



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1788112 B

(45) 授权公告日 2012.01.11

- (21) 申请号 200480012923.3 *C23C 16/00* (2006.01)
- (22) 申请日 2004.04.27 *C25B 3/00* (2006.01)
- (30) 优先权数据 *C02F 1/72* (2006.01)
60/469,764 2003.05.12 US *C25B 1/02* (2006.01)
H01F 3/06 (2006.01)
- (85) PCT申请进入国家阶段日 *H01M 6/00* (2006.01)
2005.11.14
- (86) PCT申请的申请数据 (56) 对比文件
PCT/US2004/012887 2004.04.27 CN 1307652 A, 2001.08.08, 权利要求 1.
- (87) PCT申请的公布数据 审查员 尹会燕
W02004/101860 EN 2004.11.25
- (73) 专利权人 阿科玛股份有限公司
- 地址 美国宾夕法尼亚州
- (72) 发明人 N·M·马特雅克 M·诺索维茨
G·S·史密斯 P·K·詹尼
J·-M·奥利维耶
- (74) 专利代理机构 上海专利商标事务所有限公
司 31100
代理人 顾敏
- (51) Int. Cl.
C25D 5/00 (2006.01)
C25D 21/18 (2006.01)

权利要求书 3 页 说明书 9 页

(54) 发明名称

高纯度的电解磺酸溶液

(57) 摘要

本发明揭示了一种用于电化学过程中的溶液,所述溶液包含磺酸和易于被还原的、低浓度的、具有高或低化合价之一的硫化合物,所述溶液可供电解沉积、电池、导电聚合物和除锈过程中使用。

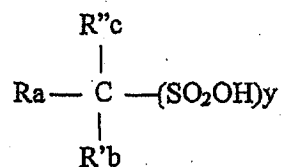
1. 一种用于电化学过程中的水性溶液,所述溶液包含:磺酸和总浓度低于 5mg/l 的、易于发生还原的、有机的低化合价硫 (II) 或硫 (IV) 化合物或较高化合价硫 (VI) 化合物。

2. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,所述低化合价硫 (II) 或硫 (IV) 化合物或较高化合价硫 (VI) 化合物为二甲基二硫醚、甲硫醚、二甲基砷、三氯甲基甲基砷、二氯甲基甲基砷、甲基甲硫磺酸盐和甲基甲磺酸盐。

3. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,所述溶液用于电解沉积中、作为电池中或导电聚合物合成中的酸电解液、和用于除锈过程中。

4. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,所述磺酸源自烷基单磺酸、烷基多磺酸或芳基单或多磺酸。

5. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,所述磺酸如下式所示:



式中, $a+b+c+y$ 等于 4; R、R' 和 R'' 相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃ 或低级 C₁₋₉ 烷基,所述烷基基团为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃ 或 -SO₂OH 所取代。

6. 如权利要求 5 所述的溶液,其特征在于,所述磺酸为甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、甲二磺酸、单氯甲二磺酸、二氯甲二磺酸、1,1-乙二磺酸、2-氯-1,1-乙二磺酸、1,2-二氯-1,1-乙二磺酸、1,1-丙二磺酸、3-氯-1,1-丙二磺酸、1,2-亚乙基二磺酸、1,3-亚丙基二磺酸、三氟甲磺酸、丁磺酸、全氟丁磺酸、戊磺酸、苯磺酸、苯酚磺酸、对甲苯磺酸、二甲苯磺酸或其混合物。

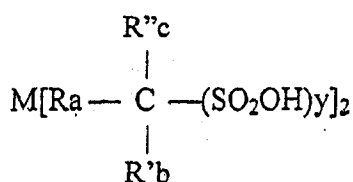
7. 如权利要求 5 所述的溶液,其特征在于,所述磺酸为游离链烷磺酸且其浓度范围为 1-1480g/l。

8. 如权利要求 7 所述的溶液,其特征在于,所述游离链烷磺酸的浓度范围为 10-700g/升溶液。

9. 如权利要求 7 所述的溶液,其特征在于,所述游离链烷磺酸的浓度范围为 30-500g/升溶液。

10. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,所述溶液包含金属磺酸盐或其它金属盐类以及游离磺酸,其中所述其它金属盐类为选自周期表 1B、2B、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系和锕系金属或其混合物的金属硫酸盐、硝酸盐、氨基磺酸盐和盐酸盐,且所述溶液可用于电解沉积中、用作电池中或导电聚合物合成中的酸电解液、或用于除锈过程中。

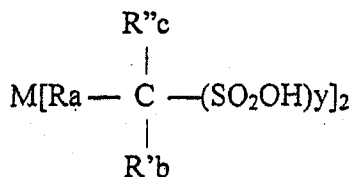
11. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐采用的是具有下式的烷基或芳基磺酸:



式中, $a+b+c+y$ 等于 4; M 是周期表 1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系或锕系金属或其混合物; R、R' 和 R'' 相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃ 或

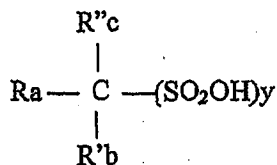
C₁₋₉ 烷基基团,所述烷基基团为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃、或 -SO₂OH 所取代。

12. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐采用的是具有下式的烷基或芳基磺酸盐:



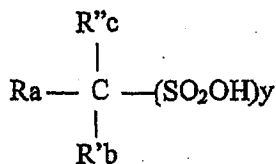
式中, a+b+c+y 等于 4;M 是周期表 1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系或锕系金属或其混合物;R、R' 和 R'' 相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃ 或 (CH₂)_n 烷基,其中 n 为 1-23,所述烷基基团为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃、或 -SO₂OH 所取代。

13. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐中阴离子部分的磺酸和任何游离酸采用的是具有下式的烷基磺酸:



式中, a+b+c+y 等于 4;R、R' 和 R'' 相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃ 或 C₁₋₉ 烷基基团,所述烷基基团为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃、或 -SO₂OH 所取代。

14. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐中阴离子部分的磺酸和任何游离酸采用的是具有下式的烷基磺酸:



式中, a+b+c+y 等于 4;R、R' 和 R'' 相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃ 或低级烷基 (CH₂)_n,其中 n 为 1-23,该烷基为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃、或 -SO₂OH 所取代。

15. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属盐将以 1-600g/升水性溶液的浓度使用。

16. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述磺酸为甲磺酸、乙磺酸、丙磺酸、三氟甲磺酸或其混合物。

17. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐中的金属选自下组:周期表 1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系或锕系金属或其混合物。

18. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐是甲磺酸锌。

19. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐是甲磺酸铜。

20. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐是甲磺酸镍。

21. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐是甲磺酸亚铁。

22. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐是磺酸碱金属或碱土金

属。

23. 如权利要求 10 所述的溶液,其特征在于,所述金属磺酸盐以选自下组金属的金属磺酸盐的混合物形式使用:周期表 1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系和铜系金属。

24. 如权利要求 1 所述的溶液,其特征在于,加入缓冲剂以调节所述水性溶液的 pH。

25. 如权利要求 24 所述的溶液,其特征在于,所述缓冲剂为硼酸。

26. 如权利要求 1 所述的溶液,所述溶液中含有选自苯胺或取代的苯胺或吡咯的有机单体。

27. 一种制备金属磺酸盐溶液的方法,所述方法是将足量的纯金属、金属碳酸盐、金属氧化物或其它金属盐类溶解于权利要求 1 所述的水性溶液中,从而提供在 1g/l-500g/l 间变化的金属离子浓度,其中所述其它金属盐类为选自周期表 1B、2B、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系和铜系金属或其混合物的金属硫酸盐、硝酸盐、氨基磺酸盐和盐酸盐。

28. 一种从权利要求 10 所述的溶液中淀积金属的方法,所述方法是使电流通过所述溶液从而将金属或金属合金电镀到基片上。

29. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述的基片是半导体器件、印刷电路板、惰性电极、耐火金属或氧化物、碳或有机基片。

30. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述的基片是钢、铜或铜合金、镍或镍合金、钴或钴合金基片。

31. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述的磺酸是甲磺酸。

32. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述的电流是直流、脉冲电流或周期反向电流。

33. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述方法中采用了可溶性或不可溶性阳极。

34. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述方法中采用了惰性阳极。

35. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述溶液的温度为 0-95℃。

36. 如权利要求 28 所述的方法,其特征在于,所述金属为纯金属或金属合金,所述金属选自周期表 1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B 族、镧系和铜系金属或其合金。

37. 一种金属除锈的方法,所述方法中使用了权利要求 4 所述的溶液,且所述方法是使电流通过所述溶液从而去除基片上的金属或金属合金的氧化物层。

38. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的基片是半导体器件、印刷电路板、惰性电极、耐火金属或氧化物基片。

39. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的基片是钢、铜或铜合金、镍或镍合金、钴或钴合金基片。

40. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的磺酸是甲磺酸。

41. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的电流为直流、脉冲电流或周期反向电流。

42. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的方法采用了可溶性或不可溶性阳极。

43. 如权利要求 37 所述的方法,其特征在于,所述的方法采用了惰性阳极。

高纯度的电解磺酸溶液

[0001] 发明背景

技术领域

[0002] 本发明涉及高纯度的磺酸及其在电化学过程中的用途、制备此类高纯度酸的方法、制备高纯度金属磺酸盐或磺酸溶液的方法,以及采用这些方法和溶液形成的产品。

现有技术

[0003] 电化学过程可包含酸电解质,以产生导电性并从而降低所需的电压,其有助于溶解金属(如,金属盐类的形成)以及金属氧化物类(如,除锈),有助于从水性溶液中淀积出金属(如,电解淀积),且可用于导电聚合物的合成中以提供质子导电,以及用于电池中以有助于金属(例如,锌和铅)的溶解和溶剂化。

[0004] 有许多酸可被用于上述的应用中,例如硫酸、硝酸、磷酸、氨基磺酸和盐酸以及膦酸和磺酸。酸类的选择在很大程度上取决于其应用和酸的纯度。例如,盐酸由于其对含铁金属有造成点状腐蚀的趋势,而通常不用于含铁金属的除锈。硫酸则由于在其酸溶液中有发生金属沉淀的可能,而不常用于银或铅合金的电解淀积中。

[0005] 酸类通常也具有数种等级或纯度,而对于等级的选择也通常取决于工业应用。例如,硫酸可以工业级、试剂级、电子级(electronic grade)和微电子级(microelectronic grade)购得。工业级纯度最低,因此不用于微电子领域所需的金属电解淀积溶液中。

[0006] 近来,磺酸类,包括链烷磺酸类,在很大程度上由于以下的因素而被许多商业化应用所接受:(a) 其具有增溶在其它酸类(如,硫酸)中不溶的金属的能力,且与氯化氢类似,通常为不具腐蚀性的酸类;(b) 其不同于硝酸,其为还原性酸;(c) 其比氨基磺酸在低到中等 pH 下和高温下更稳定。

[0007] 此外,电镀溶液和技术得到了发展,从而(a) 满足提高的电镀标准;(b) 能在更高难度的情况下进行电镀。

[0008] 大多数的进展集中于应用有机添加剂以获得所需的结果,例如抑制剂添加剂类(suppressor additives)、促进剂添加剂类(accelerator additives)和均化添加剂类(leveling additives)等。

[0009] 然而,即便电镀过程取得了进展,仍然可能存在以下的情况从而导致电镀失败:由于凹陷区域覆盖不充分,例如在电子器件的通路(via)或沟槽或透孔中、淀积金属的抗腐蚀性差、过高的残余应力(residual stress)导致金属镀层开裂的或粗糙的、大规模生产不可接受的淀积。为了获得所需金属镀层而加入的有机添加剂的不平衡可能会导致这些缺陷。

[0010] 同时,许多金属电解淀积电解液的有效使用寿命有赖于有机添加剂(特别是含硫促进剂添加剂)的分解。

[0011] 在工业上众所周知,通过加入代表性的低化合价含硫促进剂型添加剂(例如,那些用于铜、镍、钴和铁酸溶液中的低化合价含硫促进剂型添加剂),使得对特别是从低到高

纵横比 (aspect ratio) 的通路和微通路和其它难以电镀的电子零件 (例如, 印刷电路板上的透孔) 的均匀电镀成为可能。

[0012] 代表性的促进剂或抛光剂 (brightener) 添加剂包括一个或多个低化合价的硫原子, 且通常不含有氮原子, 而分子量则为约 1500 或更低。在所有的情况下, 低化合价含硫促进剂或抛光剂发生分解从而产生所需的效果。

[0013] 然而, 多种低化合价硫化合物的联合使用却并非所望, 这是由于它们在工作零件的表面会发生竞争性相互作用。

[0014] 因此, 需要将所需低化合价硫添加剂的浓度控制在窄范围内, 通常为毫克每升的范围, 并需要避免其与酸补给溶液中不需要的低化合价硫杂质分子的相互作用。

[0015] 导电聚合物 (例如聚苯胺) 的合成也可采用磺酸以通过质子掺杂 (protonic doping) 赋予导电性。Choi 及其同事在《合成金属》(Synthetic Metals) 中指出, 在十二烷基苯磺酸存在下, 苯胺聚合反应显示出良好的导电性。Dominis 及其同事在《合成金属》中, 研究了含有壬基萘磺酸的溶液中的聚苯胺合成, 他们发现磺酸有助于导电聚合物在有机介质中的溶剂化。在这些研究中未提及所用磺酸的纯度。

[0016] 在镍、铁和钴的电解沉积中, 添加剂可用于水性电镀溶液中以赋予金属沉积的光亮度、降低金属镀层的应力、提高对下层基片的腐蚀保护或获得所需的美观外表。

[0017] 在电镀溶液的添加剂组合物取决于所需的金属镀层。然而, 通常而言, 如 Lowenheim 在《现代电镀》一书 (Modern Electroplating, 第三版) 中所述, 这些金属电镀浴的添加剂可含有硫部分。一级抛光剂降低了金属镀层的粒度, 但同时也掺入了少量 (约 0.03%) 的硫。在钢的防锈保护中, 需要双层镍镀层, 其中下层的镍 (如, 靠近钢的镍层) 的沉积中不得含有任何硫在内。此镍电解液配制中, 添加剂中不含有会最终与镍共沉积的可还原硫化物。双层镍中的顶层镍镀层, 含有少量的硫, 并与下层不含硫的镍镀层比较而言优先腐蚀。Bodnevas 和 Zahavi 在《电镀和表面精加工》(Plating and Surface Finishing, 1994 年 12 月, 第 75 页) 中显示了含硫添加剂对镍沉积层内部应力的影响、镍镀层中硫的掺入、以及溶液中含硫添加剂浓度与从含硫溶液中掺入到镍镀层中的硫元素之间的关系。如果在配制镍电解液中使用了不纯的磺酸 (例如, 那些含有还原的或易于被还原的硫化物的磺酸), 硫掺入的可能性就会显著提高, 从而影响到沉积物中产生的应力、金属镀层的亮度和抗腐蚀性。

[0018] 在航空应用中, 从基于氨基磺酸盐的溶液中沉积出低应力镍镀层时, 即使使用了常规的含硫应力减弱剂 (如 1,3,5, 萘三磺酸 (NTS)), 也没有硫共沉积于镀层中。在 NTS 中, 硫具有 +6 价的氧化态从而不易被还原。然而, 如果在不纯的磺酸中存在可还原的硫化物, 则可改变镍沉积物的粒度, 从而间接改变金属镍沉积物中的应力。

[0019] 磺酸的合成复杂, 数种不合需要的杂质可能存在于所需的磺酸中, 导致在电化学过程中难以使用磺酸。磺酸的制备可通过相应硫醇的氧化、链烷磺酰卤的水解、或二甲基二硫醚的氧化进行。在氧化或水解过程中, 也会产生多种杂质, 因此必须在使用前将杂质去除。许多易于发生还原反应且存在于磺酸中的含低化合价硫的化合物 (例如, 含硫 (II) 或硫 (IV)) 或较高化合价硫分子 (例如, 含硫 (VI) 的化合物), 会产生臭味或恶臭、干扰电化学反应的进行或改变最终产物。

[0020] 在酸性介质中的低化合价或易于被还原的硫化物也会产生不合需要的硫臭味。

这种臭味是由微量的硫化氢、甲硫醚或二氧化硫造成的。这些材料是在电化学过程中是不合需要且具有危险性的。

[0021] 因此需要获得基于高纯度磺酸的新电化学组合物。尤其需要获得新的能有效用于具有强还原能力金属（例如，锡、锌和铁）、而没有有害作用（例如，恶臭和在金属或聚合物淀积中的缺陷）的磺酸组合物。这种组合物可用于电解淀积、电池、导电聚合物和除锈应用中。

[0022] 发明概述

[0023] 本发明提供了用于电化学过程中的水性溶液。该溶液含有磺酸，和低浓度的低化合价硫（II）化合物和较高化合价硫（IV）化合物，这些化合物在制备和使用过程中易于发生还原反应并产生不合需要的臭味，且在电解过程中产生不合需要的影响。

[0024] 本发明的组合物能有效专用于适应更严格的要求的除锈作业、电池、导电聚合物、电子电路的电解淀积过程。

[0025] 本发明的组合物能有效用于淀积金属、改性或清除金属表面的锈皮，或作为电池中或导电聚合物合成中的酸电解液。

[0026] 发明详述

[0027] 本发明的组合物适当地含有磺酸，该磺酸具有低浓度的还原或易于被还原的硫类物质，这些硫类物质在溶解金属过程中会产生恶臭或干扰电解过程。

[0028] 目前已发现高纯度磺酸组合物，其用于电化学过程中时，在补给（make-up）和使用中不会产生臭味，并可获得商业化可接受的金属淀积物、清洁的金属表面和聚合物镀层。

[0029] 本发明集中于在电化学过程（例如，电解淀积、电池、导电聚合物和除锈）中使用高纯度磺酸的意想不到的优越性上。

[0030] 本发明所使用的磺酸具有低浓度的、易于发生还原反应的高氧化态的硫化合物或还原硫化合物，这些化合物在使用中、金属磺酸盐补给中能产生不合需要的臭味。这些不合需要的低化合价硫化合物还会从金属磺酸盐溶液中产生出粗糙或商业化不可接受的电解沉淀产物。低化合价硫化合物若以足够高的有效浓度存在，则可掺入金属镀层中，从而改变金属的腐蚀保护。低化合价硫化合物还会干扰有机单体形成导电聚合物的聚合反应。

[0031] 本发明的磺酸电解液的重要特征在于含有低浓度的还原硫化合物或高氧化态的硫化合物，这些化合物易于被活泼金属或在电解中被还原成低化合价硫化合物（造成臭味的杂质）例如硫醚。

[0032] 具体而言，较佳的本发明的高纯度溶液所含还原硫化合物的总浓度低于 50mg/l，更佳的总浓度为至少低于 5mg/l，更为更佳的总浓度为至少低于 1mg/l。

[0033] 此外，本发明的高纯度磺酸溶液可于其它化合物共同使用，例如，磺酸金属盐、或其它无机或有机金属盐、电镀添加剂，例如晶粒精制剂（grainrefiners）、均平剂、促进剂、导电盐类、缓冲剂、螯合剂。

[0034] 本发明的磺酸也可含有氧化剂、还原剂、遮蔽剂（sequestering agent）、表面活性剂、乳化剂、粘度调节剂、湿润剂、润滑剂、皂类和共溶剂。对于附加的添加剂或缓冲剂的选择是取决于对操作的选择，例如，电解淀积、除锈、有机单体聚合反应、储能器件，以上化合物的混合物可用于有效地获得所需的结果。

[0035] 本发明还涉及使用高纯度磺酸制备金属盐类。金属磺酸盐溶液可通过多种工艺制

得,例如,通过电溶解 (electro-dissolution) 将金属溶入高纯度磺酸、溶解各种金属氧化物、碳酸盐或其它金属盐类。

[0036] 本发明还包括采用本发明磺酸制得的制品,包括电子封装器件,例如印刷电路板、多片模块、半导体集成电路、机电机械器件 (mechanical-electronic machine devices, 即 MEMS 器件) 等; 电池, 例如锌-卤素电池、锌-镧系元素电池和基于钒的储能器件; 导电聚合物, 例如, 聚苯胺和聚吡咯; 镀锌钢、镀锡钢、汽车部件、航空部件和采用如本发明所述的磺酸制造的其它制品。

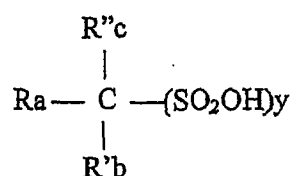
[0037] 本发明的高纯度磺酸可通过以下方法制备: 将该含杂质磺酸首先通过在其中加入氧化剂以提高杂质或低化合价硫分子的价态, 从而对该含杂质磺酸进行处理去除含杂质的磺酸中的低化合价硫分子; 于 25°C 到约 95°C 的温度范围间, 将该磺酸与氧化剂混合一段有效时间以完全或几乎完全地将低化合价硫化合物氧化为较高态的硫化合物。可任选地加热所述磺酸至高温, 从而去除或破坏任何残余的氧化剂, 并可任选地加入活性炭粉末以去除剩余在磺酸中的残余杂质

[0038] 可使用不同的氧化剂, 例如过氧化氢、硝酸、高锰酸盐离子、阳极电流、单过硫酸盐 (monoperoxysulfate)、氯气的水溶液、或羧酸溶液中的卤素。

[0039] 本发明所用的磺酸包含杂质, 例如, 低化合价硫 (II) 或硫 (IV) 化合物或较高化合价硫 (VI) 化合物, 其易于发生还原反应并可形成具臭味的硫化合物。例如, 二甲基砜 (即 $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{CH}_3$) 可被还原为二氧化硫 (即 SO_2) 或甲硫醚 (DMS, 即 CH_3SCH_3)。DMSO₂ 中硫的氧化态为 6, 在 SO_2 中硫的氧化态则为 +4, 而在 DMS 中则为 2。MMTS ($\text{CH}_3\text{SO}_2\text{SCH}_3$) 中, 含有硫 (II) 和硫 (VI) 个体 (entity), 其可被金属或电化学还原为二甲基二硫醚 (即 CH_3SSCH_3), 在二甲基二硫醚中两个硫均为 +2 价的氧化态。

[0040] 本发明所用的磺酸从很大程度而言的特征为: 其为含有低浓度还原或易于被还原的硫化合物的烷基单磺酸、烷基多磺酸或芳基单或多磺酸, 其结构为:

[0041]



[0042] 其中 $a+b+c+y$ 等于 4; R、R' 和 R'' 相同或不同, 且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、 CF_3 或低级烷基, 例如 $(\text{CH}_2)_n$, 其中 n 为 1-23, 且为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、 CF_3 、 $-\text{SO}_2\text{OH}$ 所取代。

[0043] 较佳的烷基磺酸为甲磺酸、乙磺酸和丙磺酸; 较佳的烷基多磺酸为甲二磺酸、单氯甲二磺酸、二氯甲二磺酸、1,1-乙二磺酸、2-氯-1,1-乙二磺酸、1,2-二氯-1,1-乙二磺酸、1,1-丙二磺酸、3-氯-1,1-丙二磺酸、1,2-亚乙基二磺酸、1,3-亚丙基二磺酸、三氟甲磺酸、丁磺酸、全氟丁磺酸、和戊磺酸; 较佳的芳基磺酸为苯磺酸、苯酚磺酸, 对甲苯磺酸 (para-toulenesulfonic)、和二甲苯磺酸; 或者为其混合物。

[0044] 所述磺酸可在低于 1g/l 到 1480g/l 的浓度范围中使用; 更佳地, 是约 10- 约 700g/l 的溶液浓度; 更为更佳地, 是约 30- 约 500g/l 的溶液浓度。

[0045] 本发明的磺酸溶液可具有 -2 到 13 的 pH。

[0046] 本发明的磺酸可为水性溶液,其中所述酸溶液是磺酸和其它无机或有机酸的混合溶液。

[0047] 如上所讨论的,本发明的电镀溶液、电池和除锈制剂在增溶活泼金属中(例如锡,镍,钴,铁,锌以及更贵重的金属,例如铜和银)尤其有效且不产生不合需要的臭味。

[0048] 本发明的纯磺酸或金属磺酸盐溶液通常含有至少一种可溶的金属盐、酸电解质、任选的缓冲剂、任选的电镀槽添加剂(plating bath additives)(通常指的是均化剂、抛光剂、抑制剂、导电盐类等)、以及任选的卤素离子。更具体而言,本发明的电镀组合物较佳地含有本发明的烷基或芳基磺酸的金属盐;电解质,较佳地为酸性水性溶液,例如,含有任选的缓冲剂、任选的电镀槽添加剂(通常指的是均化剂、抛光剂、抑制剂等)、和任选的卤素离子等的磺酸溶液。

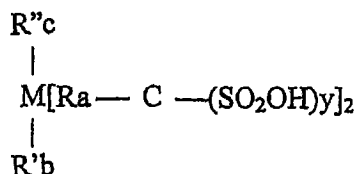
[0049] 在本发明的磺酸电解液中还可含有许多金属盐类,确切的组合物有赖于所需的最终金属光洁度(finish)和金属镀层性质。可使用选自周期表中的1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B族、镧系和锕系金属、以及铵离子的金属磺酸盐或其混合物。

[0050] 金属链烷磺酸盐类可用于本发明主题(the subject)的电镀溶液中,其中所述金属盐中的所引入的阴离子部分的链烷磺酸以及任何游离的酸为具有如上式结构的烷基或芳基磺酸。较佳的烷基磺酸、烷基多磺酸和芳基磺酸如上所述。金属甲磺酸盐为特别优选的金属盐类。

[0051] 在本发明中,术语金属磺酸盐包含金属和金属合金。金属和合金可选自周期表中的1B、2B、3A、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、和8B族、镧系和锕系金属、以及铵离子或其混合物。

[0052] 烷基或芳基磺酸的金属盐通常具有下式的结构:

[0053]



[0054] 其中 $a+b+c+y$ 等于4;R、R'和R''相同或不同,且各自独立地可为氢、苯基、Cl、F、Br、I、CF₃或C₁₋₉烷基,例如(CH₂)_n,其中n为1-23,且为未取代或被氧、Cl、F、Br、I、CF₃、-SO₂OH所取代。

[0055] 金属磺酸盐可适当地以相应较宽的浓度范围存在于本发明的水性磺酸中。较佳的,金属盐可在低于1g/l到500g/l电镀溶液的浓度范围中使用;更佳地,是约20-约300g/l电镀溶液的浓度;更为更佳地,是约40-约175g/l的电镀溶液的浓度。

[0056] 此外,在本发明中还可使用选自周期表1B、2B、3B、4A、4B、5A、5B、6B、7B、8B族、镧系和锕系金属以及铵离子或其混合物的金属硫酸盐、硝酸盐、氨基磺酸盐和盐酸盐。

[0057] 较佳的金属甲磺酸盐为锌、铜、镍、亚铁、碱土金属(alkali earth metals)和强碱土金属(alkaline earth metals)的甲磺酸盐。

[0058] 所述电解液中还可含有游离酸,以增强溶液的导电性,例如增强在高效的电池和电解沉积过程中所需的导电性。较佳的游离酸具有与金属盐阴离子相同的阴离子,而酸的混合物也在本发明的范围内。在本发明中可使用以下酸类,例如尤其是硫酸、盐酸、氨基磺酸、醋酸、丙炔酸(propionic)、磷酸、酒石酸、草酸、在其它酸中的磷酸和硝酸。

[0059] 游离酸的浓度范围为从低于 1g/l 到约 900g/l 电镀溶液的浓度；更佳地，是约 2- 约 700g/l 的电镀溶液浓度；更为更佳地，是约 10- 约 500g/l 的溶液浓度。

[0060] 本发明还包括基本上或完全不含有无机或有机酸的、且为中性或碱性（如，pH 至少为低于约 13- 约 7）的磺酸盐溶液。这种磺酸盐电解液组合物适于用与制备本文所揭示的与其含有相同组分但不加入游离磺酸的其它组合物的方法制备。

[0061] 本发明的电化学磺酸溶液可采用卤素离子源 (halide ion source)，具体为氯离子源。其它适合的卤素举例包括氟、溴和碘。卤素离子可以宽泛的浓度范围使用（如果使用了卤素离子的话），如在溶液约 0（即未使用卤素离子）-500g/l，更佳地为在磺酸溶液中约 10- 约 400g/l 的卤素离子源。

[0062] 除金属盐类以外，本发明的水性酸电解液可任选地含有许多在电解沉积工业中周知的其它成分。这些成分通常指添加剂类，例如，抑制剂、促进剂、均化剂等。尤为优选的是将缓冲剂与抑制剂、促进剂或抛光剂添加剂联合使用的使用方法，并能提供惊人地增强的电镀性能，尤其是在较困难的电镀情况 (feature) 下。

[0063] 本发明的磺酸可与缓冲剂共同使用。所述缓冲剂可在电解过程中调节 pH。适合的缓冲剂举例包括单羧酸、二羧酸和三羧酸，例如柠檬酸、酒石酸、酒石酸钾钠、氨基酸类、草酸、含氮的羧酸和磷酸。较佳的为硼酸。

[0064] 有用的抛光剂包括那些如下式所示的抛光剂：

[0065] $XO_3S-R-SH$

[0066] $XO_3S-R-S-S-R-SO_3X$ 和

[0067] $XO_3-Ar-S-S-Ar-SO_3X$

[0068] 在如上所示的式中，R 为任选取代的烷基基团，且更佳地为具有 1-6 个碳原子的烷基，更佳地为具有 1-4 个碳原子的烷基；Ar 为任选取代的芳基基团，例如任选取代的苯基或萘基；而 X 则为适合的平衡离子，例如铵，钠或钾。某些特别适合的抛光剂包括，如 n, n- 二甲基 - 二硫代氨基甲酸 -(3- 硫代丙基) 酯；3- 巯基 - 丙磺酸 -(3- 硫代丙基) 酯；3- 巯基丙磺酸 (钠盐)；碳酸 - 二硫代 -o- 乙酯 -s- 酯和 3- 巯基 -1- 丙磺酸 (钾盐)；双硫代丙基二硫醚；3-(苯并噻唑基 -s- 硫代) 丙磺酸 (钠盐)；吡啶鎓丙基硫代内铵盐；1- 钠 -3- 巯基丙基 -1- 磺酸盐；在美国专利第 3, 778, 357 号中揭示的硫代烷基硫醚化合物；二烷基氨基 - 氧硫杂 - 甲基 - 硫代链烷磺酸的过氧化物氧化产物；以及上述的组合。其它适合的抛光剂在美国专利第 3, 770, 598、4, 374, 709、4, 376, 685、4, 555, 315、和 4, 673, 469 号中也有所揭示，这些专利在此均被纳入，列为参考。用于本发明的电镀组合物中尤为优选的抛光剂为 n, n- 二甲基 - 二硫代氨基甲酸 -(3- 硫代丙基) 酯和双 - 钠 - 硫代丙基二硫醚。

[0069] 本发明所用的表面活性剂包括，如：胺类，如乙氧化胺、聚氧烯烷基胺 (polyoxyalkylene amines) 和烷醇胺；酰胺类；聚二醇类湿润剂，如聚乙二醇，聚亚烷基二醇 (polyalkylene glycols) 和聚亚氧烷基乙二醇 (polyoxyalkyleneglycols)；高分子量聚醚类；聚乙烯氧化物 (mol. wt. 为 100, 000-3 百万)；聚氧化烯 (polyoxy-alkyenes) 的嵌段共聚物；烷基聚醚磺酸盐；复合的表面活性剂，例如烷氧基化的二胺；尤为适合本发明电镀组合物的表面活性剂为可市售的聚乙二醇共聚物，包括聚乙二醇共聚物。

[0070] 本发明的磺酸也可与湿润剂共同使用。所述湿润剂可选自阳离子、阴离子或非离子型分子。

[0071] 本发明还可与金属的络合剂共同使用,尤其是当本发明的磺酸用于电解淀积或除锈过程中时。适合的络合剂举例包括,单羧酸、二羧酸和三羧酸,例如柠檬酸、酒石酸、酒石酸钾钠、氨基酸类(具体为甘氨酸)、草酸、烷基胺(alkylamines)、烷基醇胺、EDTA 和磷酸。

[0072] 本发明的电化学过程可在低于环境温度-高温下进行。较佳的,所述电化学过程根据所用的过程可用从约-20°C 约 95°C 的温度。

[0073] 所述磺酸溶液在使用中可为停滞的或较佳的为搅拌下的,例如,通过使用空气分布器、工作零件的物理移动、超声辐射、冲击或其它适合的方法进行搅拌。

[0074] 电解作用根据电解过程和电解液性质,较佳地是在电流密度范围为低于 0.1-3000 安培每平方英尺(ASF) 下进行。

[0075] 电解时间可根据工作零件和所需的光洁度难度,在小于约 1 分钟到大于 24 小时或更长时间的时间范围内。

[0076] 所述的发明还包括直流、脉冲或周期电流波形以有效产生商业化可接受的金属或聚合物镀层。

[0077] 所述的发明还可使用可溶解或不可溶解或惰性电极材料。

[0078] 如上文所讨论的,本发明的组合物可用于对广泛的多种基件进行电镀、除锈或以导电聚合物镀层。本发明的组合物尤其适用于对难于进行电镀的工作零件进行电镀,例如,具有小直径和低纵横比(low aspect) 通路或透孔的电路板基片、具有低纵横比通路的集成电路、具有高纵横比微通路的集成电路和其它电子零件。本发明的电镀组合物还将具体有助于电镀集成电路器件,例如形成半导体器件等。本发明的磺酸还将有助于金属的除锈。本发明的磺酸还将有助于作为电池和其它储能器件中的电解液以及在有机单体聚合反应中形成导电聚合物。

[0079] 以上对于本发明的描述仅是为了对其进行说明,应当理解的是可在不脱离本发明下述权利要求所限定的范围和精神下进行各种变化和改进。

[0080] 实施例 1

[0081] A. 将市售的含有高浓度甲基甲硫磺酸盐 [MMTS, (CH₃SO₂SCH₃)] 的 70% 甲磺酸(MSA) 通过以下步骤纯化:

[0082] (1) 将 250ml 70% 的甲磺酸(含有 12 份每百万(ppm)) 置于 500ml 烧杯中。

[0083] (2) 加入 30% 过氧化氢溶液 1.125 克,然后将 MSA 加热到 140 华氏度 3 小时。

[0084] (3) 将该甲磺酸溶液冷却至室温并分析 MMTS。

[0085] 过氧化氢处理后的 MMTS 浓度不能通过气相色谱的方法测得。纯化后,将 MSA 加水稀释到 15%。

[0086] B. 将根据实施例 1A 制得的 15% 甲磺酸(MSA) 样品用纯锡阳极、不可溶的氧化铌包覆的钛阴极电解。在电解中,锡溶入该 15% 的 MSA 中。递增地加入三氯甲基甲基砜(Trichloromethylmethylsulfone, TCMS),并嗅闻该电化学池液面上气体以检测可检测的臭味。加入约 0.9ppm 的 TCMS 后,臭味明显。

[0087] 实施例 2

[0088] 将按实施例 1(A) 制得的 15% 甲磺酸(MSA) 以用纯锡阳极、不可溶的氧化铌包覆的钛阴极电解。

[0089] 在电解中,锡溶入该 15%的 MSA 中。递增地加入甲基甲硫磺酸盐 (MMTS),并嗅闻该电化学池液面上气体以检测可检测的臭味。加入约 0.25ppm 的 MMTS 后,臭味明显。通过色谱技术发现,MMTS 在电解池中主要分解为二甲基二硫醚 (DMDS)。电解后还可观察到甲硫醇 (CH_3SH) 和甲硫醚 (DMS),两者均为具臭味的杂质。

[0090] 实施例 3

[0091] 将按实施例 1(A) 制得的 15%甲磺酸 (MSA) 以用纯锡阳极、不可溶的氧化铌包覆的钛阴极电解。

[0092] 在电解中,锡溶入该 15%的 MSA 中。递增地加入甲基甲硫磺酸盐 (MMTS) 直至 0.85ppm。可检测到臭味。在此溶液中加入 1.0ppm 三氯甲基砷 (TCMS)。观测到的极刺鼻的臭味表明在产生不合需要的臭味方面,这两种杂质产生了协同作用。

[0093] 实施例 4

[0094] 将按实施例 1(A) 制得的 15%甲磺酸 (MSA) 以用纯锡阳极、不可溶的氧化铌包覆的钛阴极电解。

[0095] 在电解中,锡溶入该 15%的 MSA 中。加入三氯甲基砷 (TCMS),在电解后,电解池中的 MSA 中所包含甲硫醚和二甲基二硫醚导致了不合需要的臭味。

[0096] 实施例 5

[0097] 将按实施例 1(A) 制得的 15%甲磺酸 (MSA) 以用纯锡阳极、不可溶的氧化铌包覆的钛阴极电解。

[0098] 在电解中,锡溶入该 15%的 MSA 中。电解后,该 MSA 中不含有不为所需的低化合价硫化合物。进行了类似的研究,但在该 MSA 中加入 1ppm MMTS,电解后,检测到了臭味且通过分析显示在 MSA 中存在甲硫醚、甲基硫醚、二甲基二硫醚和二甲基三硫醚。

[0099] 实施例 6

[0100] 对两种甲磺酸 (MSA) 的纯度进行了测试。

[0101] 一种是市售的 70% MSA ;另一种是本发明的 70% MSA,它是根据实施例 1 中的步骤 (除了不经稀释) 制得的。

[0102] 在每一组合物中的杂质及其量如下所示:

[0103]

组分编号	重量%， ppm(除标明)	
	70%本发明的MSA	商业提供的70%MSA
DMDS	0.05	<0.5
MMS	无	
DMSO ₂	<5	20
MCMS	1	2
MMTS	<1	10
DCMS	0.1	<0.5
TCMS	无	2
其它未知组分(总量)	<1	4

[0104] 通过将碳酸锌溶于如上表所列的70%甲磺酸制得甲磺酸锌溶液。锌离子的最终浓度为65g/l。在将锌溶于含杂质的70%MSA中时，观测到了刺鼻的臭味，而当以纯化的70%MSA制备锌溶液时无明显臭味逸出。在各甲磺酸锌溶液中加入另1摩尔的游离MSA(与制备该锌电解液相同的70%MSA)。在洁净钢底板上以60安培每平方英尺(ASF)从各溶液中电解淀积出锌。由纯化70%MSAS电解液中电镀得到的锌淀积物呈无光泽的灰色和均匀性，而从含杂质的70%MSAS溶液中电镀得到的锌淀积物则呈暗色、粗糙且商业化上不可接受。