



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I754729 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 02 月 11 日

(21)申請案號：107108192 (22)申請日：中華民國 107 (2018) 年 03 月 12 日

(51)Int. Cl. : C25D3/38 (2006.01)

(30)優先權：2017/04/20 日本 2017-083861

2018/02/14 日本 2018-024065

(71)申請人：日商上村工業股份有限公司(日本) C. UYEMURA & CO., LTD. (JP)

日本

(72)發明人：大村直之 OMURA, NAOYUKI (JP)；板倉祐紀 ITAKURA, YUKI (JP)；嘉藤一成 KATO, KAZUNARI (JP)；生本雷平 IKUMOTO, RAIHEI (JP)

(74)代理人：林志剛

(56)參考文獻：

TW 200408020A JP 11-204524A

JP 2006-265632A US 7938948B2

US 2003/0000846A1

審查人員：吳國宇

申請專利範圍項數：4 項 圖式數：4 共 27 頁

(54)名稱

電鍍銅浴及電鍍銅皮膜

(57)摘要

本發明提供可大幅抑制於含銀離子作為合金成分之電鍍銅中之硫共析，於約 200°C 以上之高溫加熱處理後，仍可獲得強度、硬度等物性優異之電鍍銅皮膜的技術。 本發明之電鍍銅浴之特徵係包含銅離子、酸、氯化物離子及錯化劑之電鍍銅浴，進而包含銀離子作為合金成分，且含有甲硫胺酸或其衍生物作為錯化劑。



I754729

【發明摘要】

【中文發明名稱】

電鍍銅浴及電鍍銅皮膜

【中文】

本發明提供可大幅抑制於含銀離子作為合金成分之電鍍銅中之硫共析，於約200°C以上之高溫加熱處理後，仍可獲得強度、硬度等物性優異之電鍍銅皮膜的技術。

本發明之電鍍銅浴之特徵係包含銅離子、酸、氯化物離子及錯化劑之電鍍銅浴，進而包含銀離子作為合金成分，且含有甲硫胺酸或其衍生物作為錯化劑。

【指定代表圖】無

【代表圖之符號簡單說明】無

【特徵化學式】無

【發明說明書】

【中文發明名稱】

電鍍銅浴及電鍍銅皮膜

【技術領域】

【0001】本發明有關電鍍銅浴及電鍍銅皮膜，詳言之，有關包含銀離子作為合金成分之電鍍銅浴及電鍍銅皮膜。

【先前技術】

【0002】銅由於熱傳導性、電傳導性高，延展性優異，故電鍍銅於電子工業領域以廣泛使用作為印刷基板之電路、IC封裝之安裝部分或端子部分等之表面處理法(例如專利文獻1、2)。電鍍銅浴中添加有各種添加劑，基於電鍍皮膜之平滑化等目的而添加氯化物離子作為必須成分。近幾年來，隨著電子零件之小型化、高密度化，而要求鍍銅皮膜之薄膜化，殷切期盼提供薄而且強度高的鍍銅皮膜。

【0003】一般鍍銅皮膜剛電鍍後具有結晶組織，但電鍍後於室溫放置數小時～數天即會再結晶，使結晶尺寸變大而軟質化。尤其對半導體晶圓實施再配線時，會有於鍍銅皮膜上層合聚醯亞胺等之樹脂皮膜並於200℃以上之高溫長時間加熱之情況，因此等高溫熱處理而使再結晶進行，使鍍銅皮膜之硬度或拉伸強度大幅降低，有產生龜裂

等並破裂之問題。

【0004】 因此，基於防止銅再結晶之目的，提案有添加合金成分之銅合金電鍍，例如添加銀作為合金成分之銅-銀合金電鍍。一般包含銀之電鍍由於與氯化物離子反應而沉澱氯化銀，故基於使銀安定化防止氯化銀沉澱之目的，而添加以硫脲為代表之硫系錯化劑。

[先前技術文獻]

[專利文獻]

【0005】

[專利文獻1] 日本特開2011-84779號公報

[專利文獻2] 日本特開2007-138265號公報

【發明內容】

[發明欲解決之課題]

【0006】 然而，依據本發明人等之檢討結果，得知於銅-銀合金電鍍浴中使用硫脲作為錯化劑時，硫會於電鍍皮膜中共析出，而使電鍍皮膜之物性及耐腐蝕性等降低。

【0007】 本發明係鑒於上述情況而完成者，其目的在於提供可大幅抑制於含銀離子作為合金成分之電鍍銅中之硫共析，於約200℃以上之高溫熱處理後，仍可獲得強度、硬度等物性優異之電鍍銅皮膜的技術。

[用以解決課題之手段]

【0008】 本發明之構成係如以下。

1. 一種電鍍銅浴，其特徵係包含銅離子、酸、氯化物離子及錯化劑之電鍍銅浴，進而包含銀離子作為合金成分，且含有甲硫胺酸或其衍生物作為錯化劑。
2. 一種電鍍銅皮膜，其於電鍍皮膜中之銀含量為0.1~20質量%，且硫含量為1質量%以下。
3. 如上述2之電鍍銅皮膜，其係具有柱狀結晶者。
4. 如上述2或3之電鍍銅皮膜，其於230℃加熱2小時後之硬度，以維氏硬度計，為150Hv以上，且拉伸強度為300MPa以上。
5. 一種電子機器構成零件，其具有如上述2~4中任一項之電鍍皮膜。

[發明效果]

【0009】依據本發明，可提供大幅抑制硫共析，於約200℃以上之高溫熱處理後，強度、硬度等物性仍優異之包含銀作為合金成分之電鍍銅皮膜。

【圖式簡單說明】

【0010】

圖1係顯示表1之No.2(使用硫脲作為錯化劑之比較例)的皮膜外觀之照片。

圖2係顯示表1之No.3(使用本發明規定之甲硫胺酸作為錯化劑之本發明例)的皮膜外觀之照片。

圖3係針對表1之No.1~3，顯示加熱處理後之結晶組

織之 FIB-SIM 照片。

圖 4 係顯示表 1 之 No.1、3 中之拉伸試驗結果之圖表。

【實施方式】

【0011】本發明人等為了提供於使用包含銀作為合金成分之電鍍銅浴(以下有時簡稱為銅-銀合金電鍍浴)進行電鍍時，可防止氯化銀或銀等之沉澱，且所得之電鍍銅皮膜(以下有時簡稱為銅-銀合金電鍍皮膜)中硫不共析出且該電鍍皮膜中之硫濃度顯著降低，即使高溫加熱處理後仍可獲得強度、硬度等機械物性優異之電鍍皮膜之銅-銀合金電鍍浴，而積極檢討。

【0012】其結果，發現作為錯化劑，若不使用硫脲而使用包含甲硫胺酸或其衍生物之銅-銀合金電鍍浴，則可獲得期望之銅-銀合金電鍍皮膜。上述銅-銀合金電鍍皮膜即使於 200℃ 以上之高溫加熱處理後硬度及拉伸強度之機械物性亦優異，故可較好全面適用於構成半導體封裝、印刷基板等之電子機器的零件。

【0013】首先針對達到本發明之脈絡加以說明。

首先本發明人等使用銅-銀合金電鍍液，針對電鍍浴通常使用之錯化劑與氯化銀之關係進行檢討。

具體而言，於下述組成之銅-銀合金電鍍液中，以 1~50g/L 之濃度溶解以下所示各種非硫系錯化劑後，以氯化物離子濃度成為 30mg/L 之方式添加作為氯化物離子之 HCl，並目視觀察是否生成氯化銀沉澱。其結果，得知即

第 107108192 號

使添加該等非硫系錯化劑於添加HCl時亦會生成氯化銀之白色沉澱。

(銅-銀合金電鍍液)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}=100\text{g/L}$, $\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{g/L}$, $\text{Ag}_2\text{SO}_4=0.1\text{g/L}$ 之混合液

(錯化劑種類)

2-膦醯基丁烷-1,2,4-三羧酸、葡萄糖酸鈉、氨基三乙酸、二伸乙基三胺五乙酸、N-(2-羥基乙基)乙二胺-N,N',N'-三乙酸、三伸乙基四胺六乙酸、1,3-二胺基-2-丙醇-N,N,N',N'-四乙酸、N-(2-羥基乙基)亞胺基二乙酸、N,N-二羥基乙基甘胺酸、L-麩醯胺酸二乙酸4鈉、乙二胺二琥珀酸3鈉、丙二酸、琥珀酸、草酸二鈉、己二酸、馬來酸、鄰苯二甲酸氫鉀、2-胺基噻唑、2,2'-二吡啶二硫化物、5,5-二甲基乙內醯脲。

【0014】其次，除了作為錯化劑以0.1~5g/L之濃度使用銅-銀電鍍浴中通常使用之硫代硫酸鈉之硫系錯化劑以外，與上述同樣觀察有無氯化銀之沉澱。其結果，若使用硫代硫酸鈉作為錯化劑，則添加HCl時未確認到氯化銀之白色沉澱，但於室溫放置1天時，生成銀的灰色沉澱。

【0015】其次，除了作為錯化劑以1~50g/L之濃度使用硫脲、DL-甲硫胺酸、L-甲硫胺酸之硫系錯化劑以外，與上述同樣觀察有無氯化銀之沉澱。其結果，於使用該等

第 107108192 號

錯化劑時，添加HCl時後即使放置1天，亦未生成氯化銀或銀等之沉澱。

【0016】由該等實驗結果，了解為了防止使用銅-銀電鍍浴時生成之氯化銀等之沉澱，使用硫脲、甲硫胺酸作為錯化劑為有效。

【0017】不過依據本發明人等之檢討結果，使用該等中之硫脲時，剛電鍍後生成脆弱皮膜，此現象因於230℃高溫加熱處理2小時而益發顯著，得知上述皮膜進而變更脆(參考後述實施例之欄)。此認為係因使用硫脲而於銅-銀合金電鍍皮膜中共析出數%左右之硫而進行硫脆化之故。由該等結果，如本發明人等之探討結果最初所了解，於銅-銀合金電鍍浴中添加硫脲作為錯化劑時，絕對無法獲得適用於半導體晶圓等之電子機器零件之高硬度、高強度的電鍍皮膜。

【0018】相對於此，使用甲硫胺酸作為錯化劑時，意外地得知即使於室溫放置後及於230℃高溫加熱處理2小時後再結晶化亦受抑制且可維持剛電鍍後之柱狀結晶，並且全然未見到硫脆化所致之上述現象，於高溫加熱處理後仍可獲得高硬度、高強度之電鍍皮膜(參考後述實施例之欄)。獲得此等作用效果之詳細機制尚不明確，但認為係例如由於甲硫胺酸於電鍍皮膜中之硫共析量少故不發生硫脆化，發揮了於鍍銅皮膜中共析出之銀抑制再結晶之釘扎效果之角色。

【0019】後述之實施例中係使用甲硫胺酸及其異構物

進行實驗，但確認即使為於甲硫胺酸側鏈具有取代基之甲硫胺酸衍生物亦可獲得相同效果。

【0020】以下詳細說明本發明。

【0021】

(本發明之電鍍銅浴)

本發明之電鍍銅浴之特徵係包含銅離子、酸、氯化物離子及錯化劑之電鍍銅浴，進而包含銀離子作為合金成分，且含有甲硫胺酸或其衍生物作為錯化劑。

【0022】該等中之銅離子係用以獲得銅電鍍之供給源。作為銅離子供給源之化合物，舉例為硫酸銅、氧化銅、甲烷磺酸銅等之水溶性銅鹽。供給銅離子之化合物可單獨添加亦可併用2種以上。

【0023】電鍍浴中所含之銅離子濃度較好為5~90g/L，更好為7.5~75g/L。上述濃度若低於5g/L，則有焦黑電鍍等之問題。另一方面，上述濃度若超過90g/L，則有銅鹽結晶析出或成本提高等之問題。例如硫酸銅之情況，作為硫酸銅5水合鹽，較好以相當於30~300g/L之濃度含有。

【0024】酸係基於提高電鍍液之電傳導性，改善均一性為目的而添加。作為酸舉例為例如硫酸等之無機酸，以及甲烷磺酸或羧酸等之有機酸。作為酸所供給之化合物可單獨添加亦可併用2種以上。

【0025】電鍍浴中所含之酸濃度較好為1~300g/L，更好為10~250g/L。上述濃度若低於1g/L，則有電壓上升

等問題。另一方面，上述濃度若超過 300g/L，則成本上升。

【0026】氯化物離子可使用作為平滑劑。作為氯化物離子供給源之化合物，舉例為例如鹽酸、氯化銨、氯化鈉、氯化鉀、含有氯化物離子之陽離子性界面活性劑(包含陽離子染料)、氧代氯化物等，但並非限定於該等。供給氯化物離子之化合物可單獨添加，亦可併用 2 種以上。

【0027】電鍍浴中所含之氯化物離子之濃度(單獨添加時為其濃度，併用 2 種以上時為合計濃度)較好為 0.1 ~ 150mg/L，更好為 0.5 ~ 100mg/L。上述濃度若低於 0.1mg/L，則產生外觀不良。另一方面，上述濃度若超過 150mg/L，則有於含磷銅陽極之鈍態化等之問題。

【0028】銀離子係作為合金成分添加。作為銀離子供給源之化合物舉例為例如硫酸銀或硝酸銀等。供給銀離子之化合物可單獨添加亦可併用 2 種以上。

【0029】電鍍浴中所含之銀離子之濃度(單獨添加時為其濃度，併用 2 種以上時為合計濃度)較好為 0.7 ~ 700mg/L，更好為 4 ~ 600mg/L。上述濃度若低於 0.7mg/L，則於電鍍皮膜中不會共析出充分量的銀。另一方面，上述濃度若超過 700mg/L，則成本上升。

【0030】若以與前述銅離子之關係來說，較好以銀離子對於銅離子之莫耳比為 12:1 ~ 220000:1 之範圍含有，更好為 25:1 ~ 30000:1。

【0031】本發明之特徵為使用甲硫胺酸或其衍生物作

為錯化劑。藉由使用該等化合物，不會硫脆化，高溫加熱處理後亦可維持剛電鍍後之結晶狀態，獲得高硬度且高強度之電鍍皮膜。該等可單獨使用亦可併用兩種以上。

【0032】甲硫胺酸亦包含甲硫胺酸之異構物，舉例為例如DL-甲硫胺酸、D-甲硫胺酸、L-甲硫胺酸。

【0033】且作為甲硫胺酸衍生物舉例為構成甲硫胺酸之胺基部分、羧基部分、硫部分等具有取代基者，亦包含該等之異構物。且亦包含該等之鹽。具體而言，舉例為例如N-乙醯基-DL-甲硫胺酸、N-乙醯基-L-甲硫胺酸、DL-丙醯胺基-DL-甲硫胺酸、苯甲醯基-DL-甲硫胺酸、N-(第三丁氧羰基)-D-甲硫胺酸、N-(第三丁氧羰基)-L-甲硫胺酸、N-(第三丁氧羰基)-L-甲硫胺酸N-琥珀醯亞胺基、N-碳苯甲醯氧基-DL-甲硫胺酸、N-碳苯甲醯氧基-D-甲硫胺酸、N-碳苯甲醯氧基-L-甲硫胺酸、丹磺醯基(dabsyl)-L-甲硫胺酸、N-(2,4-二硝基苯基)-L-甲硫胺酸二環己基銨、N-[(9H-芴-9-基甲氧基)羰基]-D-甲硫胺酸、N-[(9H-芴-9-基甲氧基)羰基]-L-甲硫胺酸、N-甲醯基-L-甲硫胺酸、L-甲硫胺醯基甲基鹽酸鹽、氯化DL-甲硫胺醯基甲基銻、DL-甲硫胺醯基砷、DL-甲硫胺醯基亞砷、苯硫基乙內醯脲-甲硫胺酸、DL-硒甲硫胺酸、L-硒甲硫胺酸等。

【0034】電鍍浴中所含之甲硫胺酸或甲硫胺酸衍生物之濃度(單獨添加時為其濃度，併用2種以上時為合計濃度)以甲硫胺酸換算，較好為0.01~300g/L，更好為0.05~100g/L。上述濃度若低於0.01g/L，則氯化銀容易沉澱。另

一方面，上述濃度若超過300g/L，則有甲硫胺酸結晶析出等之問題。

【0035】本發明中，作為錯化劑只要至少含有甲硫胺酸或甲硫胺酸衍生物(以下有時將該等一起稱為甲硫胺酸類)即可，只要不會對電鍍液性能造成不良影響，則可進而含有甲硫胺酸類以外之其他錯化劑。亦即本發明可單獨使用甲硫胺酸類作為錯化劑，亦可併用甲硫胺酸類與其他錯化劑。

【0036】本發明所用之「其他錯化劑」之種類若為電鍍領域等通常所用者則未特別限定，舉例為例如前述之硫脲、硫醇化合物等。該等可單獨使用或混合2種以上使用。電鍍銅液中所佔之上述其他錯化劑濃度(單獨含有時為單獨之量，含有2種以上時為合計量)較好為0.01g/L以上，更好為0.05g/L以上，又更好為0.1g/L以上，再更好為0.5g/L以上；較好為300g/L以下，更好為200g/L以下，又更好為100g/L以下，再更好為50g/L以下。

【0037】進而本發明之銅-銀電鍍浴除上述成分以外，包含下述成分。作為下述成分，可參考例如前述專利文獻2中記載之亮光劑等。

【0038】亮光劑係作為電鍍促進劑用以獲得電鍍皮膜之光澤而添加。本發明中較好使用含硫有機化合物，舉例為例如下述例。該等可單獨使用亦可併用兩種以上。但不限定於該等，可使用本發明技術領域通常使用者。

- $R1-S-(CH_2)_n-(O)_p-SO_3M$
- $(R2)_2N-CSS-(CH_2)_n-(CHOH)_p-(CH_2)_n-(O)_p-SO_3M$
- $R2-O-CSS-(CH_2)_n-(CHOH)_p-(CH_2)_n-(O)_p-SO_3M$

(式中，

R1係氫原子或以 $-(S)_m-(CH_2)_n-(O)_p-SO_3M$ 表示之基，

R2係碳數 1~5 之烷基，

M係氫原子或鹼金屬，

m為 0 或 1，n為 1~8 之整數，p為 0 或 1)。

【0039】電鍍浴中所含之亮光劑之濃度較好為 0.01~1000mg/L，更好為 0.05~500mg/L。上述濃度若低於 0.01mg/L，則無法獲得充分光澤。另一方面，上述濃度若超過 1000mg/L，則產生外觀不良。

【0040】載劑係作為電鍍抑制劑而添加。本發明較好使用聚醚化合物，舉例為例如包含含有 4 個以上 -O- 之聚烷二醇之化合物。作為此等聚烷二醇舉例為例如聚乙二醇、聚丙二醇、該等之共聚物、聚乙二醇脂肪酸酯、聚乙二醇烷基醚等。該等可單獨使用亦可併用兩種以上。但不限定於該等，可使用本發明技術領域通常使用者。

【0041】電鍍浴中所含之載劑濃度較好為 5~5000mg/L，更好為 10~3000mg/L。上述濃度若低於 5mg/L，則有成塊等的問題。另一方面，上述濃度若超過 5000mg/L，則成本上升。

【0042】調平劑於酸性浴中作為陽離子而作用，係為了使電性集中於電荷高的部分抑制電鍍皮膜析出，獲得調平性而添加。本發明中較好使用含氮有機化合物，具體而

言，舉例為聚仲乙基亞胺及其衍生物、聚乙烯咪唑及其衍生物、聚乙烯基烷基咪唑及其衍生物、乙烯基吡咯啉酮與乙烯基烷基咪唑及其衍生物之共聚物、健納綠(janus green)B等之染料、氯化二烯丙基二甲基銨聚合物、氯化二烯丙基二甲基銨·二氧化硫共聚物、部分3-氯-2-羥基丙基化二烯丙基胺鹽酸鹽·氯化二烯丙基二甲基銨共聚物、氯化二烯丙基二甲基銨·丙烯醯胺共聚物、二烯丙基胺鹽酸鹽·二氧化硫共聚物、烯丙基胺鹽酸鹽聚合物、烯丙基胺(游離)聚合物、烯丙基胺鹽酸鹽·二烯丙基胺鹽酸鹽共聚物、二胺與環氧基之聚合物、嗎啉與表氯醇之聚合物、由二仲乙三胺、己二酸及 ϵ -己內酯所成之聚縮合物之表氯醇改質物等。該等可單獨使用亦可併用兩種以上。但不限定於該等，可使用本發明技術領域通常使用者。

【0043】電鍍浴中所含之調平劑濃度較好為0.01~3000mg/L，更好為0.05~2000mg/L。上述濃度若低於0.01mg/L，則無法獲得充分調平性。另一方面，上述濃度若超過3000mg/L，則成本上升。

【0044】上述成分以外，在不損及本發明作用之範圍內亦可添加例如用於浸透性等之特性提高之界面活性劑等之添加劑。

【0045】本發明就使用上述電鍍浴之方面具有特徵，電鍍條件並未特別限定，可採用通常使用之方法。例如陰極電流密度較好為0.05~30A/dm²，更好為0.05~20A/dm²。攪拌方法可應用一般所用之方法，舉例為例如

曝氣、噴流、覆液等。陽極可使用習知者，可使用銅板等之可溶性陽極、不溶性陽極之兩者。電鍍溫度較好為15～50℃，更好為22～40℃。

【0046】經電鍍處理之基材(被電鍍物)之種類並未特別限定，可為銅、銅合金等之金屬等之導電性材料、或該等導電性材料與陶瓷、玻璃、塑膠、鐵氧體等之絕緣性材料複合者。該等基板較好預先脫脂處理或活性化處理等之適當前處理後，進行電鍍處理。

【0047】本發明之電鍍浴可使用於實施電鍍之所有用途，例示為例如晶圓、印刷基板、半導體封裝、晶片零件、凸塊、裝飾電鍍、防鏽電鍍、導線框架、電子零件、連接器、鐵氧體、電鑄、汽車相關零件等。

【0048】

(本發明之電鍍皮膜)

本發明之銅-銀合金電鍍皮膜係電鍍皮膜中之銀含量為0.1～20質量%，且硫含量為1質量%以下。銀含量較好為0.2～10質量%。

【0049】本發明之電鍍皮膜就硫含量減低至1質量%以下之方面具有特徵。如前述使用硫脲等之錯化劑時，電鍍皮膜中硫共析出數%左右，但依據本發明，可將硫之共析抑制於分析裝置(後述實施例中為能量分散型X射線分析，EDS)之檢測下限以下。硫含量越少越佳，於後述實施例中可抑制至EDS測定裝置之檢測下限濃度(0.2質量%)以下。

【0050】本發明之電鍍皮膜於高溫加熱後之硬度及強度均優異。較好滿足於230℃加熱2小時後之硬度，以維氏硬度計，為150Hv以上，且拉伸強度為300MPa以上。於230℃加熱2小時後之硬度更好為180Hv以上，且拉伸強度較好為400MPa以上。硬度及拉伸強度之測定方法於實施例之欄中詳述。

【0051】本發明之電鍍皮膜由於含有銀，故可維持剛電鍍後之結晶狀態，於室溫放置後，進而於高溫加熱處理後亦具有剛電鍍後之柱狀結晶。此處所謂柱狀結晶意指將電鍍皮膜之膜厚方向之長度平均值設為a，將電鍍皮膜之與膜厚方向垂直之方向的長度(寬)平均值設為b時，平均長寬比的a/b超過1者。

【0052】

(電子機器構成零件)

本發明亦包含具有上述電鍍皮膜之電子機器構成零件。作為上述電子機器構成零件舉例為例如晶片零件、石英振盪器、凸塊、連接器、導線框架、箍材、半導體封裝、印刷基板等之構成電子機器之零件。

【0053】本申請案係基於2017年4月20日提出申請之日本國專利申請號2017-83861號及2018年2月14日提出申請之日本國專利申請號2018-24065號主張優先權者。2017年4月20日提出申請之日本國專利申請號2017-83861號及2018年2月14日提出申請之日本國專利申請號2018-24065號之說明書全部內容援用於本案中供參考。

[實施例]

【0054】以下，列舉實施例更具體說明本發明，本發明不受下述實施例之限制，於可適於前後要旨之範圍內亦可加以變更而實施，該等均包含於本發明之技術範圍內。又，以下中，只要未特別指明，則「%」意指「質量%」。

【0055】本實施例中，調查使用電鍍銅浴(未添加合金成分及錯化劑，先前例)或銅-銀合金電鍍浴[使用硫脲作為錯化劑(比較例)；或使用DL-甲硫胺酸、N-乙醯基-DL-甲硫胺酸、DL-甲硫胺醯基硫化物(本發明例)]，如以下進行電鍍時之各種特性。

【0056】

No.1 (先前例)

調製下述組成之電鍍銅液後，使用浴量5L之小型裝置，於SUS板上進行電鍍，獲得具有膜厚50 μ m之鍍銅皮膜之No.1試料。

(電鍍液組成)

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}=100\text{g/L}$ ， $\text{H}_2\text{SO}_4=150\text{g/L}$ ，作為氯化物離子之 HCl (氯化物離子濃度=30mg/L)，作為亮光劑之雙(3-磺基丙基)二硫化物=5mg/L，作為載體之聚乙二醇=300mg/L，作為調平劑之聚伸乙基亞胺=0.2mg/L。

(電鍍條件)

陰極電流密度： $2\text{A}/\text{dm}^2$ ，浴溫： 25°C ，電鍍時間：
113分鐘

攪拌方法：曝氣攪拌

【0057】

No.2 (比較例)

No.1中，除了添加作為錯化劑之硫脲= $1\text{g}/\text{L}$ 、作為合金成分之 $\text{Ag}_2\text{SO}_4=0.1\text{g}/\text{L}$ 調製銅-銀電鍍液以外，與No.1同樣進行電鍍，獲得No.2試料。

【0058】

No.3 (本發明例)

No.2中，除了作為錯化劑不添加硫脲而添加DL-甲硫胺酸= $30\text{g}/\text{L}$ 以外，與No.2同樣進行電鍍，獲得具有膜厚 $50\mu\text{m}$ 之銅-銀電鍍皮膜之No.3試料。

【0059】

No.4 (本發明例)

No.2中，除了作為錯化劑不添加硫脲而添加N-乙醯基-DL-甲硫胺酸= $10\text{g}/\text{L}$ 以外，與No.2同樣進行電鍍，獲得具有膜厚 $50\mu\text{m}$ 之銅-銀電鍍皮膜之No.4試料。

【0060】

No.5 (本發明例)

No.2中，除了作為錯化劑不添加硫脲而添加DL-甲硫胺醯基亞砷= $10\text{g}/\text{L}$ 以外，與No.2同樣進行電鍍，獲得具有膜厚 $50\mu\text{m}$ 之銅-銀電鍍皮膜之No.5試料。

【0061】針對上述試料，目視觀察剛電鍍後及於230℃加熱處理2小時後之皮膜外觀，並且測定下述項目。

【0062】

(1)皮膜中之硫含量

使用能量分散型X射線分析(使用Energy dispersive X-ray spectrometry，EDS；AMETEK公司製之EDAX OCTANE PLUS)，測定皮膜中之硫含量(質量%)。表1中顯示電鍍皮膜中之硫含量。上述測定方法中之檢測極限濃度為0.2%。

【0063】

(2)結晶組織

使用集束離子束(Focused Ion Beam，FIB)加工觀察裝置(日立高科技公司製之XVISION 210DB)，使試料之與膜厚方向垂直之剖面露出，藉由附屬於上述加工裝置之掃描離子顯微鏡(Scanning Ion Microscope，SIM)觀察該剖面。圖3中顯示No.1~3之加熱處理後之結晶組織。

【0064】

(3)拉伸強度

使用Autograph AGS-X(島津製作所製)測定電鍍皮膜之拉伸強度。測定皮膜係5cm×1.27cm之短條形，皮膜厚度為50μm。圖4中顯示No.1、3之剛電鍍後及加熱處理後之拉伸試驗結果。

【0065】

(4)維氏硬度

使用維氏硬度試驗機HM-124(AKASHI股份有限公司製)，以下述條件測定電鍍皮膜之硬度。

荷重：0.05kg，保持時間：10秒，皮膜厚度：50 μ m

【0066】該等結果一併記於表1。

【0067】

【表 1】

試料	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4	No. 5
電鍍種類	銅電鍍	銅-銀合金電鍍			
錯化劑	—	硫脲	DL-甲硫胺酸	N-乙醯基-DL-甲硫胺酸	DL-甲硫胺醯基亞礬
皮膜中之硫含量(質量%)	檢測極限以下	1.87	檢測極限以下	檢測極限以下	檢測極限以下
結晶組織	無規配向	非晶形組織	柱狀組織	柱狀組織	柱狀組織
硬度 (Hv)	185	因為脆弱而無法測定	197	240	197
	75	因為脆弱而無法測定	200	235	195
拉伸強度 (MPa)	503 (51kgf/mm ²)	因為脆弱而無法測定	495 (51kgf/mm ²)	510 (51kgf/mm ²)	495 (51kgf/mm ²)
	183 (19kgf/mm ²)	因為脆弱而無法測定	479 (49kgf/mm ²)	501 (49kgf/mm ²)	480 (49kgf/mm ²)

【0068】首先針對剛電鍍後及加熱處理後之銅-銀合金電鍍皮膜外觀，邊參考圖1、圖2邊進行說明。圖1、圖2分別係顯示No.2(使用硫脲作為錯化劑之比較例)、No.3(使用本發明規定之甲硫胺酸作為錯化劑之本發明例)之皮膜外觀的照片。

【0069】No.2剛電鍍後雖獲得如圖1(a)所示之光澤皮膜，但該皮膜自端部剝離時則如圖1(b)所示皮膜自SUS板細碎地崩落。進而加熱處理後之皮膜更脆弱化，如圖1(c)所示皮膜之一部分缺損。由此結果，可知使用硫脲作為錯化劑時，僅能形成脆弱皮膜。

【0070】相對於此，No.3中，剛電鍍後如圖2(a)所示形成外觀良好之皮膜，並且即使加熱處理後亦如圖2(b)所示可維持上述皮膜狀態。針對No.4及5之本發明例，雖未圖示但確認亦獲得同樣皮膜。

【0071】又，未添加合金成分及錯化劑之No.1(銅電鍍，先前例)之照片雖未圖示，但剛電鍍後雖形成外觀上良好的皮膜，但加熱處理後因熱處理而再結晶，因此無法維持該皮膜狀態。

【0072】接著邊參考表1、圖3、圖4邊詳述No.1~5之結果。圖3係顯示加熱處理後之No.1~3之結晶組織的FIB-SIM照片，圖4係顯示No.1、3之拉伸試驗結果的圖表。

【0073】首先探討No.1。No.1之鍍銅皮膜中未添加錯化劑，由於電鍍皮膜中硫幾乎未共析出，故剛電鍍後之硬度或拉伸強度良好。然而，隨後若加熱處理，則因熱處理

所致之再結晶為原因，與剛電鍍後相比，硬度或拉伸強度顯著降低(關於拉伸強度，參考圖4(a))。亦即銅電鍍中，雖未產生硫脆化問題，但有因熱處理所致之再結晶而使機械物性降低之問題。

【0074】其次探討No.2。如No.2之電鍍皮膜中因銀共析出而可抑制加熱處理後之再結晶(參考圖3)。然而，由於銀共析出，故於No.2由於添加硫脲作為錯化劑，故電鍍皮膜中共析出數%之硫，產生硫脆化。硫脆化問題因加熱處理而更被促進。因此，No.2無法獲得硬度及強度優異之電鍍皮膜。

【0075】其次探討No.3。No.3中獲得可維持剛電鍍後之結晶狀態之具有柱狀結晶之皮膜(參考圖3)。進而，No.3由於使用甲硫胺酸作為錯化劑，故加熱處理後亦未見到硫脆化之問題，可獲得不僅剛電鍍後且加熱處理後硬度及強度亦優異之皮膜(關於拉伸強度，參考圖4(b))。

【0076】又，關於No.4及5，雖未圖示，但亦可獲得具有柱狀結晶之皮膜，並且如表1所示，獲得與上述No.3同樣良好的結果。

第 107108192 號

【發明申請專利範圍】**【第1項】**

一種電鍍銅浴，其特徵係包含銅離子、酸、氯化物離子及錯化劑之電鍍銅浴，

進而包含銀離子作為合金成分，

前述銅離子濃度為5~90g/L，

前述銀離子濃度為0.7~700mg/L，且

含有甲硫胺酸或其衍生物作為錯化劑。

【第2項】

一種電鍍銅皮膜，其係使用如請求項1之電鍍銅浴而得之電鍍銅皮膜，其於電鍍皮膜中之銀含量為0.1~20質量%，且硫含量為1質量%以下，

該電鍍銅皮膜具有柱狀結晶。

【第3項】

如請求項2之電鍍銅皮膜，其於230℃加熱2小時後之硬度，以維氏硬度計，為150Hv以上，且拉伸強度為300MPa以上。

【第4項】

一種電子機器構成零件，其具有如請求項2或3之電鍍銅皮膜。

【發明圖式】

圖 1

(a) 剛電鍍後



(b) 剝離剛電鍍後之皮膜



自 SUS 板剝落時
細碎地崩落。

(c) 230°C-2 小時熱處理後



圖 2

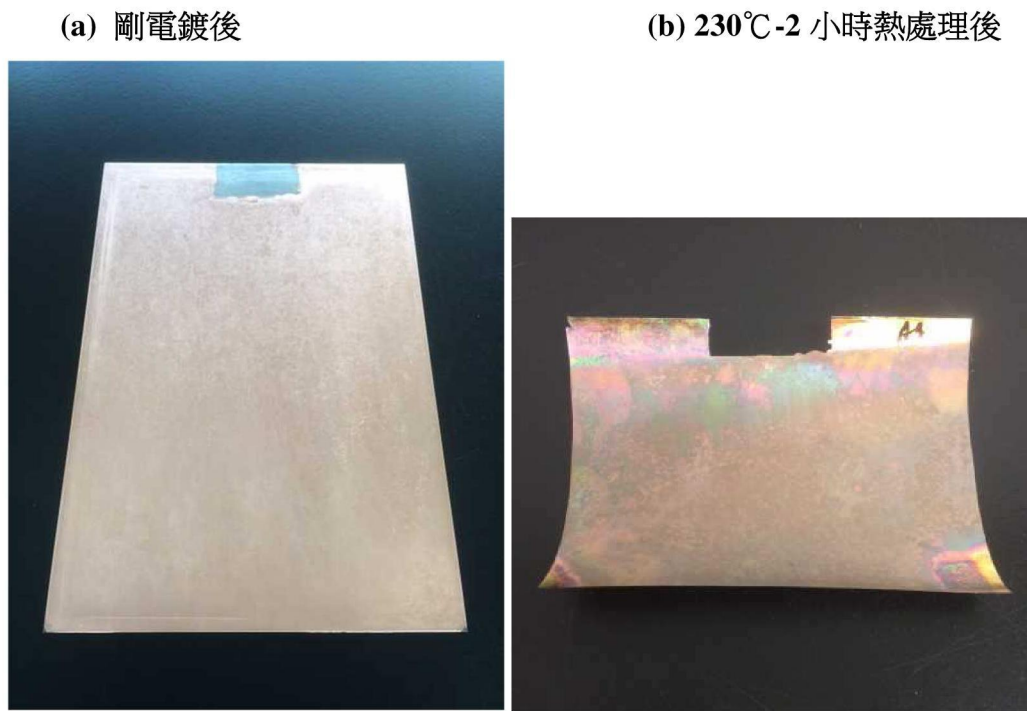


圖 3


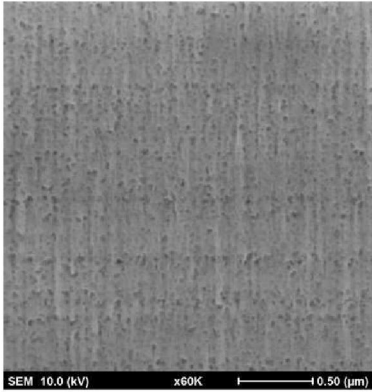
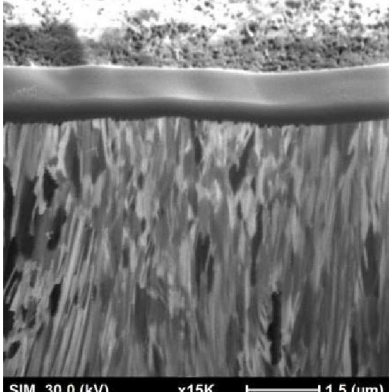
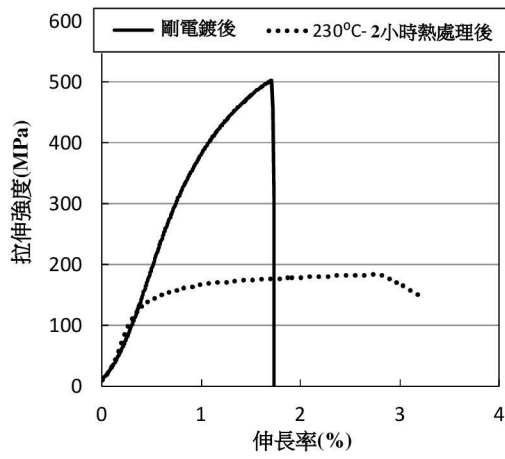
No. 1 鍍銅皮膜	No. 2 銅-銀電鍍皮膜 (錯化劑：硫脲)	No. 3 銅-銀電鍍皮膜 (錯化劑：DL-甲硫胺酸)
		
無規配向	非晶形組織	柱狀組織

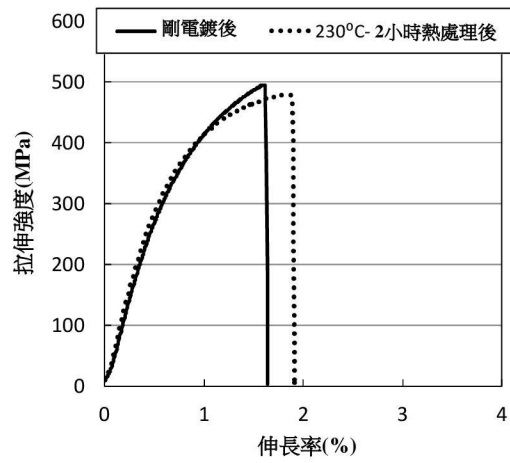
圖 4

(a)



一般鍍銅皮膜

(b)



銅-銀電鍍皮膜(使用 DL-甲硫胺酸)