

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 800 292**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.11.2017** E 17200836 (9)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2020** EP 3483307

54 Título: **Composiciones de electrodeposición para deposición electrolítica de cobre, su uso y un método para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.12.2020

73 Titular/es:

ATOTECH DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Erasmusstraße 20
10553 Berlin, DE

72 Inventor/es:

WACHTER, PHILIPP;
PFIRRMANN, CHRISTINA y
KRETSCHMER, STEFAN

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 800 292 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de electrodeposición para deposición electrolítica de cobre, su uso y un método para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a composiciones de electrodeposición para la deposición electrolítica de cobre, su uso y un método para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato.

Antecedentes de la invención

10 Se utilizan diversos métodos y soluciones de deposición para la electrodeposición de cobre para producir superficies decorativas brillantes y niveladas, superficies grandes, por ejemplo, sobre metales o materiales plásticos. Entre otros, se utilizan para formar capas dúctiles, por ejemplo, en el campo de los recubrimientos decorativos para equipos sanitarios o automotrices, donde existe la necesidad de capas intermedias de cobre para la posterior deposición de diferentes capas metálicas, p.ej. para protección contra la corrosión y/o capas decorativas.

15 Se requiere especialmente un aspecto homogéneo y brillante para las capas metálicas finales sobre la superficie del sustrato. La homogeneidad del aspecto se puede lograr fácilmente en sustratos que no tienen una forma compleja porque la distribución de densidad de corriente durante la electrodeposición de la capa de cobre está dentro de un intervalo estrecho.

20 Se pueden añadir varios aditivos conocidos como abrillantadores, niveladores, tensioactivos que son responsables de la calidad de los depósitos a la vista, p. ej. distribución del brillo y deposición plana y también para las características del baño de deposición en vista de la densidad de corriente aplicable y la estabilidad del baño.

25 La utilización de ciertos colorantes como compuestos de fenazinio (o colorantes de fenanzina como se los conoce en la técnica) y de sus derivados para producir capas de cobre brillante se conoce desde hace mucho tiempo. Estos compuestos de fenazinio, que se describen por ejemplo en el documento DE 947 656 C1, se utilizan como aditivos en un baño para la producción electrolítica de recubrimientos de cobre. Dichos colorantes tienen ciertas desventajas, en particular cuando se usan en grandes cantidades. Por ejemplo, si se derraman, son difíciles de eliminar y son muy caros, lo que aumenta significativamente el coste del procedimiento de electrodeposición de cobre. Además, muchos compuestos comerciales de fenanzio todavía contienen ciertas cantidades de los materiales de partida utilizados que a menudo son tóxicos, tales como la anilina y el nitrobenzeno.

30 El documento US 6,518,182 B1 describe el uso de un electrolito de cobre que comprende Tetronic® TR 704, negro Janus y MPS (ejemplo 2).

35 Los documentos JP 2013-044035 A1 y JP 2013-044007 A1 describen procedimientos de electrodeposición de dos etapas en los que se usan electrolitos de cobre que comprenden un abrillantador, un acelerador y opcionalmente al menos uno de los siguientes componentes a) un lubricante que comprende un compuesto orgánico que contiene nitrógeno que no pertenece a amidas y aminoácidos (b) un tensioactivo polimérico o (c) cloruro. El documento JP 2000-248397 A describe una composición de electrodeposición de cobre que comprende un compuesto de benzotiazol y un colorante de fenanzina.

Además, algunos electrolitos de cobre descritos anteriormente no permiten el uso de altas densidades de corriente como se desea para la electrodeposición. Los aditivos descritos solo son efectivos en un intervalo estrecho de densidad de corriente.

40 Para sustratos que tienen formas complejas y/o superficies estructuradas, los métodos y las soluciones de electrodeposición conocidos no son suficientes. No es posible producir superficies decorativas brillantes y conformes que no tengan efectos indeseables, tales como estructuras sobre niveladas, defectos hidrodinámicos, picaduras y nódulos. Además, cuando se usan soluciones conocidas, no es posible lograr un buen rendimiento de nivelación sin comprometer el aspecto brillante de la capa de superficie y usar densidades de corriente más altas. Las estructuras especialmente pequeñas con protuberancias, diferentes huecos profundos o elevaciones muestran un crecimiento de cobre diferente no deseado que da como resultado un aspecto de la superficie irregular en la que la capa de cobre no seguirá suavemente la forma de las estructuras.

45 Además, a menudo no es posible lograr una calidad reproducible de depósitos de cobre particularmente brillante, es decir pulido de espejo, así como bien nivelados y dúctiles. Otra deficiencia de la técnica anterior es que la rugosidad de las capas de cobre formadas a partir de electrolitos de cobre conocidos en la técnica no solo es demasiado alta para muchas aplicaciones, sino que también aumenta rápidamente durante la vida útil del baño. Además, cuando se usan sustratos que tienen defectos como rayados u otras irregularidades, es de suma importancia que el electrolito de cobre lo compense al menos en parte y permita que se formen capas de cobre lisas que idealmente ya no muestran las irregularidades de los sustratos subyacentes.

La rugosidad de las capas de cobre puede tener un efecto en el aspecto visual de la capa de cobre, p. ej. en su brillo. Una explicación para los aumentos de rugosidad mencionados anteriormente puede ser el consumo rápido de componentes individuales en el electrolito lo cual se puede superar parcialmente mediante la reposición de los mismos. Sin embargo, la reposición de dichos compuestos tiene que adaptarse arduamente a esta necesidad, ya que no todos los compuestos se consumen en proporción y una adición imprecisa del componente puede dar lugar a efectos indeseados adicionales. Una mejora de esta ardua optimización es, por lo tanto, altamente deseada en la técnica.

Objetivo de la presente invención

Por lo tanto, un objeto de la presente invención es eludir las desventajas de las composiciones y métodos de electrodeposición conocidos durante la metalización de piezas de trabajo, tales como sustratos de metal o plástico y más específicamente proporcionar aditivos que permitan una fabricación reproducible particularmente brillante, así como recubrimientos de cobre nivelados y dúctiles.

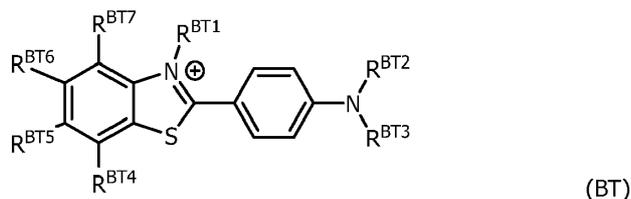
Otro objeto de la invención es hacer posible evitar las deficiencias de la técnica anterior y proporcionar una composición de electrodeposición y un método para la deposición electrolítica de cobre.

Es un objetivo adicional de la presente invención permitir un efecto de nivelación mejorado de la composición de electrodeposición que a su vez de como resultado la formación de depósitos de cobre menos rugosos en la superficie de un sustrato, en particular en una superficie de un sustrato que muestra irregularidades o defectos tales como arañazos.

Sumario de la invención

Los objetivos mencionados anteriormente se resuelven mediante la composición de electrodeposición de la invención para la deposición electrolítica de cobre, que comprende iones de cobre, iones haluro y al menos un ácido, caracterizada porque la composición de electrodeposición comprende, además

(a) al menos un compuesto de benzotiazol representado por la siguiente fórmula (BT)

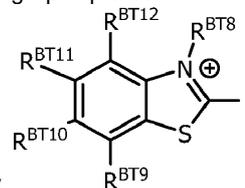


en donde

R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

R^{BT2} y R^{BT3} son independientemente grupos alquilo sustituidos y no sustituidos;

cada uno de R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} y R^{BT7} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo



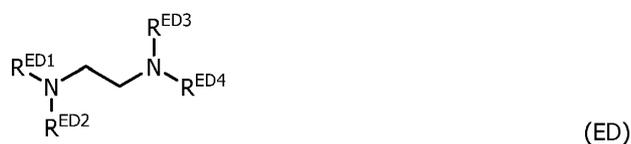
alquilo sustituido y no sustituido y grupo oxialquilo sustituido, no sustituido y

en donde R^{BT8} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo oxialquilo sustituido y no sustituido y grupo ácido sulfónico;

(b) al menos un colorante de fenanzina; y

(c) al menos un derivado de etanodiamina representado por la siguiente fórmula (ED)



en donde

R^{ED1} , R^{ED2} , R^{ED3} y R^{ED4} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en un grupo oligo(oxialcanodiilo) sustituido y no sustituido; y grupo poli(oxialcanodiilo) sustituido y no sustituido.

5 Los objetivos anteriores también se resuelven mediante el uso de la composición de electrodeposición de la invención para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato.

Los objetivos anteriores se resuelven además por el método de la invención para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato que comprende las siguientes etapas del método

i) proporcionar el sustrato;

10 ii) poner en contacto el sustrato con la composición de electrodeposición de la invención; y

iii) aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo;

y de ese modo depositar dicha capa sobre la al menos una superficie del sustrato.

15 Los autores de la invención descubrieron que los componentes a) el compuesto de benzotiazol representado por la siguiente fórmula (BT), b) al menos un colorante de fenanzina, y c) el al menos un derivado de etanodiamina representado por la siguiente fórmula (ED) actúan sinérgicamente en la composición de electrodeposición para la deposición electrolítica de cobre para lograr los objetivos y ventajas anteriores descritos en esta memoria descriptiva (véase, por ejemplo, los ejemplos comparativos 1 a 3 frente a los ejemplos de la invención 1 y 2). Las realizaciones preferidas de la presente invención se dan, entre otras, en las reivindicaciones dependientes.

20 La composición de electrodeposición de la invención, su uso y el método de la invención para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre permiten que se formen capas de cobre o aleación de cobre más niveladas. Se puede aplicar un intervalo muy amplio de densidad de corriente en el método de la invención que da como resultado que dichas capas sean además brillantes. Además, su brillo y aspecto pulido de espejo también se puede lograr a lo largo de un amplio intervalo de densidad de corriente en el método de la invención y con la composición de electrodeposición de la invención.

25 Ventajosamente, la composición de electrodeposición de la invención se puede usar durante un periodo prolongado de electrodeposición sin ningún cambio sustancial de las propiedades de las capas de cobre o aleación de cobre depositadas electrolíticamente. De forma ilustrativa, las propiedades de nivelación se retienen durante un período de tiempo significativamente prolongado (véase el ejemplo de la invención 3 y el ejemplo comparativo 4).

30 Otra ventaja de la presente invención es que las capas de cobre tienen propiedades mecánicas deseables, p. ej. son dúctiles y se adhieren bien a la superficie subyacente del sustrato.

Otra ventaja más de la presente invención es que la composición de electrodeposición para la deposición electrolítica de cobre según la invención tiene un poder de penetración muy alto. De forma ilustrativa, permite la formación de capas de cobre muy uniformes. Este efecto está ventajosamente presente en particular en un amplio intervalo de densidad de corriente lo que facilita aún más el procedimiento y permite optimizaciones adicionales del procedimiento.

35 Descripción detallada de la invención

40 Los porcentajes a lo largo de esta memoria descriptiva son porcentajes en peso (% en peso) a menos que se indique lo contrario. Las concentraciones dadas en esta memoria descriptiva se refieren al volumen o masa de las soluciones/composiciones completas a menos que se indique lo contrario. En caso de que se den concentraciones de productos químicos, dichas concentraciones se dan en referencia a los productos químicos puros (p. ej., H_2SO_4), incluso si generalmente se usan como formulaciones tales como p. ej. ácido sulfúrico al 96% en peso. Los términos "deposición" y "electrodeposición" se usan indistintamente en el presente documento. Además, "capa" y "depósito" también se usan como sinónimos en esta memoria descriptiva.

Se entiende que las realizaciones de la presente invención descritas en esta memoria descriptiva pueden combinarse a menos que esto no sea técnicamente factible o esté específicamente excluido.

45 La expresión "grupo alquilo" según la presente invención comprende grupos alquilo ramificados o no ramificados que comprenden elementos estructurales cíclicos y/o no cíclicos, en donde los elementos estructurales cíclicos de los grupos alquilo requieren naturalmente al menos tres átomos de carbono. El grupo alquilo C1-CX en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones se refiere a grupos alquilo que tienen de 1 a X átomos de carbono (siendo X un número entero). El grupo alquilo C1-C8, por ejemplo, incluye, entre otros, metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, iso-pentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, neo-pentilo, hexilo, heptilo y octilo. Los grupos alquilo sustituidos pueden obtenerse teóricamente reemplazando al menos un hidrógeno por un grupo funcional. A menos que se indique lo contrario, los grupos alquilo se seleccionan preferiblemente de grupos alquilo C1-C8 sustituidos o no sustituidos, más preferiblemente de grupos alquilo C1-C4 sustituidos o no sustituidos debido a

su solubilidad mejorada en agua.

La expresión "grupo arilo" según la presente invención se refiere a restos de hidrocarburos aromáticos en forma de anillo, por ejemplo, fenilo o naftilo, donde átomos de carbono individuales del anillo pueden reemplazarse por N, O y/o S, por ejemplo, benzotiazolilo. Además, los grupos arilo se sustituyen opcionalmente reemplazando un átomo de hidrógeno en cada caso por un grupo funcional. La expresión grupo arilo C5-CX se refiere a grupos arilo que tienen de 5 a X átomos de carbono (opcionalmente reemplazados por N, O y/o S y X que es un número entero) en el grupo aromático en forma de anillo. A menos que se indique lo contrario, el grupo arilo se selecciona preferiblemente de grupos arilo C5-C10 sustituidos o no sustituidos, más preferiblemente de grupos arilo C5-C6 sustituidos o no sustituidos debido a su solubilidad mejorada en agua. Los grupos arilo C5 requieren naturalmente que esté presente un heteroátomo tal como N u O. Se pueden usar agentes reductores fuertes tales como alquil-litio para preparar aniones ciclopentadieno aromáticos a partir de derivados de ciclopentadieno adecuados, pero estos aniones no son estables en agua y, por lo tanto, preferiblemente no se usan. En varias fórmulas químicas en la técnica y en el presente documento, los grupos fenilo se representan como "Ph".

La expresión "grupo alcanodiilo" es el derivado correspondiente de un grupo alquilo que tiene dos sitios de enlace. A veces, los grupos alcanodiilo se denominan grupos alquileo en la técnica. El grupo alcanodiilo C1-CX en esta memoria descriptiva (X es un número entero) y en las reivindicaciones se refiere a grupos alcanodiilo que tienen de 1 a X átomos de carbono, p. ej. de 1 a 12. Ejemplos de grupos alcanodiilo son 1,1-metanodiilo, 1,2-etanodiilo, 1,1-etanodiilo, 1,1-propanodiilo, 1,2-propanodiilo, 1,3-propanodiilo. A menos que se indique lo contrario, los grupos alcanodiilo se seleccionan preferiblemente de grupos alcanodiilo C1-C8 sustituidos o no sustituidos, más preferiblemente de grupos alcanodiilo C2-C4 sustituidos o no sustituidos debido a su solubilidad mejorada en agua.

La expresión "grupo alcarilo" según la invención se refiere a grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un grupo arilo y al menos un grupo alquilo tal como bencilo (-CH₂-C₆H₅) y *p*-tolilo (-C₆H₄-CH₃). La unión de dicho grupo alcarilo a otros restos puede ocurrir a través del grupo alquilo o arilo del grupo alcarilo. Las preferencias descritas anteriormente para los grupos alquilo y arilo se aplican a los grupos alcarilo *mutatis mutandis*. Los grupos alcarilo particularmente preferidos son bencilo y toliilo.

La expresión "grupo oxialquilo" según la invención se refiere a grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un átomo de oxígeno y al menos un grupo alquilo. Típicamente, están unidos a través de dicho átomo de oxígeno. Los ejemplos de grupo oxialquilo incluyen metoxi (-O-CH₃), etoxi (-O-C₂H₅), propoxi (-O-C₃H₇), butoxi (-O-C₄H₉) y similares.

En la técnica, la expresión "grupo poli(oxialcanodiilo)" a menudo se usa indistintamente con los términos "poliéter", "polialquilenglicol", "polioxialquileo" y similares. Los grupos poli(oxialcanodiilo) pueden prepararse, por ejemplo, por polimerización (apertura de anillo) de epóxidos adecuados tales como óxidos de alquileo tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno y/u óxido de estireno. Generalmente, en la técnica los prefijos "oligo" y "poli" no siempre se distinguen bien. En el presente documento "oligo" se refiere a compuestos que tienen de 2 a 4 unidades que se repiten y "poli" a aquellos que tienen cinco o más unidades que se repiten. En el contexto de los grupos oligo(oxialcanodiilo) y poli(oxialcanodiilo): Un grupo oligo(oxialcanodiilo) es un derivado más corto de los mencionados anteriormente con menos unidades que se repiten derivadas de los epóxidos anteriores, p. ej. 2 a 4. Los grupos poli(oxialcanodiilo) generalmente tienen 5 o más unidades que se repiten.

La expresión "grupo ácido alquilsulfónico" según la invención se refiere a grupos hidrocarbonados que comprenden al menos un grupo de ácido sulfónico (-SO₃H) o una sal del mismo (preferiblemente una sal de amonio de ácido sulfónico, una sal alcalina de ácido sulfónico o una sal alcalinotérrica de ácido sulfónico) unida a al menos un grupo alquilo. El grupo ácido alquilsulfónico C1-CX en esta memoria descriptiva (X es un número entero) y en las reivindicaciones se refiere a grupos de ácido alquilsulfónico que tienen de 1 a X átomos de carbono, p. ej. de 1 a 8.

A menos que se indique lo contrario, los grupos definidos anteriormente están sustituidos (también denominados "funcionalizados" en la técnica) o no sustituidos (también denominados "no funcionalizados" en la técnica). Los grupos funcionales como sustituyentes se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en hidroxilo (-OH), amino (-NR₂ en donde cada R se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo y grupo arilo, preferiblemente ambos R son hidrógeno), oxí (=O) y carboxilo (-CO₂H) para mejorar la solubilidad de los compuestos relevantes en agua.

Si se selecciona más de un resto (sustituyente) de un determinado grupo, cada uno de los restos se selecciona independientemente uno del otro a menos que se indique lo contrario en el presente documento. Un asterisco en una fórmula química se dirige a resaltar el sitio de unión de dicha fórmula. En caso de que una fórmula química y el nombre de un compuesto no coincidan, la fórmula química tendrá prioridad. Además, el nombre trivial tendrá prioridad sobre un nombre IUPAC que también sirve para ilustrar mejor la materia objeto.

En lo sucesivo, se describirán detalles de la presente invención y realizaciones preferidas que se encontró que son particularmente eficaces para resolver los objetivos anteriores y para lograr las ventajas descritas en el presente documento.

La composición de electrodeposición de la invención es normalmente una solución acuosa. La expresión "solución acuosa" significa que el medio líquido predominante, que es el disolvente en la solución, es agua. Se pueden añadir

líquidos adicionales, que son miscibles con agua, como por ejemplo alcoholes y otros líquidos orgánicos polares. Por sus características ecológicamente benignas, se prefiere usar solo agua (es decir, más de 99% en peso basado en todos los disolventes en la composición, más preferiblemente más de 99.9% en peso basado en todos los disolventes).

5 La composición de electrodeposición de la invención comprende iones de cobre. Los iones de cobre se incluyen en la composición de electrodeposición utilizando al menos una sal de cobre o complejo de cobre soluble en agua. Dichas sales de cobre y complejos de cobre solubles en agua se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en sulfato de cobre, alquilsulfonatos de cobre tales como metanosulfonato de cobre, arilsulfonatos de cobre tales como *p*-toluenosulfonato de cobre y fenilsulfonato de cobre, haluros de cobre tales como cloruro de cobre, acetato de cobre, citrato de cobre, fluoroborato de cobre, óxido de cobre, carbonato de cobre y mezclas de los mencionados anteriormente. Más preferiblemente, se usan el sulfato de cobre, alquilsulfonatos de cobre o mezclas de los mencionados anteriormente como fuente de iones de cobre. El sulfato de cobre es el más preferido.

10 Preferiblemente, la concentración de los iones de cobre varía de 10 a 100 g/l, preferiblemente de 20 a 80 g/l y más preferiblemente de 30 a 60 g/l. Las concentraciones demasiado altas de iones de cobre a veces dan como resultado problemas de solubilidad, dependiendo, por ejemplo, del al menos un ácido utilizado, mientras que concentraciones demasiado pequeñas ocasionalmente desaceleran la deposición de la capa de cobre o aleación de cobre.

15 Más preferiblemente, 95 por ciento en peso o más de todos los iones metálicos reducibles en los iones de la composición de electrodeposición de la invención son iones de cobre; incluso más preferiblemente 99 por ciento en peso o más de todos los iones metálicos reducibles en los iones de la composición de electrodeposición de la invención son iones de cobre. Los iones metálicos reducibles en el contexto de la presente invención se entienden como aquellos 20 iones metálicos que pueden depositarse para formar una capa metálica o una capa de aleación metálica en las condiciones dadas. Dichos iones metálicos reducibles, por ejemplo, incluyen iones de oro, iones de estaño, iones de plata, iones de zinc, iones de níquel, iones de cobalto, iones de paladio, iones de hierro y naturalmente iones de cobre. Estos iones metálicos reducibles no incluyen iones alcalinos y alcalinotérreos, ya que no se pueden reducir a su estado metálico en las condiciones normalmente aplicadas. Incluso más preferiblemente, el baño de electrodeposición de 25 cobre de la invención está exento de iones metálicos reducibles adicionales distintos de los iones de cobre (sin tener en cuenta las cantidades en trazas de impurezas comúnmente presentes en las materias primas técnicas y parejas de oxidorreducción típicamente empleadas tales como $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, es decir menos de 0.1% en peso de dichos iones metálicos reducibles adicionales en relación con los iones de cobre). Particularmente, la composición de electrodeposición de la invención está exenta de iones de zinc y/o iones de estaño añadidos intencionalmente. 30 La codeposición de zinc y/o estaño con cobre reduce significativamente la conductividad eléctrica de los depósitos formados en comparación con el cobre puro, lo que hace que dicho codepósito de zinc y cobre sea inadecuado para el uso en la industria electrónica y cambia significativamente el aspecto de dichos depósitos en términos de color, brillo y similares. La composición de electrodeposición de la invención es particularmente útil para depositar capas de cobre puro ($\geq 99\%$ en peso de cobre, preferiblemente $\geq 99.9\%$ en peso de cobre).

35 La composición de electrodeposición de la invención comprende iones haluro. Preferiblemente, los iones haluro se seleccionan del grupo que consiste en iones cloruro, iones bromuro, iones yoduro y mezclas de los mencionados anteriormente. Los iones haluro más preferiblemente son iones cloruro. Los iones haluro se añaden preferiblemente a la composición de electrodeposición de la invención como haluros alcalinos tales como cloruro de sodio, cloruro de potasio y cloruro de litio y/o como haluro de hidrógeno tal como cloruro de hidrógeno. Los iones haluro también se 40 pueden añadir parcial o totalmente como componente de otros aditivos descritos en el presente documento, p. ej. como contraíón del al menos un colorante de fenanzina. Preferiblemente, la concentración total de los iones haluro varía de 10 a 250 mg/l, más preferiblemente de 50 a 150 mg/l e incluso más preferiblemente de 70 a 130 mg/l.

45 La composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un ácido. En una realización de la presente invención, el al menos un ácido es un ácido de Brønsted. Preferiblemente, el al menos un ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido organosulfúrico (tal como ácidos alquilsulfónicos como ácido metanosulfónico, ácido etanosulfónico y ácido propanosulfónico, ácidos arilsulfónicos como ácido bencenosulfónico y ácido *para*-toluenosulfónico y ácidos alcanosulfónicos), ácido fluorobórico, ácido fosfórico y mezclas de los mencionados antes; preferiblemente el al menos un ácido es ácido sulfúrico o se usa una mezcla que comprende ácido sulfúrico debido a su alta conductividad.

50 Preferiblemente, la concentración total del al menos un ácido varía de 0.1 a 1.5 mol/l, preferiblemente de 0.3 a 1.3 mol/l y más preferiblemente de 0.6 a 0.82 mol/l. La concentración total del al menos un ácido significa que si se usa más de un ácido, la concentración total de todos los ácidos usados está preferiblemente en los intervalos definidos anteriormente (se aplica este razonamiento *mutatis mutandis* a todas las concentraciones totales descritas en el presente documento). Dichos intervalos de concentración en particular mejoran las propiedades de nivelación de la 55 composición de electrodeposición de la invención.

La composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un compuesto de benzotiazol representado por la fórmula (BT). El al menos un compuesto de benzotiazol representado por la fórmula (BT) se denomina en lo sucesivo "compuesto de benzotiazol".

El al menos un compuesto de benzotiazol es catiónico y, por lo tanto, generalmente está presente un contraíón.

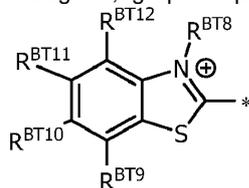
Cualquier anión puede usarse como contraión. Dicho contraión se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido, hidrogenosulfato, sulfato, metanosulfonato, acetato, cloruro, bromuro, yoduro, toluenosulfonato y metanosulfato (CH₃-O-SO₃⁻). Más preferiblemente, dicho contraión se selecciona del grupo que consiste en cloruro y metanosulfato.

- 5 Típicamente, los contraiones anteriores se usan en cantidades suficientes para neutralizar la carga catiónica del compuesto de benzotiazol. Por ejemplo, es suficiente si un ion sulfato está presente para dos compuestos de benzotiazol para satisfacer el requisito de electroneutralidad subyacente.

Preferiblemente, R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo C1-C3 sustituido y no sustituido, grupo fenilo sustituido y no sustituido y grupo bencilo sustituido y no sustituido. Más preferiblemente, R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo metilo y grupo bencilo.

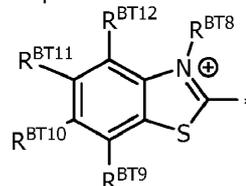
Preferiblemente, R^{BT2} y R^{BT3} son independientemente grupos alquilo C1-C3 sustituidos y no sustituidos. Más preferiblemente, R^{BT2} y R^{BT3} se seleccionan independientemente de grupo metilo y grupo etilo. En una realización de la presente invención, R^{BT2} y R^{BT3} se seleccionan para ser el mismo grupo para facilitar la preparación de dichos compuestos.

- 15 Preferiblemente, cada uno de R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} y R^{BT7} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo C1-C5 sustituido y no sustituido, grupo oxialquilo C1-C5 sustituido y no sustituido y



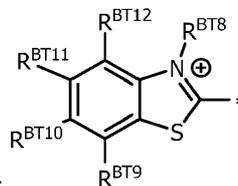
en donde R^{BT8} se selecciona del grupo que consiste en grupos alquilo C1-C5 sustituidos y no sustituidos y cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupos alquilo C1-C5 sustituidos y no sustituidos y grupo ácido sulfónico.

- 20 Más preferiblemente, cada uno de R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} y R^{BT7} se selecciona independientemente del grupo que consiste



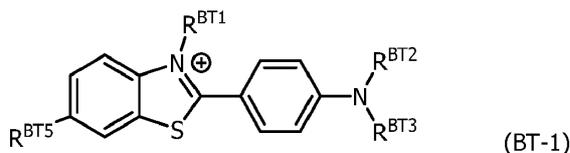
en hidrógeno, grupo metilo, grupo etilo, grupo metoxi, grupo etoxi y selecciona del grupo que consiste en grupo metilo y grupo etilo y cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo metilo, grupo etilo y grupo ácido sulfónico. Preferiblemente, R^{BT11} y R^{BT12} son hidrógeno

- 25 En una realización preferida de la presente invención, R^{BT6} y R^{BT7} son hidrógeno y R^{BT4} y R^{BT5} se seleccionan de los grupos definidos anteriormente. Más preferiblemente, R^{BT4}, R^{BT6} y R^{BT7} son hidrógeno y R^{BT5} se selecciona de los grupos definidos anteriormente.



Preferiblemente, uno o ninguno de R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} y R^{BT7} es

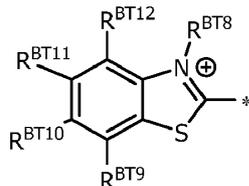
En una realización preferida de la presente invención, el compuesto de benzotiazol está representado por la fórmula (BT-1)



30 donde

R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo C1-C3 sustituido y no sustituido; R^{BT2} y R^{BT3} se seleccionan independientemente de grupo metilo y grupo etilo; y

R^{BT5} se selecciona del grupo que consiste en grupo metilo, grupo etilo, grupo metoxi, grupo etoxi y



en donde R^{BT8} se selecciona del grupo que consiste en un grupo metilo y un grupo etilo y cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo metilo, grupo etilo y grupo ácido sulfónico. Más preferiblemente, R^{BT11} y R^{BT12} son hidrógeno. En esta realización, R^{BT4}, R^{BT6} y R^{BT7} son hidrógeno.

Particularmente preferido, el al menos un compuesto de benzotiazol se selecciona del grupo que consiste en tioflavina T (cloruro de 4-(3,6-dimetil-1,3-benzotiazol-3-io-2-il)-N,N-dimetilanilina, amarillo básico 1, N° CAS 2390-54-7) y tioflavina S (amarillo directo 7, N° CAS 1326-12-1).

Preferiblemente, la concentración total del al menos un compuesto de benzotiazol varía de 0.01 a 100 mg/l, preferiblemente de 0.05 a 50 mg/l y más preferiblemente de 0.1 a 20 mg/l.

Las concentraciones superiores a dichos umbrales máximos ocasionalmente pueden dar como resultado defectos en las capas de cobre o de aleación de cobre depositadas, tales como ampollas y picaduras. Las concentraciones por debajo de dichos umbrales mínimos pueden no siempre ser lo suficientemente efectivas.

La composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un colorante de fenanzina. Los colorantes de fenanzina son conocidos por sí mismos en la técnica y se describen entre otros en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 7ª ed., 2011, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KG, Weinheim, Capítulo "Colorantes de azina", en particular, véanse las páginas 480-489.

En muchos casos, no es posible proporcionar una determinada estructura química al al menos un colorante de fenanzina. El al menos un colorante de fenanzina es monomérico, oligomérico o polimérico. En una realización de la presente invención, se usa una mezcla de colorantes de fenanzina que comprenden colorantes de fenanzina monoméricos y oligoméricos o colorantes de fenanzina monoméricos y poliméricos o colorantes de fenanzina oligoméricos y poliméricos o colorantes de fenanzina monoméricos, oligoméricos y poliméricos. Es posible de manera ilustrativa que el colorante de fenanzina monomérico y oligomérico se base en el mismo colorante (p. ej., se pueden usar safranina y oligosafranina y polisafranina). Lo mismo se aplica naturalmente a todas las demás combinaciones mencionadas anteriormente.

El al menos un colorante de fenanzina es preferiblemente un colorante de diaminofenanzina. El al menos un colorante de fenanzina se selecciona más preferiblemente del grupo que consiste en colorantes de eurodina, colorantes de safranina básicos, colorantes de safranina ácidos, indulinas, nigrosinas y negro de anilina.

Los colorantes de eurodina incluyen entre otros violeta neutro (3-amino-7-(dimetilamino)fenazin-5-io, N° CAS 167382-91-4), 3-((2-cloro-2-hidroxietil)(3-cloro-2-hidroxipropil)amino)-7-(dimetilamino)fenazin-5-io (con un contraión adecuado tal como cloruro) y rojo neutro (3-amino-7-(dimetilamino)-2-metilfenazin-5-io, N° CAS 553-2-2). Los colorantes de safranina básicos incluyen entre otros safranina T (rojo básico 2, cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazinio, N° CAS 477-73-6), trimetil-safranina (cloruro de 3,7-diamino-2,8-dimetil-5-(*o*-tolil)fenazin-5-io), fenosafranina (cloruro de 3,7-diamino-2-metil-5-fenilfenazin-5-io N° CAS 81-93-6), cloruro de 3-amino-7-*N,N*-dietilamino-2-metil-5-fenilfenazinio, rojo rodulina (cloruro de 3-amino-2-metil-7-(metilamino)-5-fenilfenazin-5-io, N° CAS 10130-52-6), violeta rodulina (N° CAS 23279-70-1), violeta de metileno (cloruro de 3-amino-7-(dietilamino)-5-fenilfenazinio, N° CAS 4569-86-2) y mauvina (N° CAS 6373-22-4) que es una mezcla que abarca entre otros mauveína A, mauveína B, mauveína B2 y mauveína C (véase por ejemplo J. S. S. de Melo et al., "A study in Mauve Unveiling Perkin's Dye in Historic Samples", Chemistry - A European Journal, 2008, volumen 14, pág. 8507-8513) y colorantes azoicos de safranina tales como negro Janus (negro básico 2, cloruro de 3-(dietilamino)-7-((4-hidroxifenil)diazenil)-5-fenilfenazin-5-io, N° CAS 4443-99-6) y verde Janus B (cloruro de 8-(4-dimetilaminofenil)diazenil-*N,N*-dietil-10-fenilfenazin-10-io-2-amina, N° CAS 2869-83-2). Los colorantes azoicos de safranina tienen un grupo que está unido por un resto diazo (*-N=N*) seleccionado del grupo que consiste en aminas aromáticas, fenoles y N-heterociclos que no es un grupo fenanzina como un colorante de safranina.

Preferiblemente, la al menos una safranina (monomérica) está exenta de grupos diazo (*-N=N*), en particular si dicho grupo se usa para unir una de las aminas aromáticas, fenoles y N-heterociclos como en el caso de los colorantes azoicos de safranina. Este en particular es el caso de los colorantes de safranina monoméricos que preferiblemente están exentos de grupos diazo. Los autores de la invención han encontrado que los colorantes de safranina monoméricos que comprenden uno o más grupos diazo son mucho menos adecuados para resolver el problema subyacente de la presente invención. En particular, la sinergia descrita anteriormente con el al menos un compuesto de benzotiazol y el al menos un derivado de etanodiamina es mucho menos pronunciada en este caso. Ejemplos de dichos colorantes azoicos de safranina monoméricos que se usan de manera menos favorable como el al menos un colorante de fenanzina son negro Janus (negro básico 2, cloruro de 3-(dietilamino)-7-((4-hidroxifenil)diazenil)-5-

fenilfenazin-5-io N^o CAS 4443-99-6) y verde Janus B (cloruro de 8-(4-dimetilaminofenil) diazenil-*N,N*-dietyl-10-fenilfenazin-10-io-2-amina, N^o CAS 2869-83-2). Los colorantes de safranina oligoméricos o poliméricos que emplean un grupo diazo como resto de acoplamiento entre los restos de safranina individuales como grupos que se repiten no muestran los efectos no deseados. En una realización de la presente invención, el colorante de safranina no es monohidrocloruro de 3-amino-6-dimetilamino-2-metilfenazina por la misma razón descrita para los colorantes azoicos de safranina.

5

Los colorantes de safranina ácidos incluyen entre otros cianina ácida BF (N^o CAS 6448-97-1), azul Supranol BL (N^o CAS 6378-88-7) y azul Wool Fast FFG (N^o CAS 6837-47-4).

10

En particular, las indulinas, las nigrosinas y el negro de anilina típicamente forman una mezcla de diferentes compuestos que depende de los materiales de partida y las condiciones de reacción. Las indulinas, por ejemplo, incluyen cloruro de 7-amino-5-fenil-2,3-bis(fenilamino)fenazin-5-io, cloruro de 5-fenil-2,3,7-tris(fenilamino)-fenazin-5-io y cloruro de 5-fenil-2,3,7,8-tetrakis(fenilamino)fenazin-5-io. Por ejemplo, están disponibles y se usan preferiblemente como azul de indamina B (N^o CAS 6471-73-4) y azul Fast base RF (N^o CAS 8004-98-6).

15

Las nigrosinas preferidas para usar son negro ácido 2 (N^o CAS 8005-03-6), negro disolvente 5 (N^o CAS 11099-03-9) y negro disolvente 7 (N^o CAS 8005-02-5).

En una realización de la presente invención, el colorante de fenanzina no es monohidrocloruro de 3-amino-6-dimetilamino-2-metilfenazina.

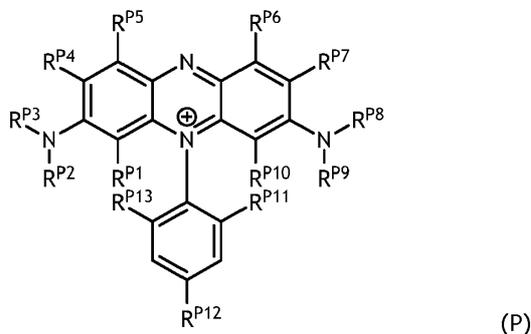
Preferiblemente, el colorante de safranina básico no es un colorante azoico de safranina básico.

20

Incluso más preferiblemente, el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos y colorantes de safranina ácidos. Aún más preferiblemente, el al menos un colorante de fenanzina es un colorante de safranina básico y todavía más preferiblemente un colorante de safranina básico que no es un colorante de diazoico de safranina básico.

25

En esta realización particularmente preferida de la presente invención, el al menos un colorante de fenanzina es un colorante de safranina básico monomérico, oligomérico o polimérico (que no es un colorante azoico de safranina básico). Dicho colorante de safranina básico monomérico se puede representar mediante la fórmula (P):



en donde

R^{P1}, R^{P4}, R^{P5}, R^{P6}, R^{P7} y R^{P10} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

30

R^{P2}, R^{P3}, R^{P8} y R^{P9} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido; y

35

R^{P11}, R^{P12} y R^{P13} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo sustituido y no sustituido. En esta realización, los oligómeros y los polímeros se obtienen a partir del colorante de safranina básico monomérico mencionado anteriormente representado por la fórmula (P). Preferiblemente, los oligómeros y los polímeros se obtienen a partir del colorante de safranina básico monomérico mencionado anteriormente representado por la fórmula (P) por uno de los métodos descritos a continuación.

40

El colorante de safranina básico monomérico anterior es catiónico y, por lo tanto, generalmente está presente un contraión. Se puede usar cualquier anión (o grupo de aniones) que tenga cargas suficientes como contraión(es). Dicho contraión se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en hidróxido, hidrogenosulfato, sulfato, metanosulfonato, acetato, cloruro, bromuro, yoduro, toluenosulfonato y metanosulfato (CH₃-O-SO₃⁻). Más preferiblemente, dicho contraión se selecciona del grupo que consiste en cloruro, acetato, hidrogenosulfato y sulfato, incluso más preferiblemente se usa cloruro.

Típicamente, los contraiones anteriores se usan en cantidades suficientes para neutralizar las cargas catiónicas del

colorante básico de safranina. Por ejemplo, es suficiente si hay un ion sulfato presente para dos colorantes de safranina básicos monoméricos para satisfacer el requisito de electroneutralidad subyacente.

Preferiblemente, R^{P1} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P1} más preferiblemente es hidrógeno.

- 5 Preferiblemente, R^{P2} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P2} más preferiblemente es hidrógeno.

Preferiblemente, R^{P3} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P3} más preferiblemente es hidrógeno.

- 10 Preferiblemente, R^{P4} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P4} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y un grupo alquilo C1-C2 sustituido y no sustituido; R^{P4} se selecciona aún más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo, pero aún más preferiblemente R^{P4} es un grupo metilo

Preferiblemente, R^{P5} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P5} más preferiblemente es hidrógeno.

- 15 Preferiblemente, R^{P6} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P6} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo; incluso más preferiblemente R^{P6} es hidrógeno

- 20 Preferiblemente, R^{P7} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P7} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C2 sustituido y no sustituido; R^{P7} se selecciona aún más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo; pero aún más preferiblemente R^{P7} es un grupo metilo.

- 25 Preferiblemente, R^{P8} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido, grupo fenilo sustituido y no sustituido y grupo toliilo sustituido y no sustituido; R^{P8} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno, grupo metilo, grupo fenilo no funcionalizado y grupo toliilo no funcionalizado; R^{P8} se selecciona aún más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo; pero aún más preferiblemente R^{P8} es hidrógeno

- 30 Preferiblemente, R^{P9} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P9} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C2 sustituido y no sustituido; R^{P9} se selecciona aún más preferiblemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo, pero aún más preferiblemente R^{P9} es hidrógeno

Preferiblemente, R^{P10} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P10} más preferiblemente es hidrógeno.

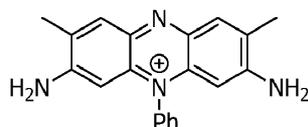
- 35 Preferiblemente, R^{P11} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P11} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo; incluso más preferiblemente R^{P11} es hidrógeno

Preferiblemente, R^{P12} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P12} más preferiblemente se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo; incluso más preferiblemente R^{P12} es hidrógeno

- 40 Preferiblemente, R^{P13} se selecciona del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido; R^{P13} más preferiblemente es hidrógeno.

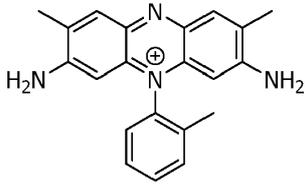
Se descubrió que los siguientes colorantes de safranina básicos monoméricos son particularmente útiles como el al menos un colorante de fenanzina:

A1)



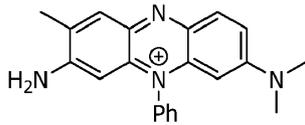
- 45 (3,7-diamino-2,8-dimetil-5-fenilfenazin-5-io, preferiblemente con cloruro como contraión conocido como Safranina T, rojo básico 2, N^o CAS 477-73-6);

A2)



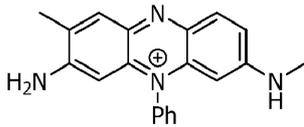
(3,7-diamino-2,8-dimetil-5-(o-tolil)fenazin-5-io, preferiblemente con cloruro como contraión conocido como trimetil safranina);

5 A3)



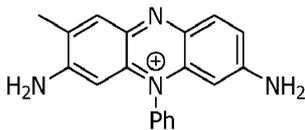
(3-amino-7-(dimetilamino)-2-metil-5-fenilfenazin-5-io, preferiblemente con cloruro como contraión conocido como violeta rodulina, N° CAS 23279-70-1);

A4)



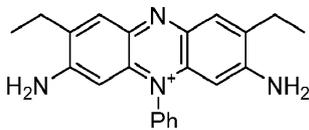
10 (3-amino-2-metil-7-(metilamino)-5-fenilfenazin-5-io, preferiblemente con cloruro como contraión conocido como rojo rodulina, N° CAS 10130-52-6);

A5)



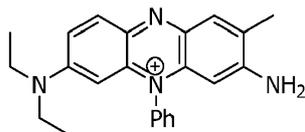
15 (3,7-diamino-2-metil-5-fenilfenazin-5-io, preferiblemente con cloruro como contraión conocido como fenosafranina, N° CAS 81-93-6);

A6)



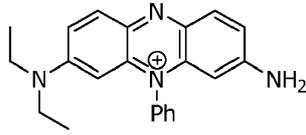
(3,7-Diamino-2,8-dietil-5-fenil-fenazinio, preferiblemente con cloruro como contraión)

20 A7)



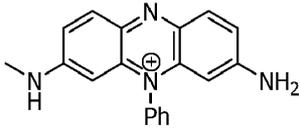
(3-amino-7-N,N-dietilamino-2-metil-5-fenilfenazinio);

A8)



3-Amino-7-(dietilamino)-5-fenilfenazinio, preferiblemente con cloruro como contraión, N° CAS 4569-86-2);

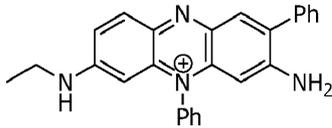
A9)



5

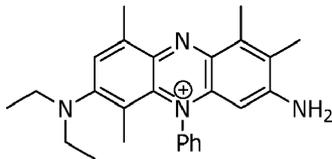
(3-amino-7-(metilamino)-5-fenilfenazinio, preferiblemente con acetato o cloruro como contraión, conocido como violeta de metileno con cloruro como contraión)

A10)



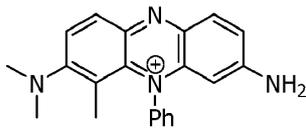
10 (3-amino-7-(etilamino)-2,5-difenilfenazinio, preferiblemente cloruro como contraión)

A11)



(3-amino-7-(dietilamino)-1,2,6,9-tetrametil-5-fenilfenazinio, preferiblemente con hidrogenosulfato como contraión)

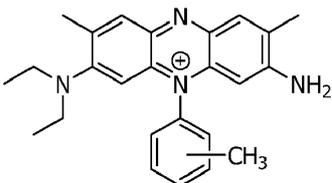
A12)



15

(7-amino-3-(dimetilamino)-4-metil-5-fenilfenazinio, preferiblemente con hidrogenosulfato como contraión)

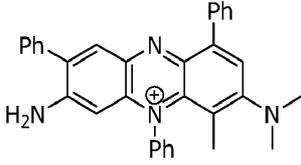
A13)



(3-amino-7-(dietilamino)-2,8-dimetil-5-(o-tolil)fenazinio, preferiblemente cloruro como contraión)

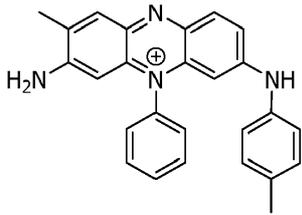
20

A14)



(7-amino-3-(dimetilamino)-4-metil-1,5,8-trifenilfenazin-5-io, preferiblemente con hidrogenosulfato como contraión)

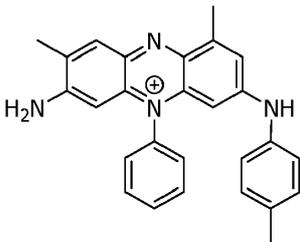
A15)



5

(3-amino-2-metil-5-fenil-7-(p-tolilamino)fenazin-5-io, mauveína A),

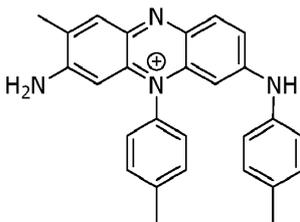
A16)



(7-amino-1,8-dimetil-5-fenil-3-(p-tolilamino)fenazin-5-io, mauveína B, N° CAS 153343-19-2),

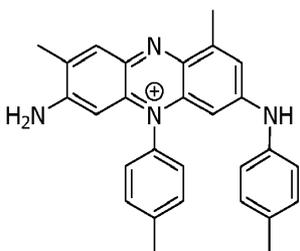
10

A17)



(3-amino-2-metil-5-(p-tolil)-7-(p-tolilamino)fenazin-5-io, mauveína B2),

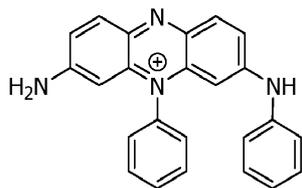
A18)



15

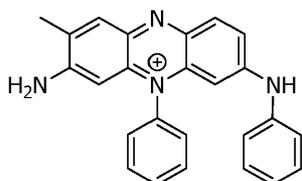
(7-amino-1,8-dimetil-5-(p-tolil)-3-(p-tolilamino)fenazin-5-io, mauveína C),

A19)



(3-amino-5-fenil-7-(fenilamino)fenazin-5-io, pseudo-mauvina),

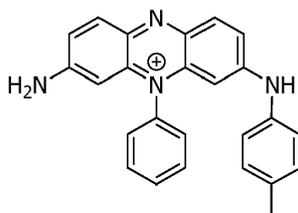
A20)



5

(3-amino-2-metil-5-fenil-7-(fenilamino)fenazin-5-io, mauvina C_{25a}),

A21)

(3-amino-5-fenil-7-(p-tolilamino)fenazin-5-io, mauvina C_{25b}),

10 A22) una mezcla de dos o más de los mencionados anteriormente.

Además, también se puede usar mauvina (Nº CAS 6373-22-4) que es una mezcla que abarca entre otros los compuestos A15) a A21).

En la técnica, existen varios métodos de cómo preparar colorantes de safranina básicos oligoméricos y poliméricos basados en el colorante de safranina básico monomérico, tales como el colorante de fenanzina monomérico representado por la fórmula (P) y preferiblemente, los colorantes de fenanzina A1) a A21). En los documentos DE 20 28 803 A1 y DE 20 39 831 A1 se describe la formación de poli(safraninas). El protocolo de reacción descrito en los mismos comprende las etapas 1) una acidificación con un ácido de Brønsted fuerte tal como ácido sulfúrico; 2) diazotación con ácido nitrosil-sulfúrico (H₂SO₄/HNO₂) seguido de la eliminación del exceso de ácido nitroso y 3) neutralización con una base tal como hidróxido de potasio. Dicha reacción se denomina en el presente documento reacción de acoplamiento de diazotación.

Además, se describe un acoplamiento de *Pschorr* en el documento WO 2004/057061 A1. Este acoplamiento de *Pschorr* incluye la formación de un diazocompuesto de un colorante de safranina básico en presencia de cobre metálico y un ácido fuerte tal como ácido tetrafluorobórico con nitrito de sodio por el cual ya se produce la oligomerización y/o polimerización. Posteriormente, la mezcla de reacción se transfiere a sosa cáustica para precipitar los oligómeros y/o polímeros. Esta reacción se denomina en el presente documento oligomerización y/o polimerización por acoplamiento de *Pschorr*.

Una forma adicional de polimerización se describe en el documento WO 2012/040417 A1, posiblemente basado en una reacción de tipo de acoplamiento azoico. Un colorante de safranina básico se diazota en un ácido orgánico tal como ácido fórmico, seguido de la adición de ácido sulfámico para eliminar cualquier exceso de ácido nitroso. La oligomerización y/o polimerización no conduce a la formación de gas (nitrógeno), por lo que los oligómeros y/o polímeros están posiblemente unidos por un grupo diazo. Esta reacción se denomina aquí oligomerización y/o polimerización por acoplamiento azoico.

Todos los métodos mencionados anteriormente para la oligomerización y polimerización descritos anteriormente requieren que al menos R^{P2} y R^{P3} y/o R^{P8} y R^{P9} se seleccionen para que sean hidrógeno, de lo contrario no se puede obtener el diazocompuesto que es necesario como compuesto intermedio. Un tipo adicional de oligomerización y/o polimerización se describe en R. Pauliukaite et al., Thin Solid Films 2009, volumen 517, pág. 5435-5441. Este tipo de

oligomerización y polimerización se basa en una electropolimerización en una solución que comprende nitrato a valores de pH variables. Los métodos descritos anteriormente también se pueden usar para oligomerizar o polimerizar otros colorantes de fenanzina.

5 Es preferible que los oligómeros y polímeros obtenidos a partir del colorante de safranina básico monomérico mencionado anteriormente, tales como los colorantes de fenanzina A1) a A21), se obtengan de una de las reacciones mencionadas anteriormente. Es más preferible que los oligómeros y polímeros obtenidos a partir del colorante de safranina básico monomérico mencionado anteriormente, tales como los colorantes de fenanzina A1) a A21), se obtengan por uno de los siguientes tipos de reacción:

- reacción de acoplamiento de diazotación;
- 10 - oligomerización y/o polimerización por acoplamiento de *Pschorr*; y
- oligomerización y/o polimerización por acoplamiento azoico.

15 En una realización de la presente invención, el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos monoméricos A1) a A21), oligómeros y polímeros obtenidos a partir de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente. Más preferiblemente, el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos monoméricos A1) a A14), oligómeros y polímeros obtenidos a partir de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente. Incluso más preferiblemente, el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos monoméricos A1) a A9), oligómeros y polímeros obtenidos a partir de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente. Pero aún más preferiblemente, el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos monoméricos A1) a A5), oligómeros y polímeros obtenidos a partir de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente. Preferiblemente, los oligómeros y polímeros se obtienen por uno de los métodos preferidos descritos anteriormente.

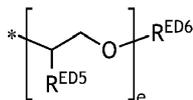
Alternativamente, también se puede usar uno o más de los siguientes colorantes de fenanzina oligoméricos y poliméricos como el al menos un colorante de fenanzina:

- 25 B1) oligo o poli(sulfato de 6-metil-7-dimetilamino-5-fenil-fenazonio);
- B2) oligo o poli(cloruro de 2-metil-7-dietilamino-5-fenil-fenazonio);
- B3) oligo o poli(sulfato de 2-metil-7-dimetilamino-5-fenil-fenazonio);
- B4) oligo o poli(acetato de 5-metil-7-dimetilamino-fenazonio);
- B5) oligo o poli(sulfato de 2-metil-7-anilino-5-fenil-fenazonio);
- 30 B6) oligo o poli(sulfato de 2-metil-7-dimetilamino-fenazonio);
- B7) oligo o poli(acetato de 7-metilamino-5-fenil-fenazonio);
- B8) oligo o poli(cloruro de 7-etilamino-2,5-difenil-fenazonio);
- B9) oligo o poli(cloruro de 2,8-dimetil-7-dietilamino-5-p-tolil-fenazonio);
- B10) oligo o poli(sulfato de 2,5,8-trifenil-7-dimetilamino-fenazonio); y
- 35 B11) oligo o poli(cloruro de 7-dimetilamino-5-fenil-fenazonio).

40 En una realización de la presente invención, la concentración total del al menos un colorante de fenanzina varía de 0.01 a 100 mg/l, preferiblemente de 0.05 a 50 mg/l, más preferiblemente de 0.1 a 20 mg/l, incluso más preferiblemente de 0.2 a 10 mg/l, pero aún más preferiblemente de 0.25 a 7 mg/l, lo más preferiblemente de 0.5 a 5 mg/l. Concentraciones superiores a dichos umbrales máximos ocasionalmente pueden dar como resultado defectos en las capas de cobre o aleación de cobre depositadas tales como ampollas y picaduras. Concentraciones por debajo de dichos umbrales mínimos pueden no siempre ser lo suficientemente efectivas. Una ventaja de la presente invención es que la concentración del al menos un colorante de fenanzina puede disminuirse en comparación con la técnica anterior sin comprometer las propiedades deseadas de la composición de electrodeposición de la invención para la deposición electrolítica de cobre.

45 La composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un derivado de etanodiamina de acuerdo con la fórmula (ED). El al menos un derivado de etanodiamina según la fórmula (ED) se abrevia en el presente documento como "derivado de etanodiamina".

Preferiblemente, R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y R^{ED4} están representados independientemente por la fórmula (ED-1)



(ED-1)

en donde

cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo y grupo arilo;

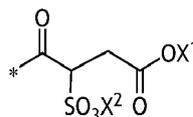
- 5 cada R^{ED6} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo C1-C8 sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido; y

cada e es independientemente un número entero que varía de 1 a 25.

En la fórmula (ED-1), los átomos de carbono que llevan el grupo R^{ED5} están unidos a los átomos de nitrógeno del derivado de etanodiamina representado por la fórmula (ED).

- 10 Más preferiblemente, al menos uno, incluso más preferiblemente dos, aún más preferiblemente tres, pero aún más preferiblemente todos, de R^{ED6} se seleccionan para ser uno sustituido y no sustituido de R^{ED6} se selecciona para ser un grupo ácido alquilsulfónico C1-C8, incluso más preferiblemente R^{ED6} se selecciona para ser un grupo ácido alquilsulfónico C2-C6 sustituido y no sustituido.

- 15 Pero aún más preferiblemente, al menos uno, preferiblemente dos, más preferiblemente tres, incluso más preferiblemente todos, de R^{ED6} se selecciona para ser



- 20 en donde cada uno de X¹ y X² es independientemente hidrógeno, un átomo de metal o cualquier otro catión que forme un radical. Dicho átomo de metal o catión que forma radical tiene una carga suficiente para satisfacer el requisito de electroneutralidad subyacente. Los iones metálicos preferidos se seleccionan del grupo que consiste en iones de metales alcalinos tales como iones de metal alcalino de litio, sodio, potasio e iones de metales alcalinotérreos. Un radical formador de cationes preferido es el amonio. Más preferiblemente, cada uno de X¹ y X² es independientemente hidrógeno o un ion de metal alcalino; incluso más preferiblemente, cada uno de X¹ y X² es independientemente hidrógeno, sodio o potasio.

- 25 Preferiblemente, cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo C1-C4 sustituido y no sustituido y grupo fenilo sustituido y no sustituido; más preferiblemente, cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo metilo y grupo etilo; incluso más preferiblemente, cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y metilo.

e preferiblemente varía de 2 a 20, más preferiblemente de 5 a 12 e incluso más preferiblemente de 6 a 9.

- 30 En una realización preferida de la presente invención, la e en uno o más de R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y/o R^{ED4}, es 2 o mayor y al menos dos R^{ED5} se seleccionan para ser diferentes entre sí. Por lo tanto, uno o más de R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y R^{ED4} comprenden un copolímero (o un oligómero correspondiente). Preferiblemente, en esta realización, dicho copolímero es un copolímero de bloques (o un oligómero de bloques correspondiente). Se prefiere particularmente que todos de R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y R^{ED4} comprendan copolímeros, preferiblemente copolímeros de bloques.

- 35 En una realización de la presente invención, el al menos un derivado de etanodiamina tiene un peso molecular medio ponderado M_w que va de 200 a 6000 amu (es decir de 200 a 6000 g/mol), preferiblemente de 400 a 4000 amu y más preferiblemente de 600 a 2500 amu. El peso molecular medio ponderado M_w puede determinarse por HPLC-MS. Alternativamente, el peso molecular medio ponderado M_w puede determinarse por RMN o cromatografía de permeación en gel usando patrones adecuados. En algunas referencias en la técnica, el peso molecular medio ponderado también se denomina masa molecular media en masa.

- 40 Preferiblemente, la concentración total de al menos un derivado de etanodiamina según la fórmula (ED) varía de 1 a 1000 mg/l, preferiblemente de 10 a 500 mg/l y más preferiblemente de 50 a 400 mg/l.

- 45 Opcionalmente, está contenida una pareja de oxidorreducción, tales como iones Fe^{2+/3+}, en la composición de electrodeposición de la invención. Dicha pareja de oxidorreducción es particularmente útil, si se usa electrodeposición de pulso inverso en combinación con ánodos inertes para la deposición de cobre. Los procedimientos adecuados para la electrodeposición de cobre usando una pareja de oxidorreducción en combinación con la electrodeposición de pulso inverso y ánodos inertes se describen, por ejemplo, en los documentos US 5 976 341 y US 6 099 711.

- 5 La composición de electrodeposición de la invención comprende opcionalmente iones de hierro, es decir iones ferrosos y/o iones férricos. Dichos iones de hierro opcionales se añaden a la composición de electrodeposición de la invención como sales de hierro solubles en agua y/o complejos de hierro. Sales de hierro útiles son, por ejemplo, sulfato ferroso y sulfato férrico. Se prefiere que la concentración de los iones de hierro opcionales varíe de 0 a 1000 mg/l, incluso más preferiblemente de 50 a 700 mg/l y aún más preferiblemente de 100 a 400 mg/l.
- 10 La composición de electrodeposición de la invención opcionalmente comprende al menos un abrillantador, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido 3-(benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditiodipropilsulfónico, disulfuro de bis-(p-sulfofenilo), disulfuro de bis-(ω -sulfobutilo), disulfuro de bis-(ω -sulfohidroxipropilo), disulfuro de bis-(ω -sulfopropilo), sulfuro de bis-(ω -sulfopropilo), disulfuro de metilo y (ω -sulfopropilo), trisulfuro de metilo y (ω -sulfopropilo), éster de S-(ω -sulfopropilo) del ácido O-etil-ditiocarbónico, ácido tioglicol, éster de O-etilo y bis-(ω -sulfopropilo) del ácido tiofosfórico, ácido 3-N,N-dimetilaminoditiocarbamoil-1-propanosulfónico, 3,3'-tiobis(ácido 1-propanosulfónico), éster de tris-(ω -sulfopropilo) del ácido tiofosfórico y sus sales correspondientes. Preferiblemente, la concentración total del al menos un abrillantador opcional varía de 1 a 1000 mg/l, más preferiblemente de 5 a 100 mg/l e incluso más preferiblemente de 10 a 50 mg/l.
- 15 Preferiblemente, el valor de pH de la composición de electrodeposición de la invención es 3 o menos, más preferiblemente 2 o menos, incluso más preferiblemente 1 o menos.
- 20 Opcionalmente, la composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un agente humectante. Preferiblemente, el al menos un agente humectante es un agente humectante no iónico. Este agente humectante no iónico se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en polialcanodiil(polialquilen)glicoles como polietilenglicol, polipropilenglicol y polietileno-polipropilenglicol y alcoxilatos (compuestos de polioxialcanodiilo) tales como α -naftol alcoxilado, β -naftalato alcoxilado, alcoxilato de alcohol como alcoxilato de octanol y alcoxilato de glicerol, alcoxilato de alcarilo como alcoxilato de nonilfenol, alcoxilatos de ácido graso como alcoxilato de ácido oleico y alcoxilato de ácido esteárico.
- 25 Opcionalmente, la composición de electrodeposición de la invención comprende al menos un compuesto oxigenado de alto peso molecular seleccionado del grupo que consiste en poli(alcohol vinílico) y carboxialquilcelulosa tal como carboximetilcelulosa.
- Se pueden añadir otros componentes a la composición de electrodeposición de la invención, tales como bases, tampones, agentes complejantes (también denominados agentes quelantes), agentes estabilizantes, agentes reductores y similares. Estos componentes y la concentración adecuada de los mismos son conocidos en la técnica.
- 30 La composición de electrodeposición de la invención se puede preparar disolviendo todos los componentes en medio líquido acuoso, preferiblemente en agua.
- 35 El método de la invención comprende las etapas i) a iii). Las etapas se llevan a cabo en el orden dado, pero no necesariamente en sucesión inmediata. En la etapa i) del método de la invención, se proporciona el sustrato. El sustrato tiene al menos una superficie que es adecuada para la deposición electrolítica de una capa de cobre o aleación de cobre sobre la misma.
- 40 Preferiblemente, el sustrato se selecciona del grupo que consiste en sustratos conductores y no conductores. Los sustratos conductores incluyen sustratos metálicos tales como latón o fundición a presión de zinc. Los sustratos no conductores incluyen plásticos tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno (PC/ABS), poliamida (PA) y polietilenoimina, vidrio y silicio. Los sustratos pueden estar hechos en su totalidad de los materiales anteriores o comprenden solo al menos una superficie hecha de los mismos. Por lo tanto, un artículo hecho principalmente de plástico pero que tiene una superficie metálica sobre la cual se va a realizar la electrodeposición, se considera en el presente documento como un sustrato metálico. Lo mismo se aplica a una capa de laca que comprende partículas metálicas (que hacen que toda la capa sea conductora). Se prefieren sustratos conductores. Más preferidos son los sustratos metálicos. Los sustratos metálicos que comprenden al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en cobre, paladio, plata, zinc, mezclas y aleaciones de los mismos son aún más preferidos. Las aleaciones típicamente aplicadas son, por ejemplo, aleaciones de cobre tales como latón y bronce y aleaciones de níquel tales como níquel-fósforo, níquel-boro y níquel-fósforo-boro. Las aleaciones convencionales para zinc comprenden pequeñas cantidades de (5% en peso o menos) de aluminio, magnesio y/o cobre.
- 45 Opcionalmente, el sustrato (en particular la al menos una superficie del mismo) se somete a una o más etapas de pretratamiento. Las etapas de pretratamiento típicamente aplicadas son etapas de grabado, etapas de limpieza y etapas de activación. Dichas etapas de pretratamiento son conocidas en la técnica.
- 50 En la etapa ii) del método de la invención, el sustrato se pone en contacto con la composición de electrodeposición de la invención. En la etapa iii) del método de la invención, se aplica una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo; y de ese modo dicha capa se deposita sobre al menos una superficie del sustrato.
- 55 La temperatura de la composición de electrodeposición de la invención durante la deposición varía preferiblemente de 10 a 60°C, más preferiblemente de 15 a 50°C e incluso más preferiblemente de 20 a 40°C.

La densidad de corriente catódica puede variar en un amplio intervalo. Preferiblemente, varía de 0.5 a 12 A/dm², más preferiblemente de 1 a 8 A/dm² y más preferiblemente de 2 a 6 A/dm². Una ventaja de la presente invención es que se puede aplicar un amplio intervalo de densidad de corriente catódica sin ninguna pérdida de propiedades de nivelación o lustre y brillo de los depósitos de cobre o aleación de cobre.

- 5 La duración de la deposición depende entre otros del espesor deseado de la capa de cobre o aleación de cobre. La duración típica es de 10 a 120 min, preferiblemente de 15 a 100 min y más preferiblemente de 20 a 80 min.

Opcionalmente, el mezclamiento de la composición de electrodeposición de la invención durante la deposición se consigue mediante un flujo fuerte y, cuando sea necesario, soplando aire limpio en la mezcla de modo que la superficie de la composición de electrodeposición de la invención se agita fuertemente. Como resultado, se maximiza el transporte de sustancias en la proximidad de los electrodos, lo que permite alcanzar densidades de corriente más altas. Además, es posible mejorar el transporte de sustancias en las respectivas superficies haciendo que los cátodos se muevan. Gracias a este aumento de la convección y al movimiento de los electrodos, se realiza una deposición constante controlada por difusión. Los electrodos pueden moverse horizontalmente, verticalmente y/o por vibración o ultrasonidos, por ejemplo. Esto es particularmente efectivo en combinación con el soplado de aire.

- 10 Se puede usar cualquier ánodo en el contexto de la presente invención. El contenido de cobre de la composición de electrodeposición de la invención se puede reponer electroquímicamente, durante la deposición, usando ánodos de cobre solubles. Por lo tanto, se prefieren los ánodos de cobre solubles. El material del ánodo usado es más preferiblemente cobre que contiene de 0.02 a 0.06% en peso de fósforo.

Con el fin de evitar la acumulación de suciedad en los ánodos de cobre, se deben sellar del electrolito con bolsas de ánodo. Como alternativa se pueden usar ánodos inertes. En este caso, el contenido de cobre debe reponerse de otra manera, p. ej. desde un compartimento de disolución separado.

Opcionalmente, se pueden insertar filtros para retener residuos mecánicos y/o químicos en el sistema de circulación de la composición de electrodeposición. Esto ayuda ventajosamente a mantener la calidad de la composición de electrodeposición de la invención durante el uso. Si se utilizan ánodos de cobre solubles, se recomienda encarecidamente la filtración porque el fósforo provoca la formación de lodos anódicos que pueden alterar el procedimiento de deposición. Usando ánodos inertes, la calidad de la solución puede mantenerse a menor coste. Se pueden usar líneas de electrodeposición de transporte en cinta horizontales o verticales en el método de la invención para depositar una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato.

El método de la invención comprende opcionalmente etapas de aclarado, preferiblemente con agua, y/o etapas de secado, p. ej. del sustrato después de depositar la capa de cobre o aleación de cobre sobre el mismo.

Preferiblemente, el espesor del cobre o aleación de cobre depositado en la al menos una superficie del sustrato varía de 5 a 100 µm, más preferiblemente de 7.5 a 70 µm y aún más preferiblemente de 10 a 40 µm.

Es posible dentro del método de la invención reponer uno o más de los componentes tales como al menos un compuesto de benzotiazol, el al menos un colorante de fenanzina y el al menos un derivado de etanodiamina. Típicamente, muchas de las composiciones de electrodeposición de la técnica anterior pierden rápidamente su rendimiento, que en parte se puede restablecer mediante reposición de los componentes de la composición de electrodeposición. Sorprendentemente, los autores de la invención descubrieron que la composición de electrodeposición de la invención se puede usar durante un periodo prolongado de tiempo sin requerir ninguna reposición, p. ej. de los componentes anteriores. Por lo tanto, la composición de electrodeposición de la invención necesita menos mantenimiento y es menos propensa a fallos ya que los componentes individuales no deben vigilarse tan de cerca como en la técnica anterior.

Ejemplos

La invención se ilustrará ahora con referencia a los siguientes ejemplos no limitantes. Los productos comerciales se usaron como se describe en la hoja de datos técnicos disponible en la fecha de presentación de esta memoria descriptiva, a menos que se indique lo contrario en lo sucesivo. Tetronic® 304 (un derivado de etanodiamina representado por la fórmula (ED)) es un producto de BASF SE. Los materiales del sustrato en todos los ejemplos eran láminas de latón que tenían un tamaño de 100 mm x 75 mm.

Medición de la rugosidad:

La rugosidad (o lisura) de la superficie exterior se determinó mediante un microscopio de fuerza atómica de barrido (Digital Instruments, NanoScope equipado con un PointProbe® de Nanosensores con un radio de la punta de menos de 7 nm), tamaño de barrido: 5 x 5 µm, barrido en modo de contacto intermitente (*tapping*). Los valores de S_A (rugosidad promedio) se obtuvieron mediante estas mediciones y se proporcionan con los ejemplos respectivos a continuación. Para poder comparar mejor los valores de rugosidad, se utilizaron posiciones idénticas para las mediciones individuales. Dichas posiciones corresponden a 2 ASD y 4 ASD de uno de los sustratos anteriores cuando se galvanizan en una celda de Hull.

Medición del efecto de nivelación:

5 Para las mediciones del efecto de nivelación, los sustratos se rayaron con el lado rugoso de una esponja de limpieza doméstica convencional aplicando una fuerza idéntica en todos los sustratos (antes de tratarlos con la composición de electrodeposición descrita a continuación). Como comparación para los sustratos galvanizados, se compararon con un sustrato que se rayó de forma idéntica pero que no se trató con una composición de electrodeposición. Dicho sustrato se denomina en el presente documento "sustrato virgen rayado". En los ejemplos a continuación, la diferencia del sustrato virgen rayado se compara con los sustratos tratados con la composición de electrodeposición descrita en lo sucesivo y se denomina "efecto de nivelación".

Ejemplo comparativo 1: Sin compuesto de benzotiazol y sin derivado de etanodiamina

10 Se preparó una composición de electrodeposición que comprende los siguientes componentes disolviendo los componentes nombrados en agua:

CuSO ₄ x 5 H ₂ O	220.0 g/l
Ácido sulfúrico (96% por peso)	70.0 g/l
NaCl	160 mg/l
iones de hierro	100 mg/l
β-naftol-etoxilato (M _w 600 g/mol)	200 mg/l
safranina polimérica	3 mg/l
Disulfuro de bis-(ω-sulfopropilo)	30 mg/l

15 La composición de electrodeposición se usó en una celda de Hull para la electrodeposición sobre sustratos con los siguientes parámetros: corriente 2 A por panel, temperatura 25°C, tiempo: 10 min, inyección de aire usando ánodos de cobre solubles que contienen fósforo.

La rugosidad resultante era 80.8 nm (en 2 ASD) que corresponde a un efecto de nivelación de 16% en comparación con el sustrato virgen rayado. La rugosidad S_A del sustrato virgen rayado era 96.5 nm.

Ejemplo comparativo 2: Sin derivado de etanodiamina

Se usó la composición de electrodeposición del ejemplo comparativo 1 que contenía adicionalmente:

20 tioflavina T 6 mg/l

Las condiciones de electrodeposición eran idénticas a las descritas en el ejemplo comparativo 1.

La rugosidad resultante S_A era 70.0 nm (en 2 ASD) que corresponde a un efecto de nivelación de 27% en comparación con el sustrato virgen rayado.

Ejemplo comparativo 3: Sin compuesto de benzotiazol

25 La composición de electrodeposición del ejemplo comparativo 1 se usó aunque con sustitución del β-naftol-etoxilato (M_w 600 g/mol) por lo siguiente:

Tetronic® 304 200 mg/l

30 Las condiciones de electrodeposición eran idénticas a las descritas en el ejemplo comparativo 1. La rugosidad resultante S_A era 67.5 nm (en 2 ASD) que corresponde a un efecto de nivelación de 30% en comparación con el sustrato virgen rayado.

Ejemplo de la invención 1:

Se preparó una composición de electrodeposición que comprende los siguientes componentes disolviendo los componentes nombrados en agua:

CuSO ₄ x 5 H ₂ O	220.0 g/l
Ácido sulfúrico (96% por peso)	70.0 g/l
NaCl	160 mg/l
iones de hierro	100 mg/l
safranina polimérica	3 mg/l
disulfuro de bis-(ω-sulfopropilo)	30 mg/l

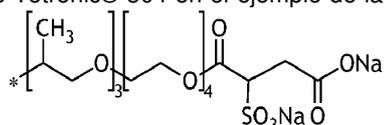
Tetronic® 304
tioflavina T

200 mg/l
6 mg/l

5 Las condiciones de electrodeposición eran idénticas a las descritas en el ejemplo comparativo 1. La rugosidad resultante S_A era de 46.6 nm (en 2 ASD) que corresponde a un efecto de nivelación de 52% en comparación con el sustrato virgen rayado. Las capas de cobre eran brillantes a lo largo de todo el sustrato y tenían un aspecto pulido de espejo. Además, se adherían bien al sustrato subyacente y eran dúctiles como se desea en la técnica.

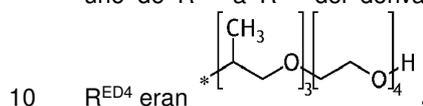
Ejemplo de la invención 2: Realización preferida

Se usó la composición de electrodeposición del ejemplo de la invención 1 pero en lugar de Tetronic® 304, se usó un derivado de etanodiamina en la misma concentración que Tetronic® 304 en el ejemplo de la invención 1. Al menos



uno de R^{ED1} a R^{ED4} del derivado de etanodiamina era

. El resto de R^{ED1} a



Las condiciones de electrodeposición eran idénticas a las descritas en el ejemplo comparativo 1.

15 La rugosidad resultante S_A era 40,7 nm (en 2 ASD) que corresponde a un efecto de nivelación de 58% en comparación con el sustrato virgen rayado. Usando el derivado de etanodiamina anterior (que es una realización preferida de la presente invención), la rugosidad podría disminuir significativamente (40%) en comparación con el ejemplo comparativo 3.

Ejemplo comparativo 4: Sin compuesto de benzotiazol

Se preparó una composición de electrodeposición que comprende los siguientes componentes disolviendo los componentes nombrados en agua:

CuSO ₄ x 5 H ₂ O	220.0 g/l
Ácido sulfúrico (96% por peso)	70.0 g/l
NaCl	160 mg/l
iones de hierro	100 mg/l
safranina polimérica	3 mg/l
Disulfuro de bis-(ω-sulfopropilo)	30 mg/l
derivado de etanodiamina del ejemplo de la invención 2	200 mg/l

20 La composición de electrodeposición se usó en una celda de Hull para la electrodeposición sobre sustratos vírgenes rayados con los siguientes parámetros: corriente por panel: 2 A, temperatura: 25°C, tiempo: 10 min, inyección de aire usando ánodos de cobre solubles que contienen fósforo. Luego, se midió la rugosidad y se comparó con los ejemplos a continuación. En medio de la evaluación de la composición de electrodeposición mediante la electrodeposición con los parámetros anteriores sobre sustratos rayados, la composición de electrodeposición se envejeció pasando una
25 carga definida (véase la tabla) a través de la solución.

Tabla 1: Ejemplo comparativo 4.

Densidad de corriente [A/dm ²]	Envejecimiento de la solución de electrodeposición	Aumento de la rugosidad en comparación con 1.3 Ah/l
2	1.3 Ah/l	valor de referencia
2	4.0 Ah/l	1%
2	5.3 Ah/l	73%
2	6.7 Ah/l	2% ¹
2	8.0 Ah/l	3%
4	1.3 Ah/l	0%

4	4.0 Ah/l	4%
4	5.3 Ah/l	43%
4	6.7 Ah/l	-12% ¹
4	8.0 Ah/l	34%

¹después de la reposición de al menos un tinte de fenanzina.

La rugosidad de las capas de cobre aumentó significativamente con el uso prolongado de la composición de electrodeposición. Por lo tanto, el efecto de nivelación desapareció y también, las capas perdieron lustre y brillo. La disminución observada de las propiedades es muy indeseable, ya que hace que la deposición sea propensa a fallos, lo que puede dar como resultado potencialmente la producción de desechos.

5

Ejemplo de la invención 3:

Se preparó una composición de electrodeposición que comprende los siguientes componentes disolviendo los componentes nombrados en agua:

CuSO4 x 5 H2O	220.0 g/l
Ácido sulfúrico (96% por peso)	70.0 g/l
NaCl	160 mg/l
iones de hierro	100 mg/l
safranina polimérica	3 mg/l
disulfuro de bis-(ω-sulfopropilo)	30 mg/l
tioflavina T	2 mg/l
derivado de etanodiamina del ejemplo de la invención 2	200 mg/l

10 La composición de electrodeposición se usó en una celda de Hull para la electrodeposición sobre sustratos con los siguientes parámetros: corriente por panel: 2 A, temperatura: 25°C, tiempo: 10 min, inyección de aire usando ánodos de cobre solubles que contienen fósforo. Luego, se midió la rugosidad y se comparó con los ejemplos a continuación. En medio de la evaluación de la solución de electrodeposición por electrodeposición con los parámetros anteriores en sustratos vírgenes rayados, la composición de electrodeposición se envejeció pasando una carga definida (véase la

15 tabla) a través de la composición.

Tabla 2: Ejemplo de la invención 3.

densidad de corriente [A/dm ²]	Envejecimiento de solución de electrodeposición	Aumento de la rugosidad en comparación con 1.3 Ah/l
2	1.3 Ah/l	valor de referencia
2	4.0 Ah/l	8%
2	5.3 Ah/l	6%
2	6.7 Ah/l	-13% ¹
2	8.0 Ah/l	-8%
4	1.3 Ah/l	0%
4	4.0 Ah/l	30%
4	5.3 Ah/l	31%
4	6.7 Ah/l	1% ¹
4	8.0 Ah/l	-2%

¹después de la reposición del al menos un colorante de fenanzina y el al menos un compuesto de benzotiazol.

Aunque la rugosidad inicial del ejemplo de la invención 3 (a 1.3 Ah/l) ya era inferior a la rugosidad inicial del ejemplo comparativo 4 (a 1.3 Ah/l) en aproximadamente 12%, este efecto de rugosidad reducida y, por lo tanto, mejor efecto de nivelación aumentó más cuando se aplicaron tiempos de electrodeposición más largos. Cuando se alcanzaron 5.3 Ah/l, dicho efecto era particularmente visible. Por lo tanto, la composición de electrodeposición de la invención permitió no solo un efecto de nivelación mejorado inicialmente sino también una mejora del mismo durante el uso en comparación con el estado de la técnica. Después de la reposición de componentes (a 6,7 Ah/l), el efecto de la rugosidad reducida y, por lo tanto, el efecto de nivelación mejorado en el ejemplo de la invención 3 es obvio nuevamente cuando se aplicaron tiempos de electrodeposición más largos.

20

25

Los autores de la invención encontraron además que la rugosidad de las capas de cobre obtenidas en el ejemplo de la invención 3 con un envejecimiento de la solución de electrodeposición dado era menor en comparación con las correspondientes al ejemplo comparativo 4. Este era en particular el caso cuando se evaluó a bajas densidades de corriente local, por ejemplo 2 A/dm².

- 5 Otras realizaciones de la presente invención serán evidentes para los expertos en la técnica a partir de una consideración de esta memoria descriptiva o práctica de la invención descrita en el presente documento. Se pretende que la memoria descriptiva y los ejemplos se consideren solo a modo de ejemplo, definiéndose el verdadero alcance de la invención únicamente mediante las siguientes reivindicaciones.

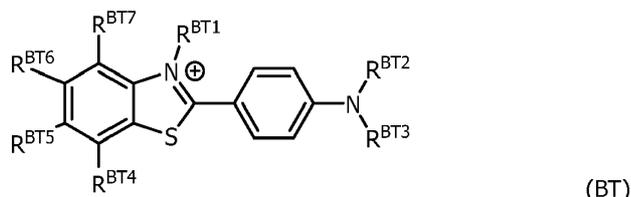
REIVINDICACIONES

1. Una composición de electrodeposición para la deposición electrolítica de cobre, que comprende iones de cobre, iones haluro y al menos un ácido,

caracterizada por que

5 la composición de electrodeposición comprende, además

(a) al menos un compuesto de benzotiazol representado por la siguiente fórmula (BT)

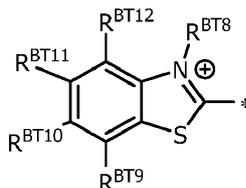


en donde

10 R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

R^{BT2} y R^{BT3} son independientemente grupos alquilo sustituidos y no sustituidos;

cada uno de R^{BT4}, R^{BT5}, R^{BT6} y R^{BT7} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo oxialquilo sustituido y no sustituido y



15 en donde R^{BT8} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo oxialquilo sustituido y no sustituido y grupo ácido sulfónico;

(b) al menos un colorante de fenanzina; y

20 (c) al menos un derivado de etanodiamina representado por la siguiente fórmula (ED)



en donde R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y R^{ED4} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en grupo oligo(oxialcanodiilo) sustituido y no sustituido; y grupo poli(oxialcanodiilo) sustituido y no sustituido.

25 2. La composición de electrodeposición de la reivindicación 1, caracterizada por que R^{ED1}, R^{ED2}, R^{ED3} y R^{ED4} están representados independientemente por la fórmula (ED-1)



en donde

cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo y grupo arilo;

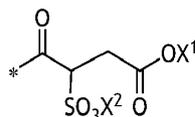
cada R^{ED6} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo C1-C8 sustituido y

no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido; y

cada e es independientemente un número entero que varía de 1 a 25, preferiblemente de 2 a 20, más preferiblemente de 5 a 12 e incluso más preferiblemente de 6 a 9.

5 3. La composición de electrodeposición de la reivindicación 2, caracterizada por que al menos uno, preferiblemente dos, más preferiblemente tres, incluso más preferiblemente todos, de R^{ED6} se seleccionan para ser un grupo ácido alquilsulfónico C1-C8.

4. La composición de electrodeposición de la reivindicación 3, caracterizada por que al menos uno, preferiblemente dos, más preferiblemente tres, incluso más preferiblemente todos, de R^{ED6} se seleccionan para ser



10 en donde cada uno de X¹ y X² es independientemente hidrógeno, un átomo de metal o cualquier otro catión que forme radical.

5. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizada por que cada R^{ED5} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo metilo.

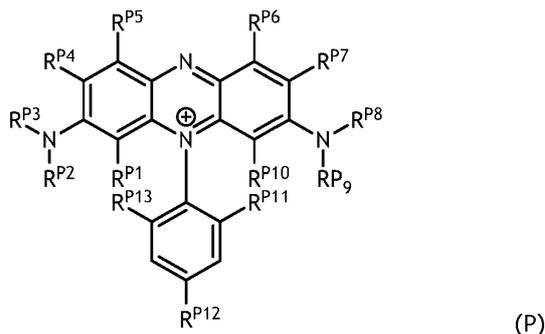
15 6. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un derivado de etanodiamina tiene un peso molecular medio ponderado Mw que varía de 200 a 6000 amu, preferiblemente de 400 a 4000 amu y más preferiblemente de 600 a 2500 amu.

7. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un colorante de fenanzina es monomérico, oligomérico o polimérico.

20 8. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de eurodina, colorantes de safranina básicos, colorantes de safranina ácidos, indulinas, nigrosinas y negro de anilina.

9. La composición de electrodeposición de la reivindicación 8, caracterizada por que el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en colorantes de safranina básicos monoméricos, oligoméricos o poliméricos,

25 en donde el colorante de safranina básico monomérico está representado por la fórmula (P):



en donde

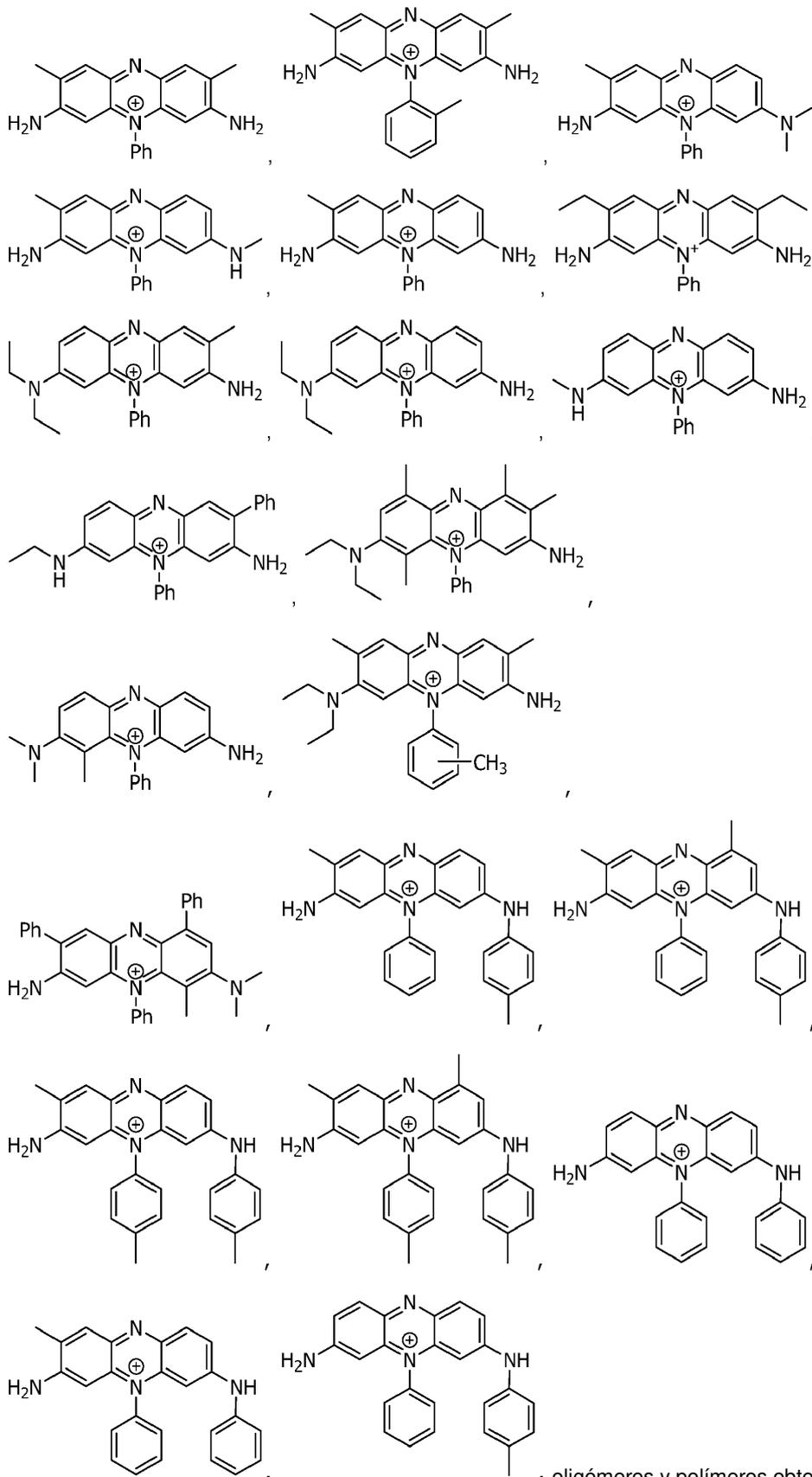
R^{P1}, R^{P4}, R^{P5}, R^{P6}, R^{P7} y R^{P10} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido;

30 R^{P2}, R^{P3}, R^{P8} y R^{P9} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo alquilo sustituido y no sustituido, grupo arilo sustituido y no sustituido y grupo alcarilo sustituido y no sustituido; y

R^{P11}, R^{P12} y R^{P13} se seleccionan independientemente del grupo que consiste en hidrógeno y grupo alquilo sustituido y no sustituido; y

35 los oligómeros y los polímeros se obtienen a partir del colorante de safranina básico monomérico mencionado anteriormente.

10. La composición de electrodeposición de la reivindicación 9, caracterizada por que el al menos un colorante de fenanzina se selecciona del grupo que consiste en

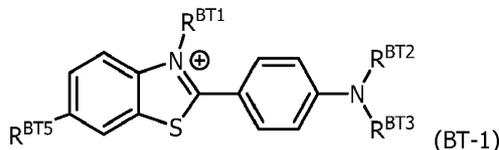


, oligómeros y polímeros obtenidos a partir de los mismos y mezclas de los mencionados anteriormente.

10 11. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un ácido se selecciona del grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido organosulfúrico, ácido fluorobórico,

ácido fosfórico y mezclas de los mencionados anteriormente; preferiblemente el al menos un ácido es ácido sulfúrico o una mezcla que comprende ácido sulfúrico.

12. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un compuesto de benzotiazol está representado por la fórmula (BT-1)

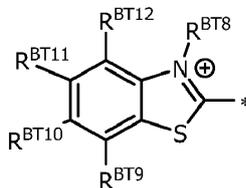


en donde

R^{BT1} se selecciona del grupo que consiste en grupo alquilo C1-C3 sustituido y no sustituido;

R^{BT2} y R^{BT3} se seleccionan independientemente de grupo metilo y grupo etilo;

R^{BT5} se selecciona del grupo que consiste en grupo metilo, grupo etilo, grupo metoxi, grupo etoxi y



en donde R^{BT8} se selecciona del grupo que consiste en grupo metilo y grupo etilo y cada uno de R^{BT9}, R^{BT10}, R^{BT11} y R^{BT12} se selecciona independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, grupo metilo, grupo etilo y grupo ácido sulfónico.

13. La composición de electrodeposición de una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la composición de electrodeposición comprende al menos un abrillantador, preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido 3-(benzotiazolil-2-tio)-propilsulfónico, ácido 3-mercaptopropan-1-sulfónico, ácido etilenditiodipropilsulfónico, disulfuro de bis-(p-sulfofenilo), disulfuro de bis-(ω-sulfobutilo), disulfuro de bis-(ω-sulfohidroxipropilo), disulfuro de bis-(ω-sulfopropilo), sulfuro de bis-(ω-sulfopropilo), disulfuro de metilo y (ω-sulfopropilo), trisulfuro de metilo y (ω-sulfopropilo), éster de S-(ω-sulfopropilo) y O-etilo del ácido ditiocarbónico, ácido tioglicol, éster de O-etilo y bis-(ω-sulfopropilo) del ácido tiosulfónico, ácido 3-N,N-dimetilaminoditiocarbamoil-1-propanosulfónico, 3,3'-tiobis(ácido 1-propanosulfónico), éster de tris-(ω-sulfopropilo) del ácido tiosulfónico y sus sales correspondientes.

14. Uso de una composición de electrodeposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato.

15. Un método para depositar electrolíticamente una capa de cobre o aleación de cobre sobre al menos una superficie de un sustrato que comprende las siguientes etapas del método

i) proporcionar el sustrato;

ii) poner en contacto el sustrato con la composición de electrodeposición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13; y

iii) aplicar una corriente eléctrica entre el sustrato y al menos un ánodo;

y de ese modo depositar dicha capa sobre la al menos una superficie del sustrato.