

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2020 年 9 月 17 日 (17.09.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/181875 A1

(51) 国际专利分类号:
C07D 487/04 (2006.01) *C25D 3/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/127447

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 23 日 (23.12.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201910178922.4 2019 年 3 月 11 日 (11.03.2019) CN

(71) 申请人: 华东理工大学(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 百合花集团股份有限公司(LILY GROUP

CO., LTD) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市萧山区临江高科技工业园, Zhejiang 311222 (CN)。

(72) 发明人: 王利民(WANG, Limin); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 王康(WANG, Kang); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 王峰(WANG, Feng); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 王桂峰(WANG, Guifeng); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 李俊(LI, Jun); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 何玉龙(HE, Yulong); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 王小敏(WANG, Xiaomin); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237

(54) **Title:** HETEROCYCLIC PYRROLO-PYRROLE-DIONE QUATERNARY AMMONIUM SALT COMPOUND, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物及其制备方法与用途

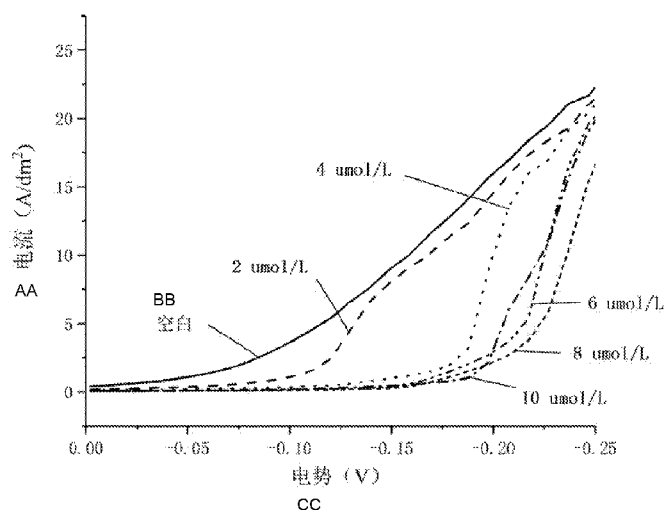


图1

AA Current
BB Blank
CC Potential

(57) **Abstract:** Disclosed is a heterocyclic pyrrolo-pyrrole-dione quaternary ammonium salt compound. The structural formula is shown in general formula B: (B) for the definition of each substituent, please refer to the description for details. The heterocyclic pyrrolo-pyrrole-dione quaternary ammonium salt compound of the present invention has good electroplating performance, and can be used as a quaternary ammonium salt leveling agent for acid copper electroplating.

(57) **摘要:** 本发明公开了一种杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物, 结构式如通式 B 所示: (B) 各取代基定义详见说明书。本发明的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物具有良好的电镀性能, 可以作为季铵盐类整平剂用于酸性电镀铜。

[见续页]



WO 2020/181875 A1

(CN)。 玛丽亚(MA, Liya); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 田禾(TIAN, He); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 陈立荣(CHEN, Lirong); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 韩建伟(HAN, Jianwei); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。 黄卓(HUANG, Zhuo); 中国上海市徐汇区梅陇路130号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海顺华专利代理有限责任公司(SHANGHAI SSH INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国上海市徐汇区梅陇路130号华东理工大学研究生楼808室, Shanghai 200237 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物及其制备方法与用途

技术领域

本发明属于化学合成技术领域，具体地说，涉及一种杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物及其制备方法与用途。

背景技术

进入 21 世纪，随着电子技术的发展，电镀铜层因其具有良好的导电性、导热性和机械延展性等优点而被广泛应用于电子信息产品领域，电镀铜技术也因此渗透到了整个电子材料制造领域，如从印刷线路板（PCB）制造到 IC 封装，再到大规模集成电路（芯片）的铜互联技术等电子领域等，电镀铜技术已成为现代微电子制造中必不可少的关键电镀技术之一。此外在通用五金电镀领域，与我们日常生活密切相关的汽车、卫浴等行业，许多产品的制造都离不开电镀铜。

对酸性镀铜添加剂的研究最早可追溯到上世纪 20 年代，那时人们便通过向镀铜溶液中加入明胶等物质来提高铜沉积层的质量。在 30 年代，酚磺酸、糊精等化合物作为添加剂被加入到镀液中以期改善镀层的性能，但这些添加剂作用有限只能使沉积层的晶粒变得细小，不能提高镀层的光亮度。到上世纪 40 年代，人们开始将取代硫脲、润湿剂和糊精组合在一起用于电镀酸铜并得到较好效果，然后是丙烷磺内脂磺化的硫醇及硫脲或者是硫脲的芳/烷基化衍生物。但将上述这些物质用于酸铜电镀所得到的铜沉积层的光亮范围过窄且镀层脆性大，无法在工业上实际应用。20 世纪 50 年代，研究的重心开始转移到酸铜整平剂和光亮剂的开发上。Udylite 公司的 Fellows Richard A 等将藏红染料和硫脲用作添加剂得到高光亮度的铜镀层。此外，在五十年代还报道了氨基噻唑啉和巯基化合物的缩合产物，羟基铵加乙内酰硫脲缩合产物做镀铜添加剂。60 年代，Myron Ceresa 等发现将番红精染料和乙酰硫脲用于酸性镀铜得到的铜层有良好的延展性。同时，研究人员发现将硫脲及其衍生物、含巯基的杂环化合物、聚二硫化合物、有机染料以及聚醚等物质中的一种或几种以适当的比例复配后用于镀铜，在这些添加剂的协同作用下，可得到光亮、平整及物理性能俱佳的铜沉积层。

进入上世纪 70 年代，对酸铜添加剂的研究逐步成熟，报道了大量的酸性镀铜添加剂。其中提到了将聚乙烯亚胺烷基化后得到的季铵盐产物用作整平剂。所采用的烷基化试剂包括苄氯及其他氯代脂肪族或者芳香族化合物，此外还有异硫氰酸酯、烷基硫酸盐、丙磺酸内酯等等。另一种合成的添加剂为表氯醇与含氮的杂环物质（吡啶、异噻啉、苯并咪唑和噻啉等）

反应得到的产物。这类添加剂的出现提高了酸性硫酸铜电镀体系中添加剂的利用率，同时也改善了整平性。同时在这一时期，A.A. Waston 等采用聚醚化合物、季铵盐化合物及有机硫化物这三类物质复配作为添加剂用于镀铜取得了较好的效果。

上世纪 70 年代后期，我国成功研制出了 M、N 型酸铜电镀添加剂，主要组成为 2-巯基苯并咪唑（M）、乙撑硫脲（N）、聚乙二醇（P）和聚二硫二丙烷基磺酸钠（SPS）。该体系使用温度范围宽（能在 10-40℃ 范围内使用），操作方便，生产中通过控制各添加剂之间的比例，便可得到光亮的镀铜层。但该体系的弱点是出光速率慢，低电位区域走位不足。经科研人员的研究探索之后，又开发了聚乙烯亚胺烷基盐（PN）、脂肪胺乙氧基磺化物（AESS）、巯基咪唑内酯磺酸钠（MESS）等化合物并将其应用到 MN 型酸铜电镀体系中，改善了中低电位区域的整平光亮性。

进入 20 世纪 80 年代，人们更加重视电镀铜在低电流区的效果并开始使用染料来扩大电镀的适用电流范围和镀层的整平性。可在酸性硫酸盐镀铜过程中用作整平剂或光亮剂的染料有很多，常见的有三苯甲烷染料、吩嗪类染料、噻嗪染料和酞菁染料等。Mayer 等采用取代型的酞菁染料与季铵盐、有机二硫化物和烷基化聚乙烯亚胺构成的添加剂体系，获得了光亮及延展性良好的铜镀层。Boudot 等将苯胺的 Rosaniline 衍生物用于印刷电路板的酸性电镀铜中。该类化合物性质稳定不易分解，可使用的浓度范围宽，解决了以往在生产过程中，添加剂易分解变质的问题。

20 世纪末期，随着人们生活水平的提高和电子工业技术的飞速发展，对作为互联层的铜镀层性能的要求越来越高。为了能从理论上对添加剂的研发进行指导，研究人员采用各种测试手段对添加剂的作用机理做了大量研究。从目前公开发表的文献可发现，大部分关于机理类的研究文章均集中在研究 PEG、SPS、JGB 及氯离子等几种物质的单独或协同作用对电沉积过程的影响上。

进入 21 世纪，一些新型镀铜添加剂的专利相继出现。Mckesson 等报道了采用联吡啶作为光亮剂，应用于高厚径比 PCB 板生产。Dahms 将二羧酸与聚亚烷基聚胺反应得到的聚酰胺-胺用于 PCB 电镀，得到了良好的效果。Isono 等则开发出一种可在镀液中用作整平剂的水性聚合物，同时发现改变该水性聚合物结构中季铵氮与叔铵氮的比值，可改变电镀通孔的填充程度。世界著名的添加剂供应商安美特公司于 08 年公开一种新型聚合物。该聚合物作为添加剂可用于多种金属及其合金的电沉积。著名的添加剂中间体供应商 BASF 在 2011 年，以二元羧酸和聚亚烷基聚胺为原料，生产出了一种类似于聚氨基酰胺的衍生物。该化合物具有极佳的整平性，与其他添加剂协同可使镀层基本平整并且在填充纳米和微米尺度上的微观不平时不形成缺陷。同年，M. Arnold 等发表了对聚咪唑烷基类化合物在合成及其应用方面

的研究。镀液中使用该化合物同样能够得到平整的镀铜层并且在纳米级别的微观结构上没有填充缺陷。

随着世界各国对环保的重视，一些环保型的镀铜添加剂被开发出来。J.F.K Cooper 则将在食品中广泛使用的添加剂 Bitrex 用于酸铜电镀中，并研究了其对铜沉积过程的影响。这些工作为将来寻找无毒、环境友好型添加剂提供了新的思路。

发明内容

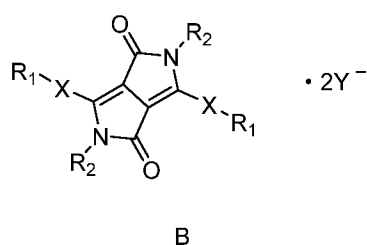
本发明的第一个目的是提供一种杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物。

本发明的第二个目的是提供一种所述杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物的制备方法。

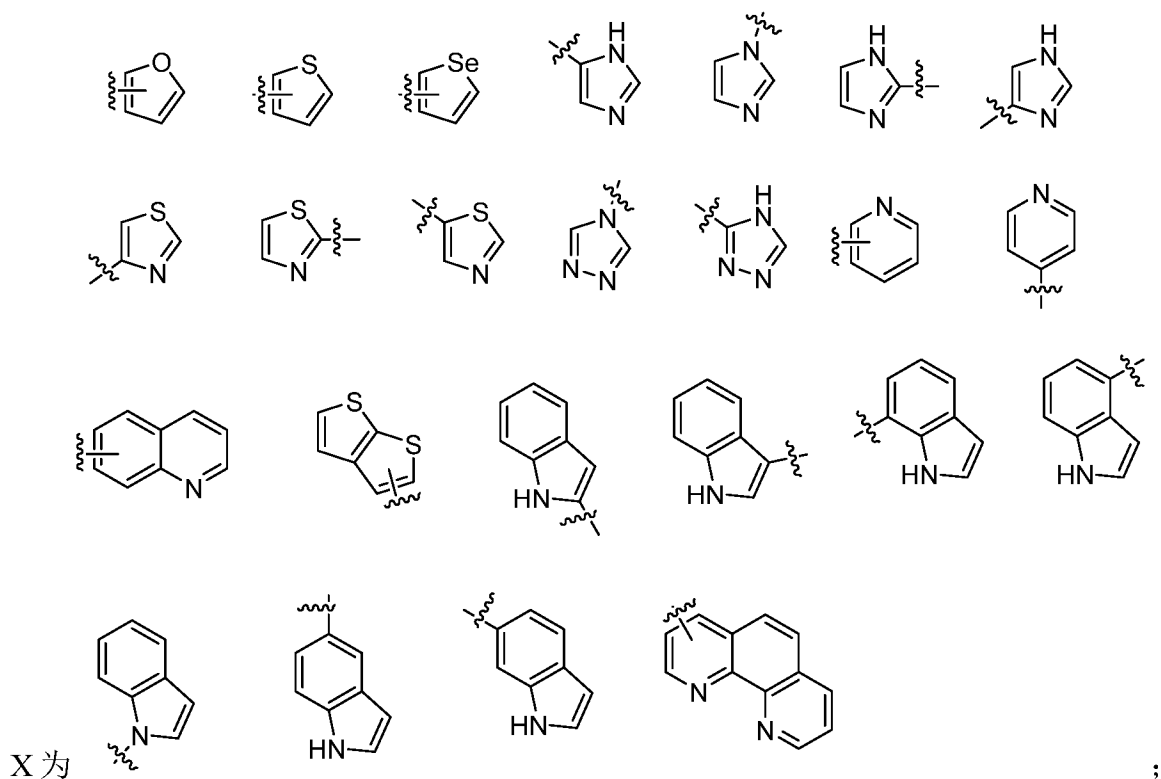
本发明的第三个目的是使用一种所述杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物用作电镀添加剂的用途。

为了实现上述目的，本发明采用的技术方案如下：

本发明的第一个方面提供了一种杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物，结构式如通式 B 所示：



其中：



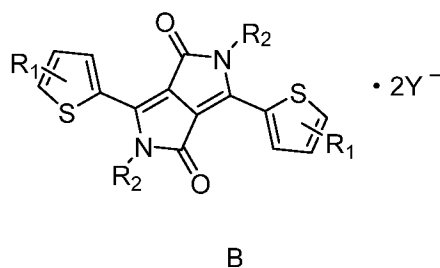
以上 X 中标出的虚线部位是与吡咯并吡咯连接的键， R_1 与 X 连接的键为除去与吡咯并吡咯连接的键之外的部位进行连接；

R_1 为 -Cl、-Br、-F、-I、-CF₃、-CN、-^tBu、-CH₃、-H、-2,6-F₂、-NH₂、-NO₂、-OH、-CHO、-COOH、-3,4-Cl₂-或-3-F-5-CH₃；

R_2 为 $\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{O} \left(\text{CH}_2 \right)_m \text{N}^+ \left(\text{CH}_3 \right)_3$ 或 $\left(\text{CH}_2 \right)_n \text{N}^+ \left(\text{CH}_3 \right)_3$ ，n 为 1-18 的整数；

Y 为 Br、F、Cl、I、HSO₃、HSO₄、HCO₃、CF₃CO₃、H₂PO₄、OTf、OTs 或 BF₄。

本发明优选的化合物为：所述杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物的结构式如通式 B 所示：



R_1 为 -Cl、-Br、-F、-I、-CF₃、-CN、-^tBu、-CH₃、-H、-NH₂、-NO₂、-OH、-CHO、-

COOH;

R_2 为 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 或 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 1-18 的整数;

Y 为 Br、F、Cl、I、 HSO_3 、 HSO_4 、 HCO_3 、 CF_3CO_3 、 H_2PO_4 、OTf、OTs 或 BF_4 。

本发明较优选的化合物为：通式 B 中：

R_1 为氢；

R_2 为 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 2、3、4、5 或 6；

Y 为 Cl、Br、F、I。

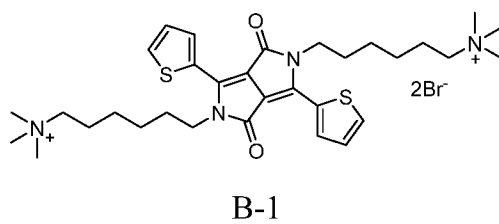
本发明更优选的化合物为：通式 B 中，

R_1 为氢；

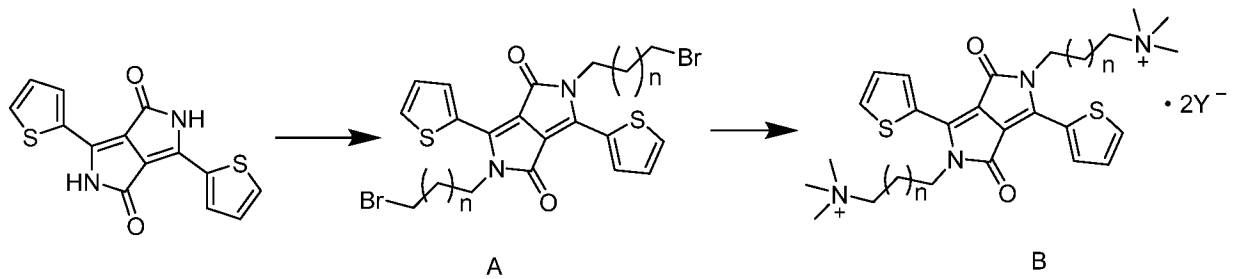
R_2 为 $\left[\text{CH}_2\text{CH}_2 \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 4；

Y 为 Cl、Br、F、I。

本发明最优选的化合物为：



本发明的第二个方面提供了一种所述杂环吡咯并吡咯二酮（DPP）季铵盐类化合物的制备方法，包括以下步骤：



将摩尔比为1: (2~6) : (2~6) 的3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮、溴代烷、碱和适宜的溶剂混合, 加热搅拌回流反应1~24h, 抽滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 得到粗产品, 经过柱层析得到化合物A;

将摩尔比为1: (2~8) : (2~8) 的化合物A、三甲胺盐酸盐、碳酸氢钠和适宜的溶剂混合, 加热搅拌回流反应1~24h, 冷却抽滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 柱层析得到所述杂环吡咯并吡咯二酮(DPP)季铵盐类化合物即化合物B。

所述3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮、溴代烷、碱的摩尔比为1:4:4。

所述化合物A和三甲胺盐酸盐、碳酸氢钠的摩尔比为1:5:5。

所述溴代烷为1,6-二溴己烷。

所述碱为叔丁醇钾。

所述溶剂为乙腈。

本发明的第三个方面提供了一种所述杂环吡咯并吡咯二酮(DPP)季铵盐类化合物作为电镀添加剂的应用。

所述电镀添加剂为电镀整平剂。

所述电镀为铜电镀。

由于采用上述技术方案, 本发明具有以下优点和有益效果:

本发明的杂环吡咯并吡咯二酮(DPP)季铵盐类化合物具有良好的电镀性能, 这种季铵盐结构通过结构中的氮正离子, 即季铵化中心, 在电极表面可以有较大的覆盖面积并且可以增加阴极极化, 抑制铜沉积从而使得电镀颗粒更为精细且使得镀铜层获得高择优晶面取向, 使其可以作为季铵盐类整平剂用于酸性电镀铜。

本发明的杂环吡咯并吡咯二酮(DPP)季铵盐类化合物具有良好的电镀性能并且可以与其他电镀添加剂发生协同抑制作用, 通过循环伏安曲线、极化曲线和恒电流计时添加曲线对其电镀性能进行了验证。

本发明的杂环吡咯并吡咯二酮(DPP)季铵盐类化合物的制备方法简单, 可以作为电镀

添加剂应用于电镀中，经过一系列的测试，取得良好的效果。

附图说明

图1为含不同浓度化合物B-1电解液的极化曲线，扫描速度为 2mVs^{-1} 。

图2为 $10\mu\text{mol/l}$ 时DPP-254季铵盐与化合物B-1极化曲线比较，扫描速度为 2mVs^{-1} 。

图3为不同浓度的化合物B-1对铜沉积影响的循环伏安曲线。

图4为 $8\mu\text{mol/l}$ 时化合物B-1与DPP-254季铵盐的循环伏安曲线比较图。

图5为不同转速下、电流密度为 2A/dm^2 时的计时添加曲线。

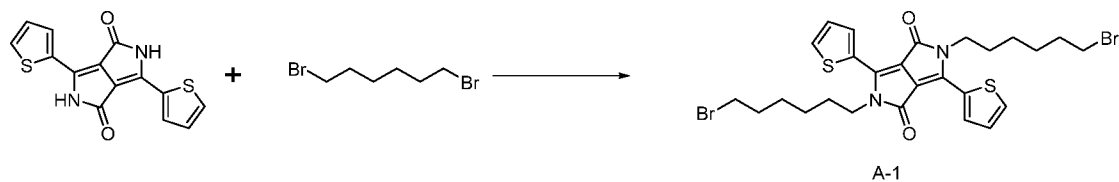
具体实施方式

为了更清楚地说明本发明，下面结合优选实施例对本发明做进一步的说明。本领域技术人员应当理解，下面所具体描述的内容是说明性的而非限制性的，不应以此限制本发明的保护范围。

本发明使用的试剂如下：叔戊醇（厂家：上海麦克林生化科技有限公司，规格：500mL；纯度：98%），丁二酸二异丙酯（厂家：上海阿拉丁生化科技股份有限公司，规格：100mL；纯度： $\geq 99.0\%$ ），2-氰基噻吩（厂家：上海毕得医药科技有限公司，规格：25g；纯度 $\geq 95\%$ ），三氯化铁（厂家：上海麦克林生化科技有限公司，规格：100g；纯度：99%），1, 6-二溴己烷（厂家：上海阿拉丁生化科技股份有限公司，规格：1kg；纯度：97.0%），三甲胺盐酸盐（厂家：上海麦克林生化科技有限公司，规格：1000g；纯度：99%），碳酸氢钠（厂家：上海麦克林生化科技有限公司，规格：500g；纯度：99%），乙腈（厂家：百灵威科技有限公司，规格：2.5L；纯度：99%），钠块（厂家：上海阿拉丁生化科技股份有限公司，规格：100g；纯度： $\geq 99.7\%$ ）。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ （厂家：百灵威科技有限公司，规格：500 g；纯度：98%），浓硫酸（厂家：国药集团化学试剂有限公司，规格：500mL；纯度：98.08%），盐酸（厂家：常熟市支塘精细化工有限责任公司，规格：500mL，含量：36%-38%）。

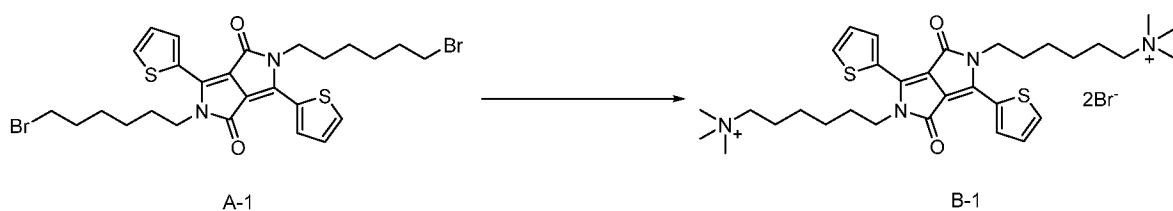
本发明实施例中测试所用恒电位仪（厂家：瑞士万通中国，型号为Multi Autolab M204），铂旋转圆盘电极（厂家：江苏江分电分析仪器有限公司，型号：ATA-1B），Ag/AgCl 电极（厂家：天津艾达恒晟科技发展有限公司，型号：RE-1D），铂丝电极（厂家：天津艾达恒晟科技发展有限公司，型号：Pt017）。

实施例1



将3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮(制备方法:将4g金属钠粒加入装有100mL叔戊醇的三口烧瓶中,20mg三氯化铁加入叔戊醇中,油浴110℃反应2小时,降温至60℃,加入2-氰基噻吩7.5g,开始升温至105℃,同时滴加7.2mL丁二酸二异丙酯,三小时滴完,滴完后在105℃下反应4小时后降温至室温,加醋酸调至中性,抽滤得到固体,用甲醇洗涤三次,用去离子水洗涤三次,烘干得到3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮。)(3g, 10mmol)、1,6-二溴己烷(9.76g, 40mmol)、叔丁醇钾(4.49g, 40mmol)和溶剂乙腈30mL一起置于150mL耐压瓶中混合,加热搅拌回流反应8h,用抽滤瓶抽滤,所得滤液旋蒸除去溶剂,得到粗产品,用硅胶柱柱层析,二氯甲烷:石油醚=1:1作展开剂,得到固体化合物A-1 4.16g,产率70%。

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.24 (d, $J = 3.6$ Hz, 2H), 7.59 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.64 (dd, $J = 3.7, 1.7$ Hz, 2H), 4.06 (t, 4H), 3.33 (t, $J = 6.8$ Hz, 4H), 1.90–1.72 (m, 4H), 1.72–1.62 (m, 4H), 1.49–1.26 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 160.8, 145.3, 144.6, 133.6, 120.3, 113.5, 106.4, 42.2, 33.9, 32.6, 30.0, 27.8, 25.9; HRMS (TOF-ESI $^+$): m/z : calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{31}\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_4^+\text{S}_2$: 625.0188; Found: 625.0123;



将2,5-双(6-溴己基)-3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮即化合物A-1(3.12g, 5mmol)、三甲胺盐酸盐(2.39g, 25mmol)和碳酸氢钠(2.1g, 25mmol)一起置于150mL反应瓶中混合,加入30mL乙腈为溶剂,加热搅拌回流反应12h,反应液冷却后抽滤除去固体,滤液旋蒸除去乙腈,中性氧化铝柱柱层析(展开剂:二氯甲烷:甲醇=50:1)提纯,得到产物红色固体化合物B-1 1.85g,产率52%。

^1H NMR (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ 8.20 (d, $J = 3.7$ Hz, 2H), 8.17 (d, $J = 1.6$ Hz, 2H), 6.95 (dd, $J = 3.6, 1.8$ Hz, 2H), 4.05 (t, $J = 7.2$ Hz, 4H), 3.30–3.22 (m, 4H), 3.03 (s, 18H), 1.65 (m, 8H), 1.44–

1.25 (m, 8H). ^{13}C NMR (100 MHz, MeOD) δ 161.9, 147.9, 145.6, 134.8, 121.5, 114.5, 107.1, 67.7, 53.5, 43.1, 30.9, 27.3, 27.0, 23.9. MS (ESI) m/z : $1/2[\text{M} - 2\text{Br}]^+$ calcd for $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_1\text{S}_1$ 292.16; found, 292.30.

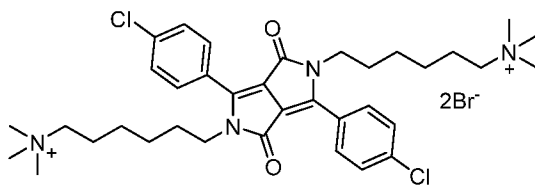
实施例 2

测试实施例 1 制备的化合物 B-1 对铜离子沉积电流密度的影响。

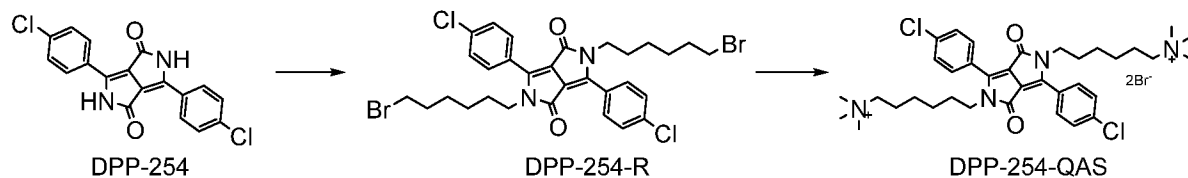
配制一含 117.5g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、180g/L H_2SO_4 、50mg/L 氯离子的硫酸铜溶液，以 Pt 旋转电极作为工作电极，铂棒作为对电极和 Ag/AgCl 作为参比电极，转速为 2000 转的情况下，在上述含氯离子的硫酸铜溶液中分别加入不同浓度的（浓度分别是 0、2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/l}$ ，化合物 B-1 溶于去离子水中）实施例 1 制备的化合物 B-1 溶液，做阴极极化曲线测试。如图 1 所示，图 1 为含不同浓度化合物 B-1 电解液的极化曲线，扫描速度为 2mVs^{-1} 。根据实施例 1 制备的化合物 B-1 在不同浓度下，在铜材料表面对铜离子沉积的抑制效果和空白对照的极化曲线，其中横坐标为电极（ Ag/AgCl ）电位（单位：伏），纵坐标为电流密度（单位：安培/分米²）。结果表明化合物 B-1 可增大阴极极化，溶液中不含实施例 1 制备的化合物 B-1 时，电位由正向负向移动超过 0 伏时即可观察到铜的沉积电流，向溶液中加入实施例 1 制备的化合物 B-1 后，铜沉积电位发生负移，当溶液中实施例 1 制备的化合物 B-1 达到 6 $\mu\text{mol/l}$ 时，电位达 -0.18 V 时，才观察到有铜的沉积电流。由此可见，化合物 B-1 可以抑制铜离子的沉积。

另外，将 DPP-254 季铵盐与化合物 B-1 在浓度为 10 $\mu\text{mol/l}$ 时极化曲线比较发现，如图 2 所示，图 2 为 10 $\mu\text{mol/l}$ 时 DPP-254 季铵盐与化合物 B-1 极化曲线比较，扫描速度为 2mVs^{-1} ，从图 2 中可以看出，化合物 B-1 效果与 DPP-254 季铵盐效果相似，并稍优于 DPP-254 季铵盐。

DPP-254 季铵盐的结构式如下：



DPP-254季铵盐的制备方式如下：



DPP-254 (3.6g, 10mmol)、1,6-二溴己烷 (9.76g, 40mmol)、叔丁醇钾 (4.49g, 40mmol) 和溶剂乙腈30ml一起置于150mL耐压瓶中混合, 加热搅拌回流反应8h, 用抽滤瓶抽滤, 所得滤液旋蒸除去溶剂, 得到粗产品, 用硅胶柱柱层析, 二氯甲烷: 石油醚=1: 1作展开剂, 得到DPP-254-R 2.92g, 产率43%。

将DPP-254-R (2.73g, 4mmol)、三甲胺盐酸盐 (1.91g, 20mmol) 和碳酸氢钠(1.68 g, 20mmol)一起置于150mL反应瓶中混合, 加入30mL乙腈为溶剂, 加热搅拌回流反应12h, 反应液冷却后抽滤除去固体, 滤液旋蒸除去乙腈, 中性氧化铝柱柱层析, 二氯甲烷: 甲醇=50: 1作展开剂提纯, 得到产物红色固体DPP-254-QAS 1 g, 产率32%。

实施例 3

测试实施例 1 制备的化合物 B-1 抑制铜离子沉积的性能。

配制一含 117.5g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、180g/L H_2SO_4 、50mg/L 氯离子的硫酸铜溶液, 以 Pt 旋转电极作为工作电极, 铂棒作为对电极和 Ag/AgCl 作为参比电汇极, 转速为 2000 转的情况下, 在上述含氯离子的硫酸铜溶液中分别加入不同浓度的 (浓度分别是 0、2、4、6、8、10 $\mu\text{mol/l}$, 化合物 B-1 溶于去离子水中) 实施例 1 制备的化合物 B-1 溶液, 做循环伏安曲线测试。如图 3 所示, 图 3 为不同浓度的化合物 B-1 对铜沉积影响的循环伏安曲线, 根据实施例 1 制备的化合物 B-1 在不同浓度下, 在铜材料表面对铜离子沉积的抑制效果和空白对照的循环伏安曲线, 其中横坐标为电极 (Ag/AgCl) 电位 (单位: 伏), 纵坐标为电流密度 (单位: 安培/分米²)。结果表明化合物 B-1 可以吸附在阴极表面, 并在阴极表面形成一层阻挡层阻碍了铜的沉积, 从而增大了铜沉积反应的阻力, 并且随着化合物 B-1 浓度的增加, 抑制效果增强。

另外, 将化合物 B-1 与 DPP-254 季铵盐在浓度为 8 $\mu\text{mol/l}$ 时循环伏安曲线比较, 如图 4 所示, 图 4 为 8 $\mu\text{mol/l}$ 时化合物 B-1 与 DPP-254 季铵盐的循环伏安曲线比较图, 比较发现, 化合物 B-1 与 DPP-254 季铵盐效果相似, 并稍优于 DPP-254 季铵盐。

实施例 4

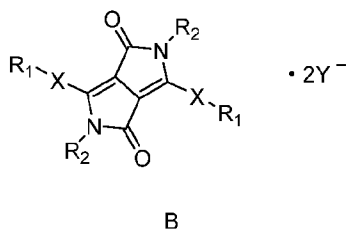
测试实施例 1 制备的化合物 B-1 作为整平剂与 PEG 和 SPS 的协同抑制性能。

配制一含117.5g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、180g/L H_2SO_4 、50mg/L氯离子的硫酸铜溶液，以Pt旋转电极作为工作电极，铂棒作为对电极和Ag/AgCl作为参比电极，分别在转速为100转/分钟和1000转/分钟时，每隔1000秒在溶液中加入200ppm的聚乙二醇PEG（平均分子量为10000）、1ppm的聚二硫二丙烷磺酸钠（SPS）和2ppm的实施例1制备的化合物B-1溶液（化合物B-1溶于去离子水中），得到恒电流计时添加曲线，如图5所示，图5 为不同转速下、电流密度为 $2\text{A}/\text{dm}^2$ 时的计时添加曲线。根据实施例1制备的化合物B-1在不同转速下的计时添加测试，横坐标为时间（单位：秒），纵坐标为电位（单位：伏）。从图5中可以看出，化合物B-1的加入，SPS所导致的去极化现象被抑制，电位发生负移，表明在SPS和PEG存在的情况下，化合物B-1依然可抑制铜的沉积。1000rpm 和100rpm转速分别用来模拟通孔的孔口处和孔内壁处的沉积情况。不同转速下的电位差定义为 $\Delta\eta=\eta(100\text{rpm})-\eta(1000\text{rpm})$ ，同时 $\Delta\eta_2=17\text{mV}$ 为正值且大于 $\Delta\eta_1=9\text{mV}$ （ $\Delta\eta_2$ 和 $\Delta\eta_1$ 分别表示在加入化合物B-1和SPS后，在不同转速下的电势差），表明化合物B-1的吸附行为是对流依赖吸附，用于表征1000rpm 和 100rpm 转速下的不同抑制作用的差异。如果 $\Delta\eta$ 为正值，表明强对流导致较少的铜沉积，适合与通孔电镀。因此，化合物B-1在PCB板孔口处（此PCB板为具有通孔的印刷电路板，为实际镀铜所用）的吸附强于孔中间位置，抑制了孔口处铜的沉积。在PEG和SPS的协同作用下，使得电镀时可得到厚度分布均匀的镀层，通过图5可知 $\Delta\eta=17\text{mV}$ 即旋转圆盘电极在不同转速下的抑制效果不同，沉积电位差值约17mV。

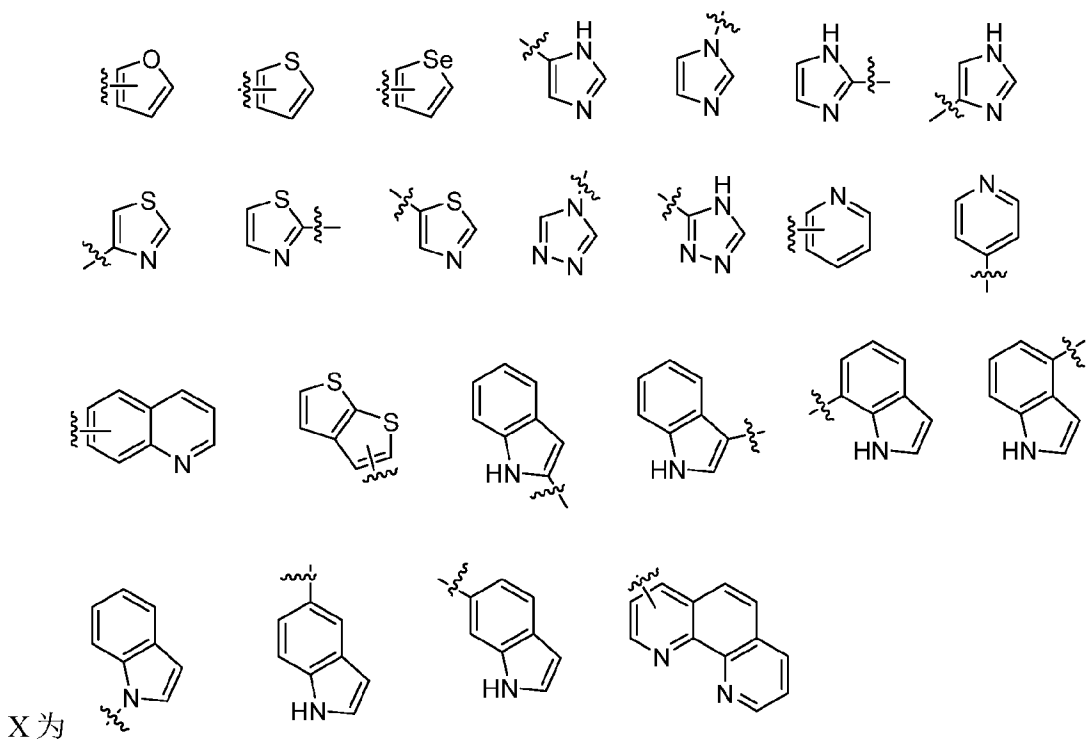
以上所述仅是本发明的较佳实施例而已，并非对本发明作任何形式上的限制，虽然本发明已以较佳实施例揭露如上，然而并非用以限定本发明，任何熟悉本专利的技术人员在不脱离本发明技术方案范围内，当可利用上述提示的技术内容作出些许更动或修饰为等同变化的等效实施例，但凡是未脱离本发明技术方案的内容，依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰，均仍属于本发明方案的范围内。

权利要求书

1. 一种杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物，其特征在于：结构式如通式 B 所示：



其中：



以上 X 中标出的虚线部位是与吡咯并吡咯连接的键， R_1 与 X 连接的键为除去与吡咯并吡咯连接的键之外的部位进行连接，

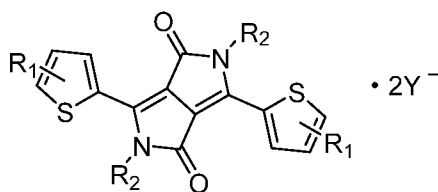
R_1 为 -Cl、-Br、-F、-I、-CF₃、-CN、^tBu、-CH₃、-H、-2,6-F₂、-NH₂、-NO₂、-OH、-CHO、-COOH、-3,4-Cl₂-或-3-F-5-CH₃；

R_2 为 或 ，n 为 1-18 的整数；

Y 为 Br、F、Cl、I、HSO₃、HSO₄、HCO₃、CF₃CO₃、H₂PO₄、OTf、OTs 或 BF₄。

2. 根据权利要求 1 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物，其特征在于：所述杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物的结构式如通式 B 所示：

13



B

R_1 为 -Cl、-Br、-F、-I、-CF₃、-CN、-^tBu、-CH₃、-H、-NH₂、-NO₂、-OH、-CHO、-COOH;

R_2 为 $\left[\text{poly}(\text{ethylene glycol}) \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$ 或 $\left[\text{poly}(\text{propylene glycol}) \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 1-18 的整数;

Y 为 Br、F、Cl、I、HSO₃、HSO₄、HCO₃、CF₃CO₃、H₂PO₄、OTf、OTs 或 BF₄。

3. 根据权利要求 2 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物, 其特征在于: 通式 B 中:
 R_1 为氢;

R_2 为 $\left[\text{poly}(\text{propylene glycol}) \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 2、3、4、5 或 6;

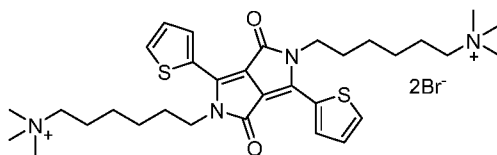
Y 为 Cl、Br、F、I。

4. 根据权利要求 3 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物, 其特征在于: 通式 B 中,
 R_1 为氢;

R_2 为 $\left[\text{poly}(\text{propylene glycol}) \right]_n \text{N}^+(\text{CH}_3)_2$, n 为 4;

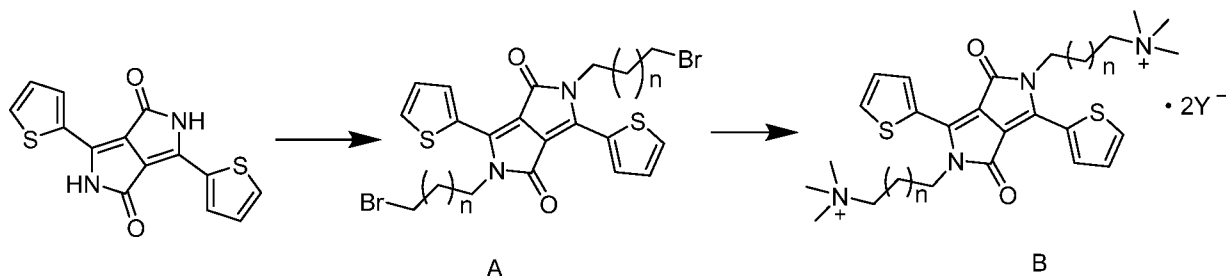
Y 为 Cl、Br、F、I。

5. 根据权利要求 4 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物, 其特征在于: 所述杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物如下所示:



B-1

6. 一种权利要求 1 至 5 任一项所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物的制备方法, 其特征在于: 包括以下步骤:



将摩尔比为1: (2~6) : (2~6) 的3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮、溴代烷、碱和适宜的溶剂混合, 加热搅拌回流反应1~24h, 抽滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 得到粗产品, 经过柱层析得到化合物A;

将摩尔比为1: (2~8) : (2~8) 的化合物A、三甲胺盐酸盐、碳酸氢钠和适宜的溶剂混合, 加热搅拌回流反应1~24h, 冷却抽滤, 滤液旋蒸除去溶剂, 柱层析得到所述杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物即化合物B。

7. 根据权利要求6所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物的制备方法, 其特征在于: 所述3,6-二(噻吩-2-基)-2,5-二氢吡咯并[3,4-c]吡咯-1,4-二酮、溴代烷、碱的摩尔比为1:4:4; 所述化合物 A 和三甲胺盐酸盐、碳酸氢钠的摩尔比为 1:5:5。

8. 根据权利要求 6 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物的制备方法, 其特征在于: 所述溴代烷为 1,6-二溴己烷;

所述碱为叔丁醇钾;

所述溶剂为乙腈。

9. 一种权利要求 1 至 5 任一项所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物作为电镀添加剂的应用。

10. 根据权利要求 9 所述的杂环吡咯并吡咯二酮季铵盐类化合物作为电镀添加剂的应用, 其特征在于: 所述电镀添加剂为电镀整平剂;

所述电镀为铜电镀。

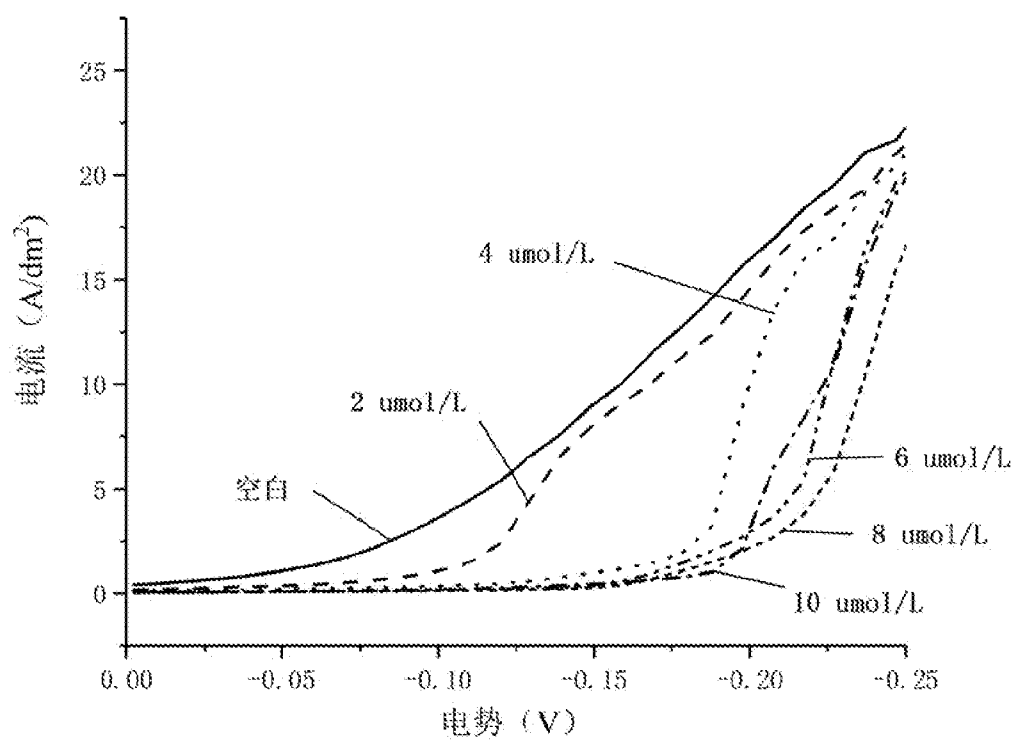


图1

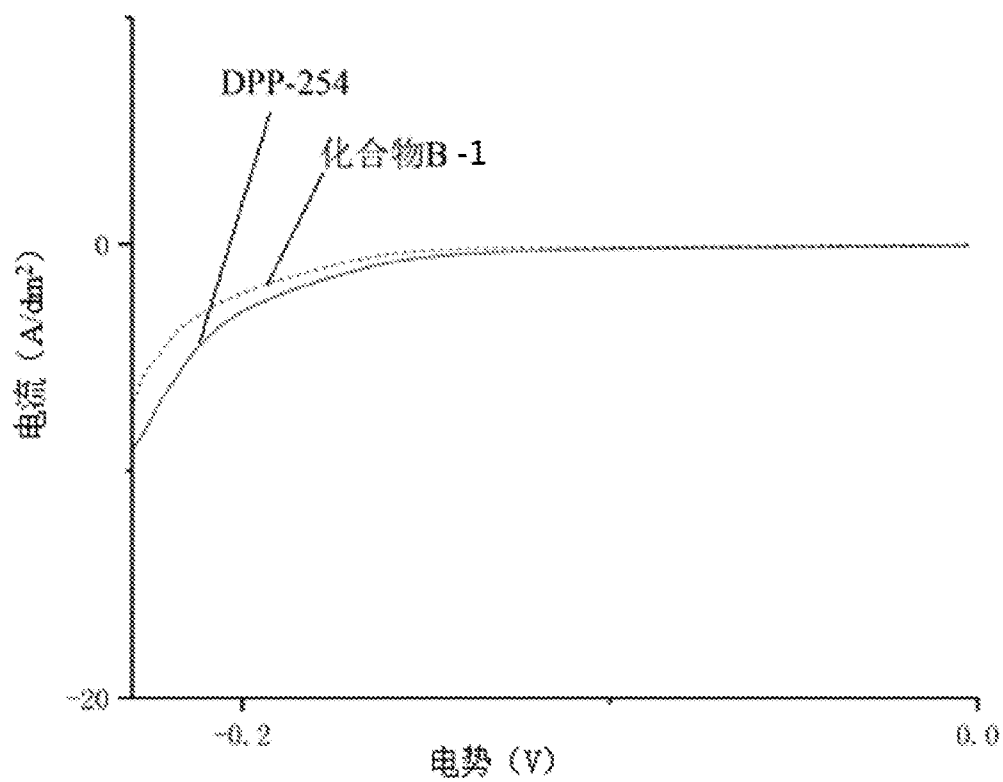


图2

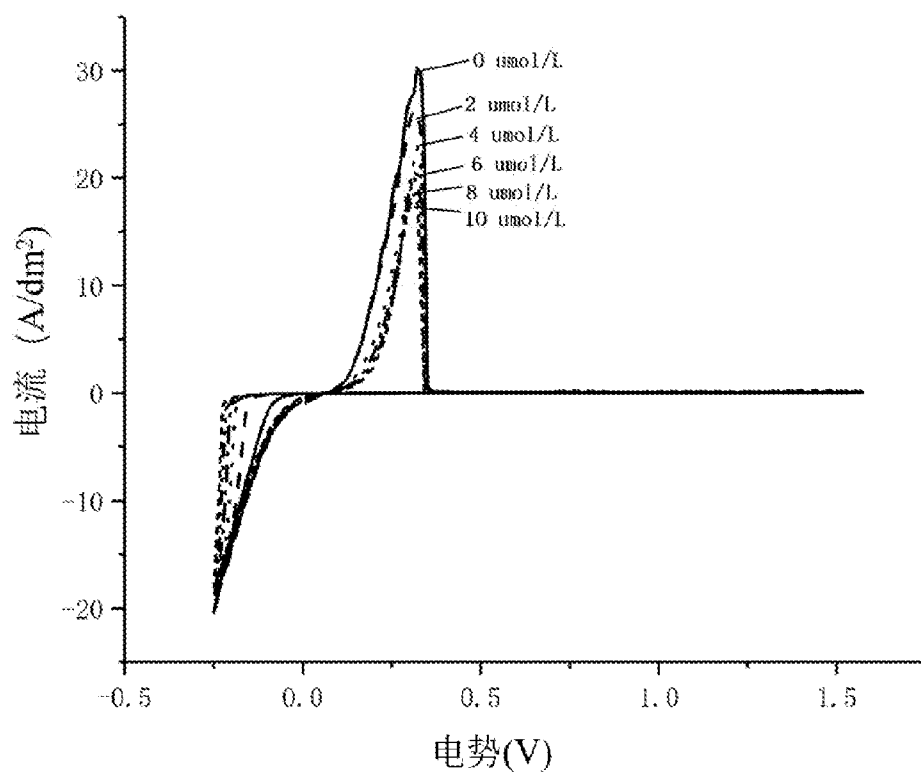


图3

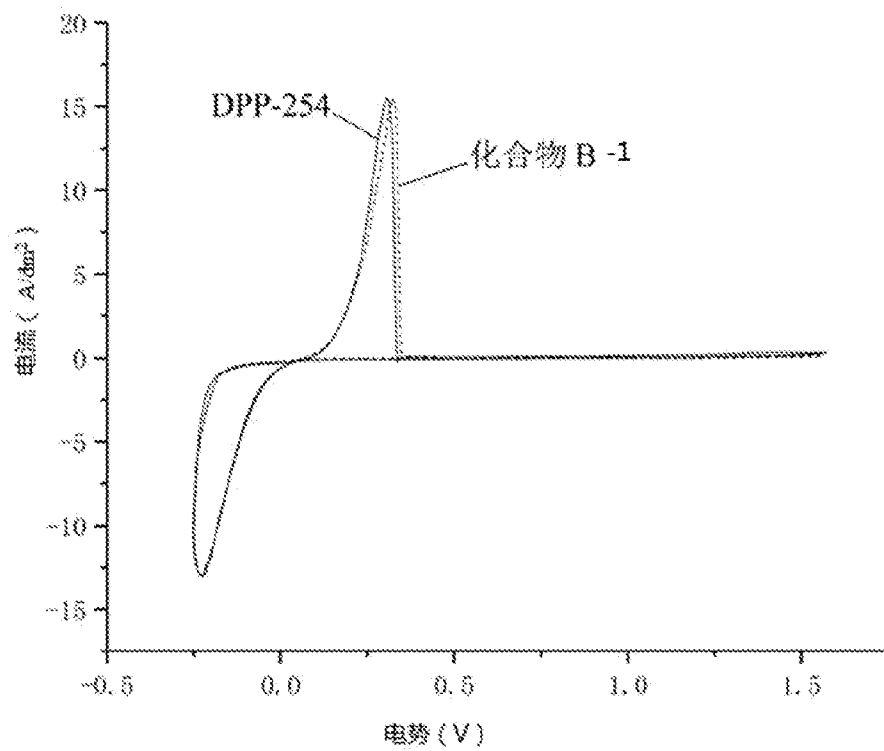


图4

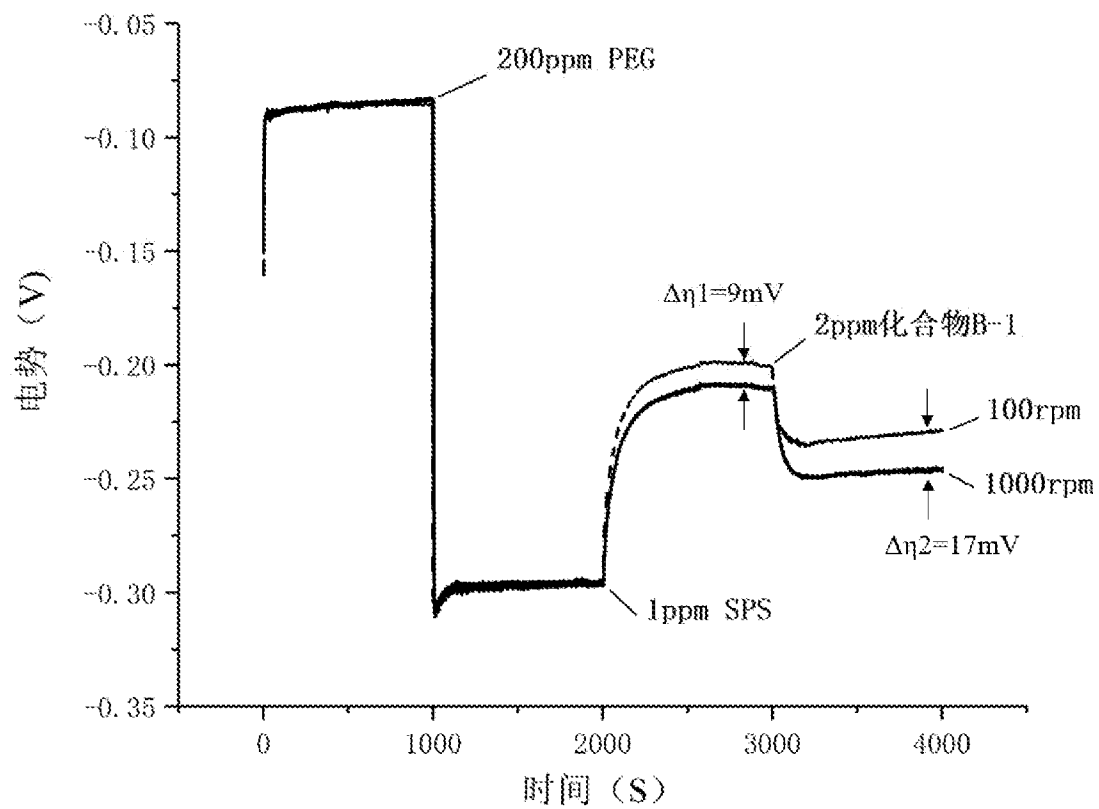


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/127447

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C07D 487/04(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C07D487/04, C25D3/38

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS, CNKI, VEN, STN(CAPLUS, REGISTRY): 华东理工大学, 百合花集团, 吡咯并吡咯二酮, 季铵盐, 整平剂, 电镀, 铜镀, 镀铜, 酸铜添加剂, 根据式B的结构式进行的子结构检索, substructure search based on structural formula of formula B, DDP, pyrrolopyrroledione, diketopyrrolopyrrole, quaternary, ammonium, copper, electroplat?, plat

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 109824674 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY; LILY GROUP CO., LTD.) 31 May 2019 (2019-05-31) claims 1-10	1-10
X	CN 104725383 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY; LILY GROUP CO., LTD.) 24 June 2015 (2015-06-24) claims 1-3, 8 and 9	1-5, 9, 10
Y	CN 104725383 A (EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY; LILY GROUP CO., LTD.) 24 June 2015 (2015-06-24) claims 1-3, 8 and 9	6-8
X	CN 107827891 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 March 2018 (2018-03-23) description, embodiment 1	1, 2
Y	CN 107827891 A (BEIJING UNIVERSITY OF CHEMICAL TECHNOLOGY) 23 March 2018 (2018-03-23) description, embodiment 1	6-8



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

12 March 2020

Date of mailing of the international search report

20 March 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/127447

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 108299438 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 20 July 2018 (2018-07-20) claim 5	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/127447

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	109824674	A	31 May 2019	None		
CN	104725383	A	24 June 2015	CN	104725383	B 05 April 2017
CN	107827891	A	23 March 2018	None		
CN	108299438	A	20 July 2018	None		

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/127447

A. 主题的分类 C07D 487/04(2006.01)i; C25D 3/38(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) C07D487/04, C25D3/38 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNKI, VEN, STN(CAPLUS, REGISTRY): 华东理工大学, 百合花集团, 吡咯并吡咯二酮, 季铵盐, 整平剂, 电镀, 铜镀, 镀铜, 酸铜添加剂, 根据式B的结构式进行的子结构检索, DDP, pyrrolopyrroledione, diketopyrrolopyrrole, quaternary, ammonium, copper, electroplat?, plat																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 109824674 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9</td> <td>1-5、9-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1</td> <td>6-8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108299438 A (国家纳米科学中心) 2018年 7月 20日 (2018 - 07 - 20) 权利要求5</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 109824674 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-10	1-10	X	CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9	1-5、9-10	Y	CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9	6-8	X	CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1	1-2	Y	CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1	6-8	X	CN 108299438 A (国家纳米科学中心) 2018年 7月 20日 (2018 - 07 - 20) 权利要求5	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 109824674 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2019年 5月 31日 (2019 - 05 - 31) 权利要求1-10	1-10																					
X	CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9	1-5、9-10																					
Y	CN 104725383 A (华东理工大学 百合花集团股份有限公司) 2015年 6月 24日 (2015 - 06 - 24) 权利要求1-3、8-9	6-8																					
X	CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1	1-2																					
Y	CN 107827891 A (北京化工大学) 2018年 3月 23日 (2018 - 03 - 23) 实施例1	6-8																					
X	CN 108299438 A (国家纳米科学中心) 2018年 7月 20日 (2018 - 07 - 20) 权利要求5	1-5																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 </td> <td> “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件 </td> </tr> </table>			* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																			
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件	“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																						
国际检索实际完成的日期		国际检索报告邮寄日期																					
2020年 3月 12日		2020年 3月 20日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员																					
中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		李莎莎 电话号码 86-010-62086331																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/127447

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	109824674	A	2019年 5月 31日	无	
CN	104725383	A	2015年 6月 24日	CN 104725383	B 2017年 4月 5日
CN	107827891	A	2018年 3月 23日	无	
CN	108299438	A	2018年 7月 20日	无	