硫的氮化物係說明於後續：N-乙醯基硫脲、N-三氟化乙醯基硫脲、N-乙基硫脲、N-氰基乙醯基
5 硫脲、N-烯丙基硫脲、o-甲苯基硫脲、N,N'-伸丁基硫脲、噻唑烷硫醇(2)、4-噻唑啉硫醇(2)、咪唑啉硫醇(2)(N;N'-伸乙基硫脲)、4-甲基-2-嘧啶硫醇、2-硫脲嘧啶、糖精之鈉鹽。

較佳的聚氮化合物例示於後續：聚乙烯亞胺、聚乙
10 烯醯亞胺、聚丙醯酸亞醯胺、聚丙烯亞胺、聚丁烯亞胺、N-甲基聚乙烯亞胺、N-乙醯基聚乙烯亞胺、N-丁基聚乙
烯亞胺。

為製備該鍍浴，個別的成分被加入至該基本組成物中。鍍浴之操作條件可更特別地以下列而被設定：

15 pH 值： < 1

溫度： 15°C-50°C，較佳為 20°C -40°C

陰極電流密度 0.5-12 A/dm²，較佳為 3-7 A/dm²

電解質可以經由一強烈的流體流動被予以攪拌並且可能地注入以乾淨的空氣，藉此使電解質的表層受到
20 強力的攪拌。此舉係在使最接近於電極之物質的轉換達
最大化並且容許有較高的電流密度。陰極的移動亦促進了物質轉換於該表層的各處。由電極所增高之對流與移

動係允許於去達成持續的、擴散受控的沉積。移動可以是在水平向或是垂直向和/或藉由震動所引起。組合以空氣注入會特別有效。

5 為了保持銅含量之恆定，可藉由分解銅電極來使銅被予以電化地再補足。用於陽極的銅可以是含有磷(0.02至0.07 重量%)之銅物質。銅極可被予以封在一濾袋中。也有可能使用由鍍鈦或其他鍍層所做成之置入陽極。在現在習知技術的生產線上，在線上作業時，工作

10 件是以垂直向或水平向被塗鍍。有必要時，可以將用來攔住機械性的和/或化學性的殘餘物的過濾器置入電解循環中。

本發明的銅電解質係完美地適合於製造出一裝飾沉積物。它可以進一步地用在電解地填充於印刷電路榜內的盲微孔。此構成了一未來導向技術，以使製造晶片從事者，特別是在薄膜電路軌跡方面，所提高之可信賴度係可在使用銅套技術下被達成。在一類似方法下，本發明之銅電解質係提供一簡練確切的解決之道，來將電路結構產生在積體電路製造期間所提供以凹槽(溝槽與孔)之半導體基材(晶圓)表面上。使用本發明之銅鍍方法，一幾乎不變、厚度為30(平面)的層係於晶圓的整個表面上被達致，個別的凹槽具有一高寬深比(1:10)，藉此，諸如此類之凹槽(盲微孔)被銅所填充。

20 於研讀下列方法實施例與其伴隨圖式後，將使本發明更被了解，其中：

25 圖1：顯示一根據方法實施例6(未使用本發明之混

合物)進行銅鍍後的一印刷電路板內的盲孔的橫截面；

圖2：顯示一根據方法實施例7(使用本發明之混合物)進行銅鍍後的一印刷電路板內的盲孔的橫截面。

方法實施例1 (比較測試)：

5 在一具有可溶、含銅陽極之磷的電解槽中，一具有下列組成物之銅浴被使用之：

200 g/l 五水合硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

60 g/l 濃硫酸

0.12 g/l 氯化鈉

10 下列之光澤劑被予以添加之：

1.5 g/l 聚丙烯乙二醇(800 Da (dalton)),

0.006 g/l 3-巰基丙烷-1-磺酸之鈉鹽

在一電解溫度為 25°C 以及在一電流密度為 4 A/dm^2 下，一均一、光亮、稍微朦朧之沉積物於一電刷
15 黃銅片上被獲得。

方法實施例2 (比較測試)：

依據方法實施例1，5 mg/l 的7-二甲基胺基-3-氯-5-苯基-吩嗪正離子氯化物(根據JP 60-056086 A所給予之說明來製備)進一步地被添加至電解質中。當”銅”在
20 方法實施例1所示之條件下沉積時，所獲得的銅層具有一稍微改善之外觀。在本實施例中，該黃銅片具有一較光亮之外觀但在邊緣處顯出燒焦狀，係因高電流密度在此處發生。

方法實施例3 (比較測試)：

25 5 mg/l 的聚-(7-二甲基胺基-5-苯基-吩嗪正離子)硫

酸酯[具有一大約為8000 Da之平均莫耳重]係依據方法實施例1而被予以進一步加入至電解質中。所產生之化合物係類似於DE-AS 2039831，第7欄，第2行以及前述所給予之說明。當”銅”在方法實施例1所示之條件下予以沉積時，於一電刷黃銅片上所獲得的銅沉積物具有良好的品質。該沉積物展現出一致的亮度無燒焦。刷線幾乎看不見。此係表示該銅電解質有一定的均勻化效用。

方法實施例4：

4 mg/l的本發明<iii>、<vi>、<xi>以及<xii>二聚或三聚化合物之混合物[具有一大約為8000 Da(627-913 Da)之平均莫耳重]係依據方法實施例1而被予以進一步加入至電解質中。當”銅”在方法實施例1所示之條件下予以沉積後，於一電刷黃銅片上所獲得的銅沉積物具有一非常良好之外觀。該沉積物展現出高亮度無燒焦。刷線現在完全看不見。此係表示該銅電解質有優異的均勻化效用。

方法實施例5：

僅有3 mg/l 的本發明<xiii>、<xiv>、<xv>、<xvi>以及<xvii>二聚或三聚氯化物之混合物[具有一大約為8000 Da(627-913 Da)之平均莫耳重]係依據方法實施例1而被予以進一步加入至電解質中。當”銅”在方法實施例1所示之條件下予以沉積後，該黃銅片具有一極度良好之外觀。該沉積物是極為光亮的並如鏡面般。銅片無顯示燒焦。刷線絕對看不見。此係表示該銅電解質有優異的均勻化效用縱然混合物的數量已經被予以減低。

實施例1至5之結果所可能顯示的是，含有單體吩嗪正離子化合物之氯化物所構成之混合物僅具有一低下的均勻化效用。而聚合的吩嗪正離子化合物具有一良好效用。

5 不論如何，就實施例4與實施例5所顯示的，此效用可以在使用本發明之二聚或三聚混合物時來被予以明顯地提昇，實際上，所明顯改善之效用係為藉由將氯原子併入於溶液內。在本案中，有可能將濃度做相當性地減低，但仍然獲得優異的結果。

10 方法實施例6(比較測試)：

在塗鍍一具有盲微孔之印刷電路板時，具下列組成物之銅鍍浴係被使用於一具有可溶、含銅陽極之磷之電解槽中：

150 g/l 五水合硫酸銅($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)

200 g/l 濃硫酸

0.05 g/l 氯化鈉

下列之光澤劑被予以添加之：

0.5 g/l 聚丙烯乙二醇 (820 Da (dalton)),

0.005 g/l 貳-(ω -硫并丙基)-二硫化物之二鈉鹽

20 在一電解溫度為 25°C 以及在一電流密度為 1 A/dm^2 下，一稍微朦朧之沉積物在114分鐘的暴露時間後在一具有小型盲孔(盲微孔)、預先強化之 $8 \mu\text{m}$ 印刷電路板上被予以獲得，盲孔的寬度為 $110 \mu\text{m}$ 、深度為 $60 \mu\text{m}$ 並且幾乎未被銅所填充。圖1所顯示為該盲孔的橫截面。

25 方法實施例7：

4 mg/l的本發明<iii>、<vi>、<xi>以及<xii>二聚或三聚化合物之混合物[具有一大約為8000 Da(627-913 Da)之平均莫耳重]係依據實施例6而被予以進一步加入至電解質中。當”銅”在方法實施例6所示之條件下予以沉積後，於印刷電路板上所具之外觀有被改善。寬度為110 μm 、深度為60 μm 的盲孔係完全地與選擇性地被銅所填充。在銅鍍操作後，不再有凹槽被視出。就所沉積出之銅的總數量而言，是低的。圖2係顯示此類銅鍍盲孔的一被予以拋光的橫截面。

對習知技術所知之用於盲孔之電解銅鍍而言，此一結果是一種重大的改善，因為這些盲孔可以以一較好的方式被予以填充。此一道理即在實質地改善銅鍍浴(由本發明之低聚吩嗪正離子化合物之混合物所獲得)的均勻化效用。再者，就沉積在一盲孔壁面上的銅以及被該孔所阻斷的銅層之間的連結而言，其可信賴度會比使用傳統銅鍍技術更加良好。又，使用依據本發明之混合物時，於熱錒錫衝擊測試期間內，於兩層金屬層之間無離層被偵測到，然而在這些條件下使用已知的混合物時，會有導致此類離層之危險。

需了解的是，在此所述之實施例與具體例係僅為例示之目的，以及在參照與組合以描述於本案說明書中之特徵後而啟發熟悉該項之人士來做出的各種修飾與變化，皆應被涵蓋於本發明所述之精神與範疇以及所附的申請專利範圍之內。於此所引用之所有的發表、專利與專利申請案茲被予以合併於此以作為參考。

【圖式簡單說明】

圖1：顯示一根據方法實施例6(未使用本發明之混合物)進行銅鍍後的一印刷電路板內的盲孔的橫截面；

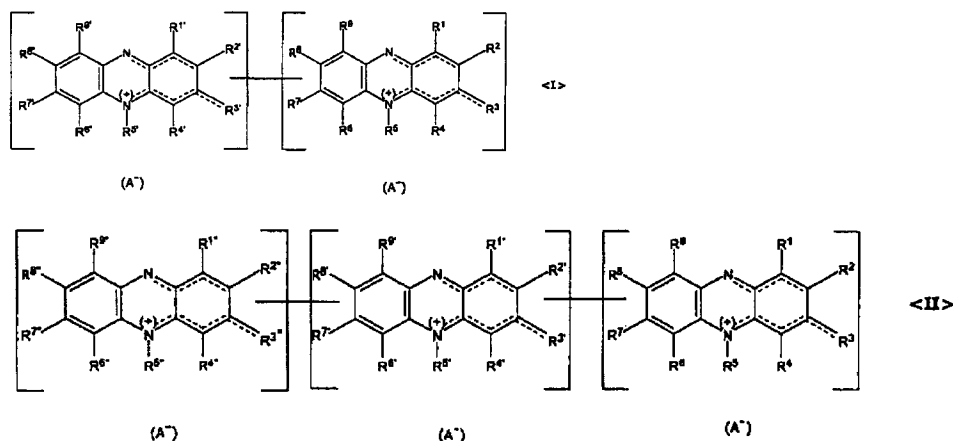
圖2：顯示一根據方法實施例7(使用本發明之混合物)進行銅鍍後的一印刷電路板內的盲孔的橫截面。

【圖式之主要元件代表符號表】

(無)

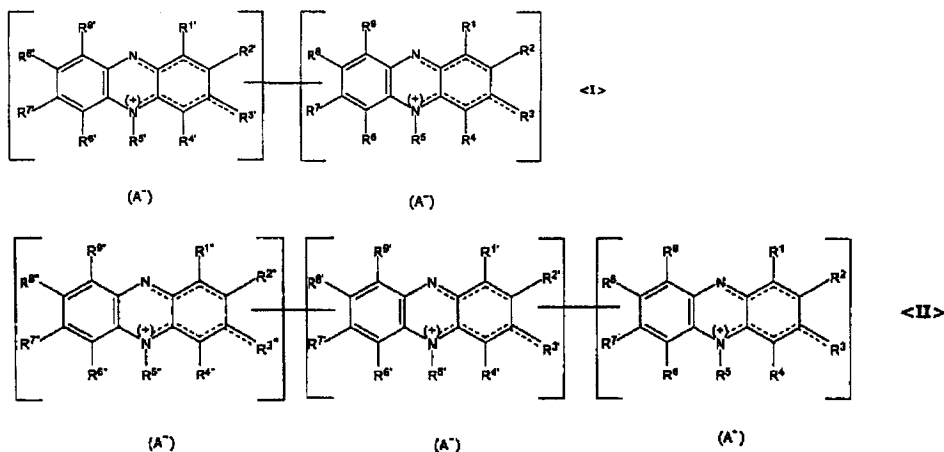
伍、中文發明摘要：

為了可再現地製造出特別均勻與明亮(亦即均一與易延展)的高度明亮銅鍍層，一種含有作為一添加劑之一由低聚吩嗪正離子化合物所構成的混合物之銅鍍浴被使用。該混合物包含至少一吩嗪正離子化合物係選自於包含下列化合物的群組：含有兩個如本專利案的申請專利範圍與說明書中所述之化學通式為<I>的單體單元之化合物以及含有三個如本專利案的申請專利範圍與說明書中所述之化學通式為<II>的單體單元之化合物以及進一步的低聚吩嗪正離子化合物。



陸、英文發明摘要：

For the reproducible manufacturing of particularly uniform and brilliant i.e., highly bright copper coatings that are leveled and ductile as well, a copper plating bath is utilized that contains as an additive a mixture of oligomeric phenazinium compounds. The mixture contains at least one phenazinium compound selected from the group comprising compounds containing two monomeric units and compounds containing three monomeric units having the general chemical formulae <I> and <II> set forth in the patent claims and in the specification as well as further oligomeric phenazinium compounds.



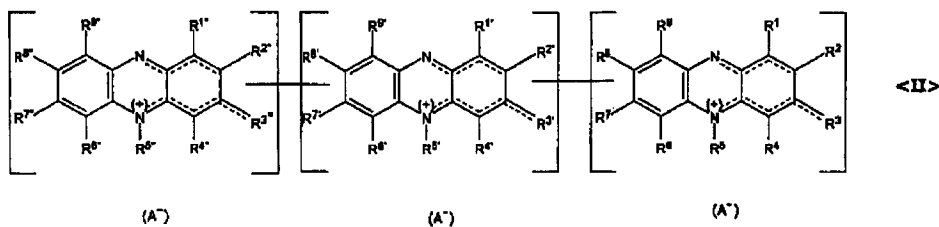
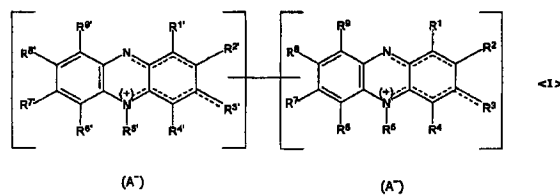
柒、指定代表圖：

(一)本案指定代表圖為：第()圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

(無)

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：



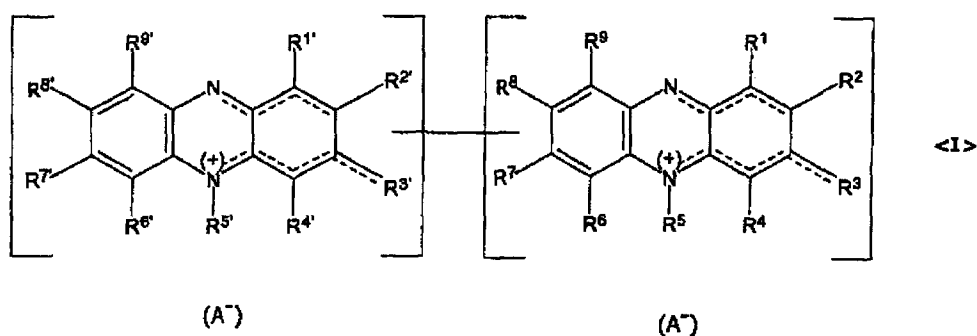
公告本

拾、申請專利範圍：

98年3月23日修正本

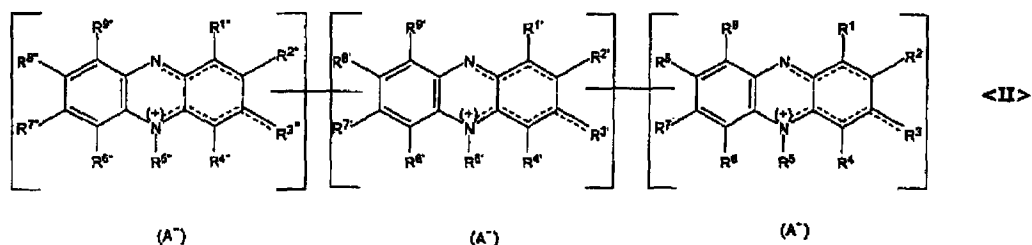
1. 一種低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其含有至少一選自於包含下列的群組中之吩嗪正離子化合物：

a) 含有具有下列化學通式<I>的二單體單元之化合物：



以及

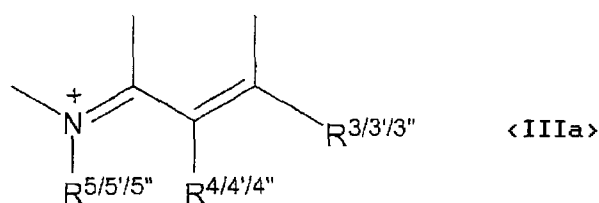
b) 含有具有下列化學通式<II>的三單體單元之化合物：

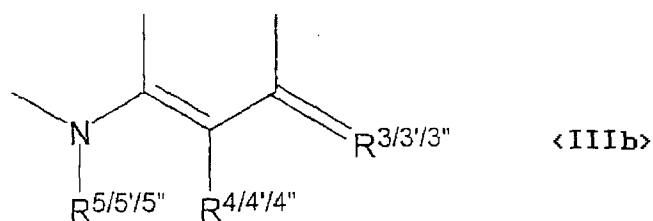


與進一步之低聚吩嗪正離子化合物，

其中，在上述化學通式<I>與<II>中，

結構單元 $N(R^{5/5'/5''})CC(R^{4/4'/4''})C(R^{3/3'/3''})$ 具有下列化學通式<IIIa>或<IIIb>當中的一者：





其中進一步地

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$

- 5 以及 $R^{9''}$ 各自分別地具有一選自於包含下列的群組中的意義：氫、鹵素、胺基、OH、CN、SCN、SH、COOH、 COO^- 之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽以及銅鹽、 C_1 至 C_8 醇之羧酸酯、 SO_3H 與 SO_3^- 之鹼金屬鹽、鹼土金屬鹽、鋁鹽以及銅鹽、 C_1 至 C_8 醇之硫酸酯、 C_1 至 C_8 之烷基、苯基與多環芳族與吡啶基、喹啉基、異喹啉基以及一將個別的單體單元鏈合在一起之單鍵，
- 10

R^5 、 $R^{5'}$ 與 $R^{5''}$ 代表各個分別相同於 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^6 、 R^7 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{7'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{7''}$ 、 $R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ 者，但有條件是它們不代表一單鍵，

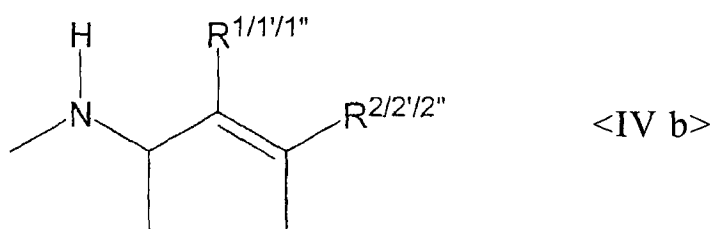
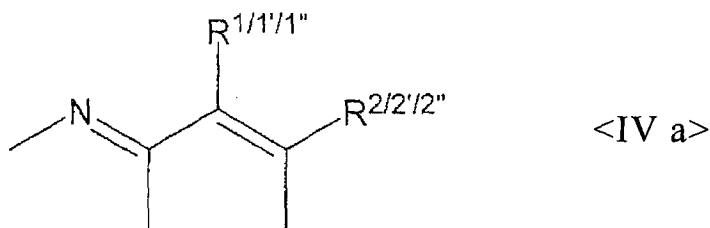
15

R^2 、 $R^{2'}$ 、 $R^{2''}$ 、 R^3 與 $R^{3''}$ 可額外地選自包含氧基、亞胺基與伸甲基所構成之群組，但有條件是，一被側氧基、亞胺基或伸甲基所取代之單體單元包含有化學通式<IIIb>之結構單元 $\text{N}(\text{R}^{5/5/5''})\text{CC}(\text{R}^{4/4/4''})\text{C}(\text{R}^{3/3/3''})$ ，

20

其中，進一步地，若該 R^2 、 $R^{2'}$ 、 $R^{2''}$ 、 R^3 與 $R^{3''}$ 非為側氧基、亞胺基或伸甲基時，其結構單元 $\text{NCC}(\text{R}^{1/1/1''})\text{C}(\text{R}^{2/2/2''})$

具有下列化學通式<IVa>或<IVb>之一者：



其中，進一步地， A^- 係為一酸性陰離子，以及

其中，進一步地，具有化學通式<I>與<II>之所有低聚吩
 嗪正離子化合物係以一為至少大約80 mol-%之數量被包
 5 含於該混合物內，

其中，在選自於包含 R^2 、 $\text{R}^{2'}$ 、 $\text{R}^{2''}$ 、 R^3 、 $\text{R}^{3'}$ 、 $\text{R}^{3''}$ 、 R^7 、 $\text{R}^{7'}$ 、 $\text{R}^{7''}$ 、 R^8 、 $\text{R}^{8'}$ 與 $\text{R}^{8''}$ 之群組的殘基中，至少有一個殘基具有
 自包含鹵素與羥基之群組中選出之一意義。

- 10 2. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中依據該化學通式<II>之低聚吩嗪化合物，選自
 包含 R^2 、 R^3 、 $\text{R}^{7''}$ 與 $\text{R}^{8''}$ 之群組之殘基中至少有一個具有一
 選自於包含鹵素與羥基之群組中的意義。
3. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合
 15 物，其中，在選自於包含 R^2 、 $\text{R}^{2'}$ 與 $\text{R}^{2''}$ 之群組中的殘基
 中至少有一個係代表 C_1 至 C_8 之烷基。

4. 如申請專利範圍第3項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中該C₁至C₈之烷基係為甲基或乙基。
5. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中，在選自於包含R⁷、R^{7'}與R^{7''}之群組中的殘基中至少有一個係代表一被烷基化之胺。
6. 如申請專利範圍第5項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中，該被烷基化之胺係選自於包含N-甲胺、N-乙胺、N,N-二甲胺以及N,N-二乙胺之群組。
7. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中，在選自於包含R⁵、R^{5'}與R^{5''}之群組中的殘基中至少有一個係代表甲基或一芳基基團。
8. 如申請專利範圍第7項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中該芳基基團係為苯基或甲苯基。
9. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中該酸性陰離子A⁻係選自於包含下列之群組：硫酸、硫酸氫化物、鹵化物、四氟硼酸、六氟磷酸、硝酸、乙酸、三氟乙酸以及甲磺酸。
10. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中於該化合物中之該單體單元係選自包含下列之群組：
 - (a) 7-N,N-二甲基胺基-3-羥基-2-甲基-5-苯基-吩嗪正離子
 - (b) 3-氯-7-N,N-二甲基胺基-5-苯基-吩嗪正離子
 - (c) 8-二甲基胺基-10-苯基-10氫-吩嗪-2-酮

(d) 2-N,N-二甲基胺基-10-苯基-5,10-二氫吩嗪

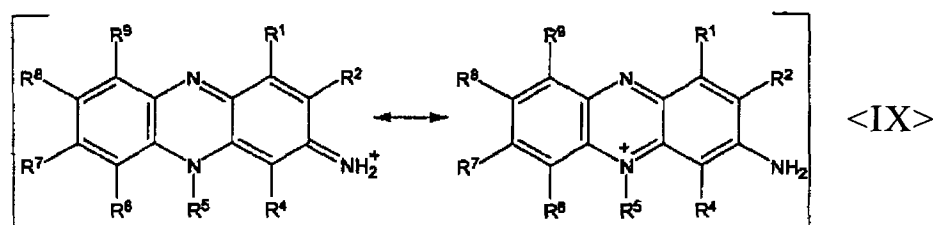
(e) 3-N-乙基胺基-7-羥基-5-苯基-吩嗪正離子

(f) 3-氯-7-N-乙基胺基-5-苯基-吩嗪正離子

(g) 3-甲基-8-N-甲基胺基-10-苯基-10氫-吩嗪-2-酮

5 (h) 7-N-甲基胺基-2-甲基-5-苯基-5,10-二氫吩嗪。

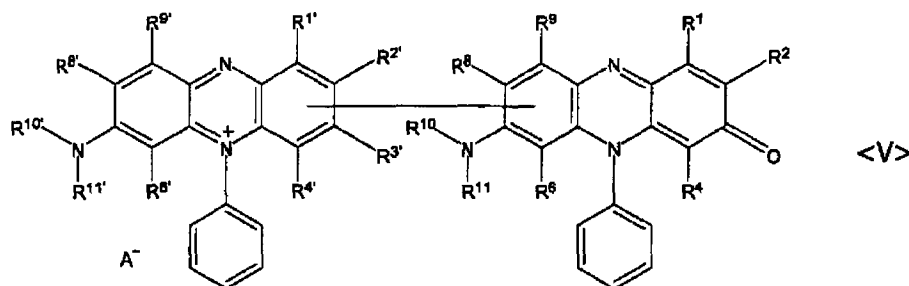
11. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中該混合物係藉由下列化學通式<IX>之至少一單體吩嗪正離子化合物的重氮化而被製備：

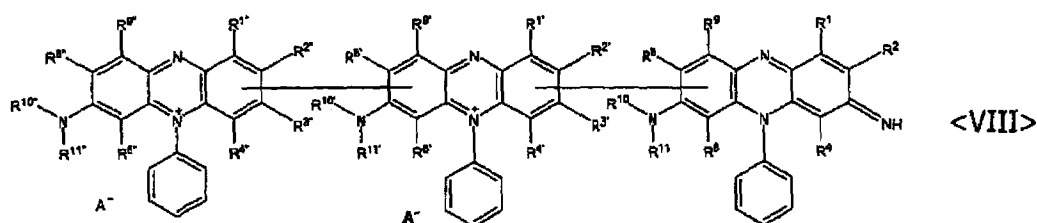
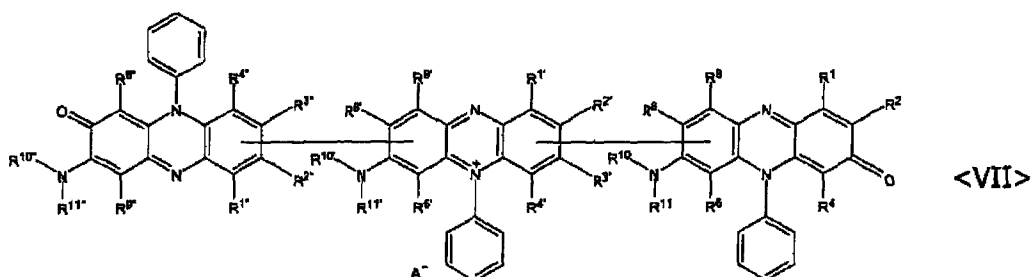
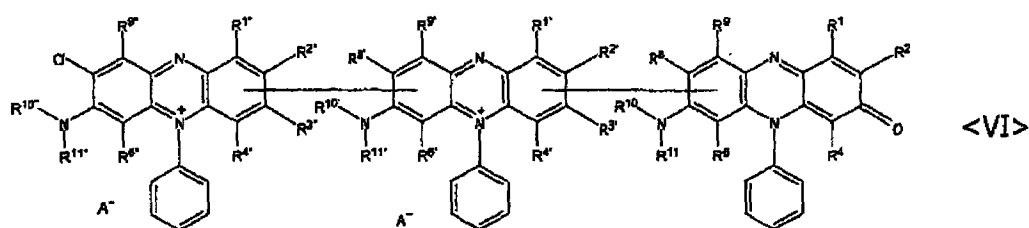


10 其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 與 R^9 具有相同於先前所賦予之定義，

以及藉由在一鍋法反應中來反應所得到的重氮化化合物而形成該低聚吩嗪正離子化合物。

12. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中該等化合物具有選自於群組所包含之下列化學通式：





其中， R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^6 、 R^8 、 R^9 、 $R^{1'}$ 、 $R^{2'}$ 、 $R^{3'}$ 、 $R^{4'}$ 、 $R^{6'}$ 、 $R^{8'}$ 、 $R^{9'}$ 、 $R^{1''}$ 、 $R^{2''}$ 、 $R^{3''}$ 、 $R^{4''}$ 、 $R^{6''}$ 、 $R^{8''}$ 以及 $R^{9''}$ 具有前述所提及之定義以及其中 R^{10} 、 R^{11} 、 $R^{10'}$ 、 $R^{11'}$ 、 $R^{10''}$ 與 $R^{11''}$ 係代表氫或 C_1 至 C_8 之烷基。

13. 如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物，其中它們係選自於包含下列化合物之群組：

- i. 3'-N,N-二甲基胺基-3,8'-二甲基-8-(N-甲基胺基)-7-側氧基-10,5'-二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-氯化物
- ii. 3,8',8''-三甲基-8,3',3''-參-(N-甲基胺基)-7''-側氧基-10,5',5''-三苯基-5',10',5'',7''-四氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪基-10-正離子-氯化物
- iii. 8,3'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8'-甲基-7'-側氧基-10,5'-

二苯基-5',7'-二氫-[2,2']二聯吩嗪基-10-正離子-硫酸
氫鹽

iv. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-3,3'-二甲基-10,10'-二苯
基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽

5 v. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二苯基-3-甲基-
[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽

vi. 3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基
-7-羥基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-四氟硼酸鹽

vii. 3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基
10 -7-羥基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化物

viii. 3,8',8''-參-(N,N-二甲基胺基)-8-甲基-5,10',10''-三
苯基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-5,10',10''-正離子-四氟
硼酸鹽

ix. 8'-N,N-二乙基胺基-8-N,N-二甲基胺基-3-甲基
15 -10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-硫
酸鹽

x. 8'-N,N-二乙基胺基-3-N,N-二甲基胺基-7-羥基-8-甲
基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-6,10'-正離子-硫
酸鹽

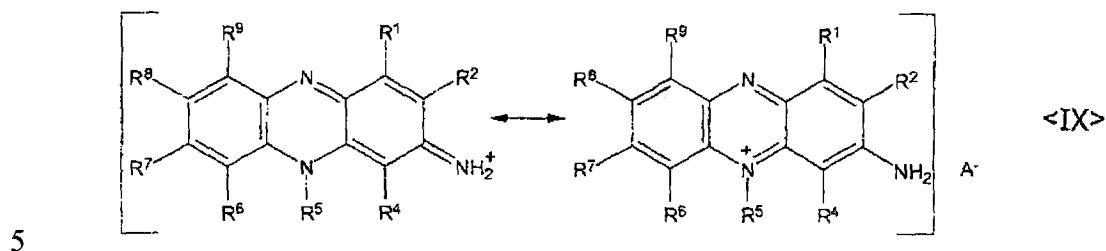
20 xi. 8,3',3''-參-(N,N-二甲基胺基)-7''-側氧基-10,5',5''-
三苯基-5',10',5'',7''-四氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-10-
正離子-硫酸氫鹽

xii. 3,8'-貳-(N,N-二乙基胺基)-7-羥基-5,10'-二苯基
-[2,2']二聯吩嗪基-6,10'-正離子-硫酸鹽

- xiii. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-5,10'-二苯基-8-甲基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化物
- xiv. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化物
- 5 xv. 7-氯-3,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化物
- xvi. 7-氯-3,8',8''-參-(N,N-二甲基胺基)-8,3'-二甲基-5,10',10''-三甲基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪基-5,10',10''-正離子-氯化物
- 10 xvii. 7-氯-8,1'-二甲基-8'-N,N-二甲基胺基-5,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-5,10'-正離子-氯化物
- xviii. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二甲基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-硫酸氫鹽
- xix. 8,3',3''-參-(N,N-二甲基胺基)-7''-側氧基-10,5',5''-三苯基-5'',7''-二氫-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-10,5'-正離子-硫酸氫鹽
- 15 xx. 8,3',3''-參-(N,N-二甲基胺基)-8-甲基-5,10',10''-三苯基-[2,2';7',2'']三聯吩嗪-5,10',10''-正離子-四氟硼酸鹽
- 20 xxi. 8,8'-貳-(N,N-二甲基胺基)-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-四氟硼酸鹽
- xxii. 8,8'-貳-(N-甲基胺基)-3-氯-10,10'-二苯基-[2,2']二聯吩嗪基-10,10'-正離子-氯化物
- xxiii. 3,3',3''-參-(N-甲基胺基)-8''-氯-5,5',5''-三苯基

-[8,2';8',7'']-三聯吩嗪-5,5',5''-正離子-氯化物。

14. 一種用以製備如申請專利範圍第1項之低聚吩嗪正離子化合物之混合物的方法，其中，至少一具有下列化學通式<IX>之單體吩嗪正離子化合物被重氮化，



其中 R^1 、 R^2 、 R^4 、 R^5 、 R^6 、 R^7 、 R^8 與 R^9 具有前述所賦予之定義；

且在該重氮反應中被形成的重氮化合物在一鍋法反應中被反應成該低聚吩嗪正離子化合物之混合物。

- 10 15. 如申請專利範圍第14項之方法，其中具化學通式<IX>之單體吩嗪正離子化合物係選自於包含藏紅染料之群組，其中 R^1 、 R^4 、 R^6 與 R^9 各自代表氫， R^5 代表苯基以及 R^7 代表 $NR^{10}R^{11}$ ，其中的 R^{10} 與 R^{11} 各自獨立地具有前述意義中之一者。

- 15 16. 如申請專利範圍第14或15項之方法，其中：

- a) 該藏紅或藏紅之混合物被散浮於無機酸內；以及
- b) 在一為至少 15°C 的溫度下，一亞硝酸或亞硝基硫酸被添加至一置於該無機酸中之該藏紅或藏紅混合物的該散浮液內。

- 20 17. 如申請專利範圍第16項之方法，其中該無機酸係選自於包含下列之群組：鹽酸、硫酸、四氟硼酸、六氟磷酸、

磷酸、氫溴酸以及此等之混合物。

18. 如申請專利範圍第14或15項中之方法，其中所得到的重氮化合物在一催化劑之存在下被反應而形成該低聚吩嗪正離子化合物之混合物，該催化劑是由選自於包含銅、鎳、鈮及鐵或這些金屬的化合物之群組的金屬所構成，或是由選自於包含鹼金屬黃原酸鹽、鹼金屬硫氰酸鹽以及鹼金屬硒代氰酸鹽之群組的化合物所構成。
19. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該等金屬化合物係選自於包含金屬之氧化物、鹵化物與擬鹵化物之群組。
20. 如申請專利範圍第18項之方法，其中該催化劑係呈一粉末之形式。
21. 一種用於電解沉積一銅沉積物之酸浴，該酸浴包含低聚吩嗪正離子化合物，其中該低聚吩嗪正離子化合物係呈如申請專利範圍第1項的混合物之形式被包含。
22. 如申請專利範圍第21項之酸浴，其中該低聚吩嗪正離子化合物之混合物係呈一為0.00005-0.1g/l之濃度被包含。
23. 如申請專利範圍第21或22項之酸浴，其額外地包含有選自於包含含氮之硫化合物以及聚合性氮化合物的群組中之化合物。
24. 如申請專利範圍第23項之酸浴，其中被一起包含於該酸浴中的該含氮之硫化合物與聚合性氮化合物的濃度係為0.0001 -0.50 g/l。
25. 一種用於電解沉積一銅沉積物之方法，藉由該方法一工作件與一陽極與一含有銅離子以及如申請專利範圍第1

項中之混合物的鍍浴接觸，而一電流流動在該工作件與該陽極之間被生成。

26. 一種如申請專利範圍第25項的方法之用途，其係用於為達成生成裝飾性表面之目的而沉積一高度光亮、均一的銅沉積物。
27. 一種如申請專利範圍第25項的方法之用途，其係用於在一設有盲微孔的印刷電路板上形成一銅沉積物。
28. 一種如申請專利範圍第25項的方法之用途，其係用於在一設有高寬深比凹槽的半導體基材上形成一銅沉積物。