



# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序及粗體字，請勿任意更動，※記號部分請勿填寫)

※申請案號：92/28683

※申請日期：92.10.16

※IPC 分類：C23C 22/00

## 壹、發明名稱：(中文/英文)

含有具有特定架構之四級胺化合物及有機硫化合物等添加物之銅電解液，以及由該電解液製造之電解銅箔

COPPER ELECTROLYTIC SOLUTION CONTAINING QUATERNARY AMINE COMPOUND WITH SPECIFIC SKELETON AND ORGANO-SULFUR COMPOUND AS ADDITIVES, AND ELECTROLYTIC COPPER FOIL MANUFACTURED USING THE SAME

## 貳、申請人：(共1人)

姓名或名稱：(中文/英文)

日鑛材料股份有限公司/NIKKO MATERIALS CO., LTD.

代表人：(中文/英文) 岡田昌德/OKADA, MASANORI

住居所或營業所地址：(中文/英文)

日本國東京都港區虎之門二丁目10番1號

10-1, Toranomon 2-chome, Minato-ku, Tokyo, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

## 參、發明人：(共2人)

姓名：(中文/英文)

1. 熊谷正志/KUMAGAI, MASASHI

2. 花房幹夫/HANAFUSA, MIKIO

住居所地址：(中文/英文)

1. 日本國茨城縣北茨城市華川町白場187番地4 日鑛材料股份有限公司 磯原工場內

c/o Isohara Plant, Nikko Materials Co., Ltd., 187-4, Usuba, Hanakawa-cho, Kitaibaraki-shi, Ibaraki, Japan

2. 日本國茨城縣日立市白銀町3丁目3番地1號 日鑛材料股份有限公司 GNF 工場內

c/o GNF Plant, Nikko Materials Co., Ltd., 3-1, Shirogane-cho 3-chome, Hitachi-shi, Ibaraki, Japan

國籍：(中文/英文) 日本國/JAPAN

**肆、聲明事項：**

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

◎本案申請前已向下列國家（地區）申請專利 ☒ 主張國際優先權：

【格式請依：受理國家（地區）；申請日；申請案號數 順序註記】

1. 日本國 2002 年 10 月 21 日 特願 2002-305650 （主張優先權）
2. 日本國 2003 年 8 月 20 日 PCT/JP03/10552 （無主張優先權）
- 3.
- 4.
- 5.

☐ 主張國內優先權（專利法第二十五條之一）：

【格式請依：申請日；申請案號數 順序註記】

- 1.
- 2.

☐ 主張專利法第二十六條微生物：

☐ 國內微生物 【格式請依：寄存機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 國外微生物 【格式請依：寄存國名；機構；日期；號碼 順序註記】

☐ 熟習該項技術者易於獲得，不須寄存。

## 玖、發明說明

### [發明所屬之技術領域]

本發明係有關一種使用於製造電解銅箔之銅電解液，尤其係有關一種使用於製造可精密圖案化且在常溫及高溫具有優異之延伸率和抗拉強度之電解銅箔之銅電解液。

### [先前技術]

通常係使用具有磨光表面之旋轉金屬陰極轉筒，以及設置在大約此陰極轉筒之下半部且圍繞在陰極轉筒周邊之不可溶金屬陽極製造電解銅箔。使銅電解液在上述轉筒與陽極之間流動，並且跨過這些部份施加電位，由而使銅電沈積在陰極轉筒上。然而，當電沈積銅達到特定厚度時，自陰極轉筒剝除此沈積銅，由而連續地製造銅箔。

由此所獲得之銅箔通常稱為原箔；接著對此箔施加數種表面處理，再使用於印刷線路板等。

傳統銅箔製造裝置的略圖示於第4圖。於此電解銅箔製造裝置中，陰極轉筒1係設置在收納電解液之電解浴中。此陰極轉筒1係以轉筒部份地浸泡(亦即，浸泡大約轉筒下半部)在電解液中之狀態旋轉。

設置不可溶陽極2，使得此陽極圍繞陰極轉筒1之周邊的下半部。在此陰極轉筒1與陽極2之間具有固定間隙3，且電解液經由此間隙流動。將兩片陽極板設置在第4圖所示之裝置中。

在第4圖所示之此裝置中，自底部供應電解液；建構此設備使得此電解液通過陰極轉筒1與陽極2間之間隙3且自

陽極2之上緣溢流，由而使此電解液循環。藉由在這些構件間插置整流器而可在陰極轉筒1與陽極2之間維持特定電壓。

當陰極轉筒1旋轉時，自電解液電沈積之銅的厚度增加，且當此厚度超過某個厚度時，剝除原箔4並予以連續地捲取。由此所製造之原箔的厚度可藉由調整陰極轉筒1與陽極2間的距離，所供應之電解液的流動速度，或所供應之電量而予以調整。

在藉由該種電解銅箔製造裝置所製造之銅箔中，接觸陰極轉筒的表面為鏡面；然而，反面上的表面為具有突起及凹痕的粗糙表面。在一般電解的情形下，此粗糙表面的突起及凹痕嚴重，由而在蝕刻期間易於發生凹陷，而難以達到精密圖案化。

近來，隨著印刷線路板的密度增加的同時，電路寬度的窄化及多層電路的發展，已導致可精密圖案化之銅箔的需求。為了達到該種精密圖案化，銅箔需具有優異之蝕刻特性。

再者，關於印刷電路板中所使用之銅箔所需的性能值，不僅需要在常溫的延伸率，而且亦需要高溫延伸率特性，以防止因熱應力所造成之龜裂，以及需要印刷電路板之尺寸安定性所需之高抗拉強度。然而，如上所述，粗糙表面的突起及凹痕嚴重之上述型態的銅箔完全不適合於精密圖案化。為了該種理由，已研究粗糙表面的平滑化達至低稜線。

一般所知該種低稜線可藉由添加大量的膠或硫脲至電解液中而予以達成。

然而，該些添加劑導致常溫及高溫的延伸率突然下降的問題，因此當銅箔使用於印刷線路板時造成性能大大地下降。

[發明內容]

本發明之目的係在使用陰極轉筒之電解銅箔的製造中獲得一種在粗糙表面側(光澤表面的反面)上具有小表面粗糙度之低稜線電解銅箔，尤其是獲得一種可精密圖案化，且在常溫及高溫具有優異之延伸率和抗拉強度之電解銅箔。

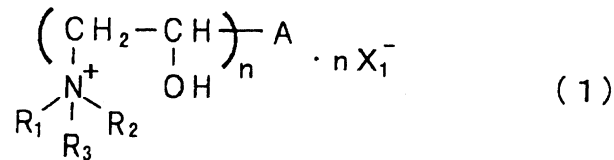
本案發明人發現可精密圖案化，且在常溫及高溫具有優異之延伸率和抗拉強度之電解銅箔可藉由添加最佳用量的添加劑至電解液中而予以達成，此使其可能達到低稜線。

基於此發現，本案發明人發現可精密圖案化且在常溫及高溫具有優異之延伸率和抗拉強度之電解銅箔可藉由在其中使銅電解液在陰極轉筒與陽極之間流動由而使銅電沈積在陰極轉筒上，再自陰極轉筒剝除所電沈積之銅箔而連續地製造銅箔之電解銅箔製造方法中使用含有具有特定架構之四級胺化合物及有機硫化合物之銅電解液進行電解而獲得之。此發現導致本發明。

更明確地說，本發明包括下述構成。

[1]一種銅電解液，係含有作為添加劑之有機硫化合物

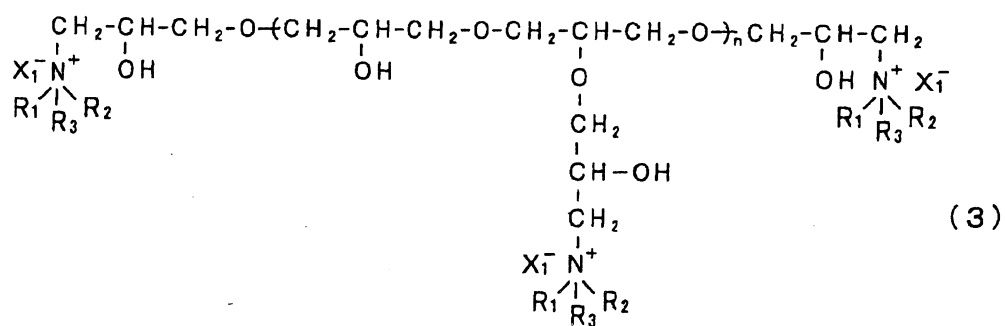
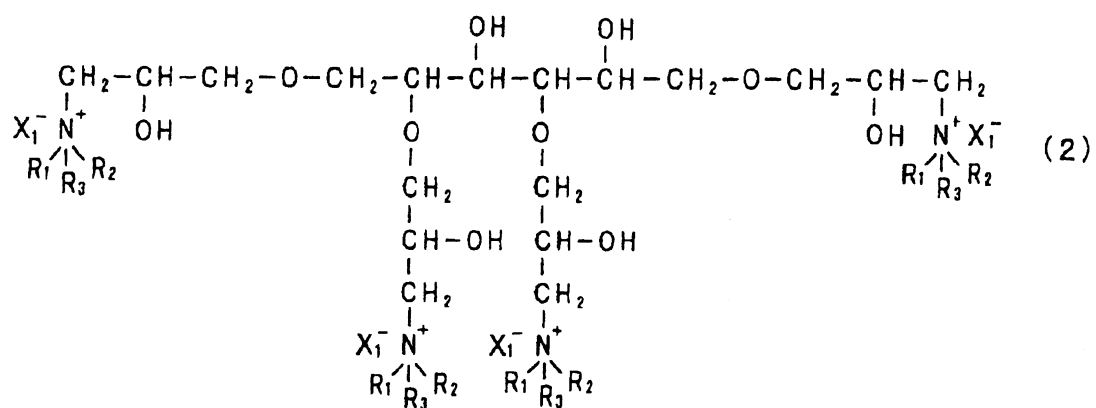
及藉由每分子具有一個或多個環氧基之化合物與胺化合物間之加成反應，接著氮之成季鹼反應所獲得之具有下述通式(1)所示之特定架構之四級胺化合物。



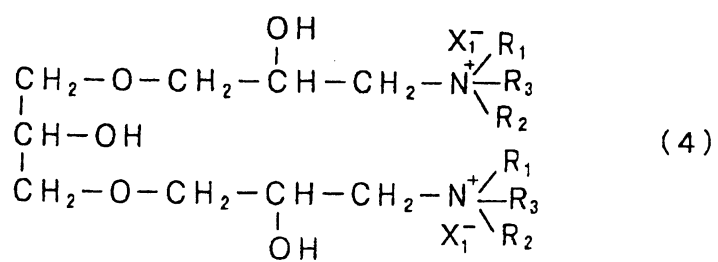
(通式(1)中， $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $\text{R}_3$ 表示苯甲基、烯丙基或烷基，A表示環氧化合物殘基， $\text{X}_1^-$ 表示 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ，以及n表示1或更大之整數)。

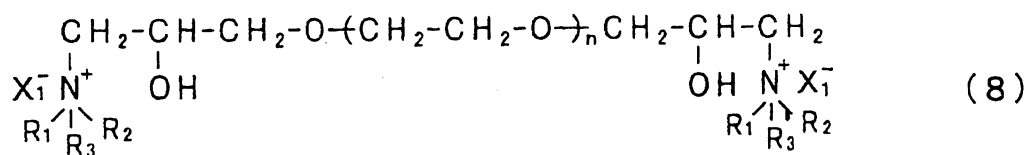
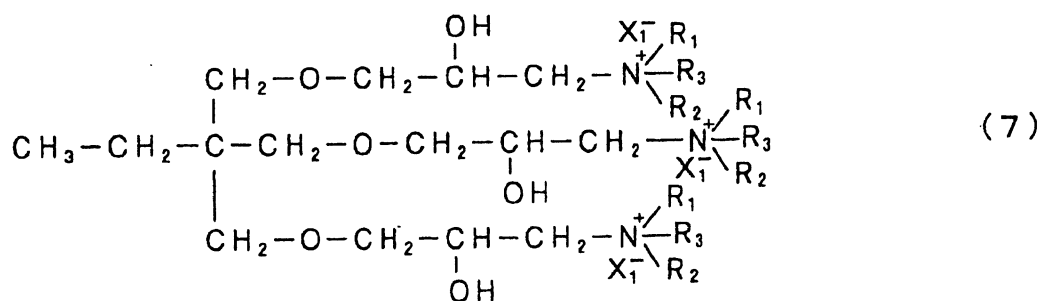
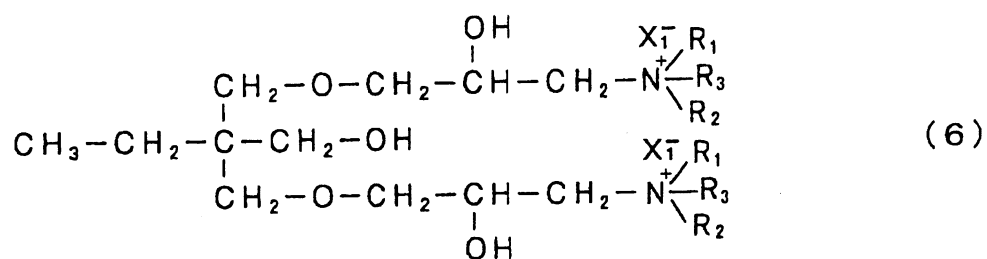
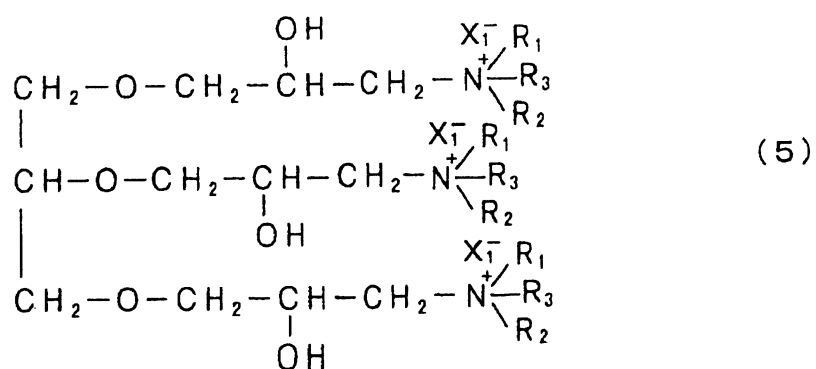
[2]依據上述[1]之銅電解液，其中具有特定架構之四級胺化合物的環氧化合物殘基A具有直鏈醚鍵合。

[3]依據上述[1]或[2]之銅電解液，其中具有特定架構之四級胺化合物為下述通式(2)至(9)所示之化合物之一。

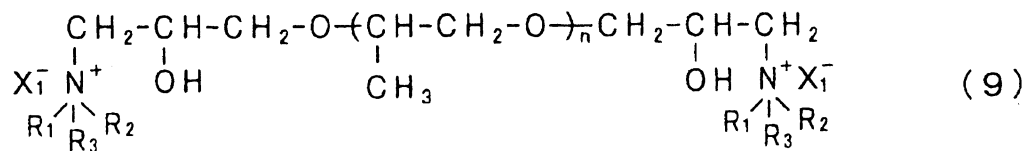


(n: 1至5之整数)





(n : 1 至 22 之 整 數 )



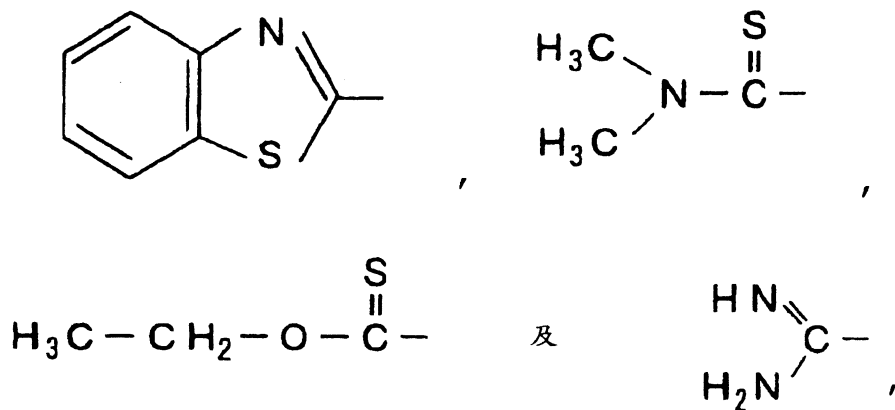
(n: 1至3之整數)

(通式(2)至(9)中， $R_1$ 及 $R_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $R_3$ 表示苯甲基、烯丙基或具有1至5個碳原子之烷基，及 $X_1^-$ 表示 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 或 $CH_3SO_4^-$ )。

[4]依據上述[1]之銅電解液，其中有機硫化合物為通式(10)或(11)所示之化合物。



(通式(10)及(11)中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各表示具有1至8個碳原子之烷撐基， $R^4$ 表示選自由氫，



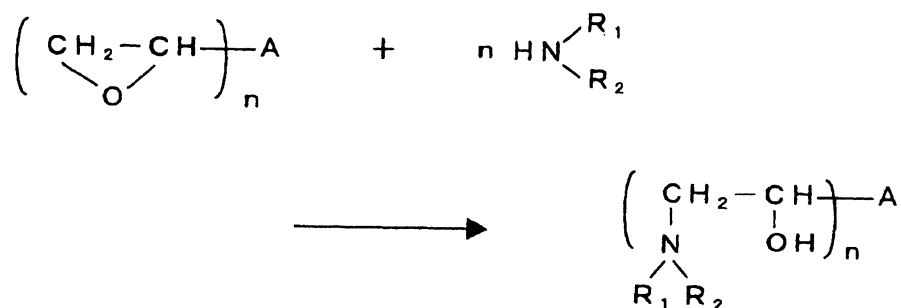
所組成組群之基團，X表示選自由磺酸基、膦酸基、及磺酸-或膦酸-鹼金屬鹽基或銨鹽基所組成組群之基團，Y表示選自由磺酸基、膦酸基，及磺酸-或膦酸-鹼金屬鹽基所組成組群之基團，Z表示氫、鹼金屬，及n為2或3)。

[5]使用依據上述[1]至[4]任一者之銅電解液所製造之電解銅箔。

[6]使用依據上述[5]之電解銅箔所形成之銅包層層合板。

本發明中，重要的是電解液含有有機硫化合物及藉由每分子具有一個或多個環氧基之化合物與胺化合物間之加成反應，接著氮之成季鹼反應所獲得之具有上述定義之通式(1)所示之特定架構之四級胺化合物。若僅添加這些化合物之一種，則無法達成本發明之目的。

具有特定架構之四級胺化合物(1)係藉由以下所示之反應式所示之加成反應合成具有此特定架構之胺化合物，接著氮之成季鹼反應而獲得之。更明確地說，此化合物可藉由混合每分子具有一個或多個環氧基之化合物與胺化合物再使這些化合物於50至150°C反應大約30分鐘至6小時合成具有特定架構之胺化合物，然後藉由添加季鹼化劑再於50至150°C反應大約30分鐘至6小時使氮季鹼化而製得之。



(上式中， $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團，A表示環氧化合物殘基，及n表示1或更大之整數)。

具有特定架構之胺化合物之結構中之 $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 的具體實例包含羥基乙基、羥基異丙基(此兩者為羥基烷基)、2-乙

氧基乙基、2-丙氧基乙基(此兩者為醚基)、苯基、萘基(此兩者為芳香基)、甲苯基、二甲苯基、異丙苯基、1-苯基乙基(皆為芳香基取代之烷基)、烯丙基、1-丙烯基、異丙烯基、1-丁烯基、2-丁烯基、2-甲基烯丙基(皆為不飽和烴基)、甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基及辛基(皆為烷基)。由水溶解度的觀點來看，具有超大碳原子數目之取代基係非所要者；所要的是每取代基之碳原子數目為8或更少者。

可使用於使氮季鹼化之季鹼化劑的實例包含烷基鹵化物、苯甲基氯、二甲基硫酸、烯丙基溴等。通式(1)中之 $R_3$ 及 $X_1^-$ 係由此季鹼化劑決定之。

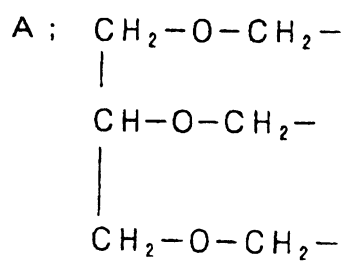
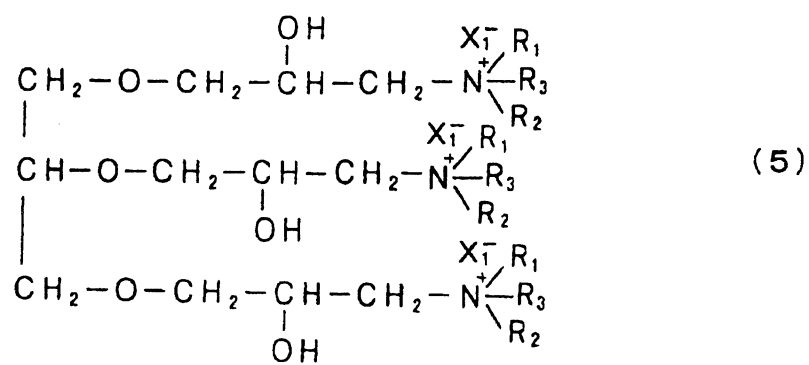
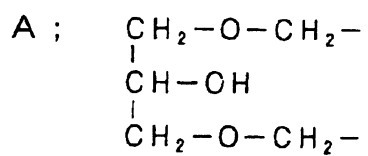
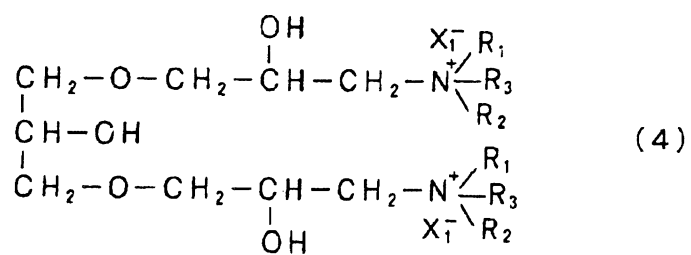
希望具有1至8個碳原子之烷基作為 $R_3$ 中之烷基。又更希望為具有1至5個碳原子之烷基。

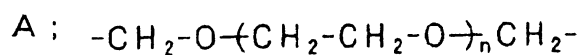
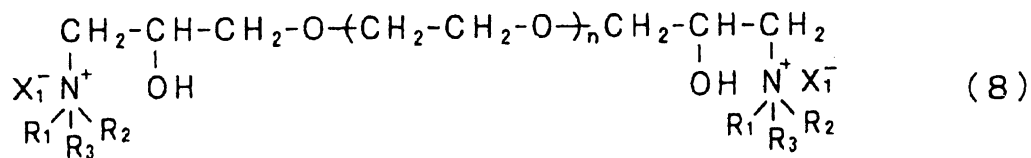
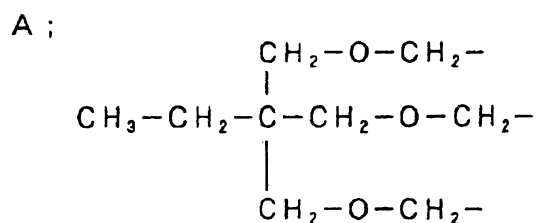
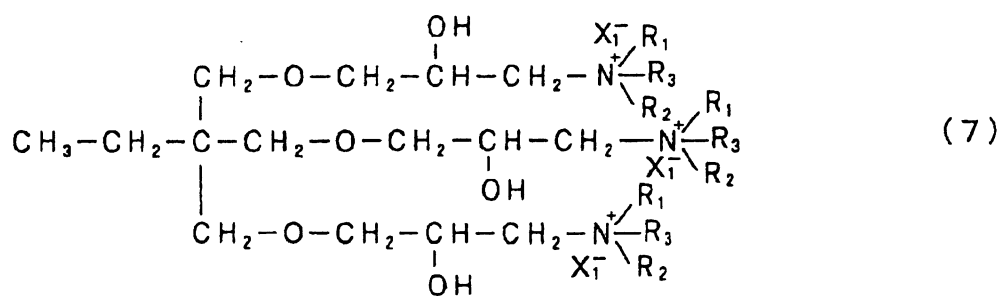
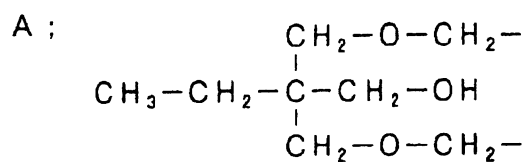
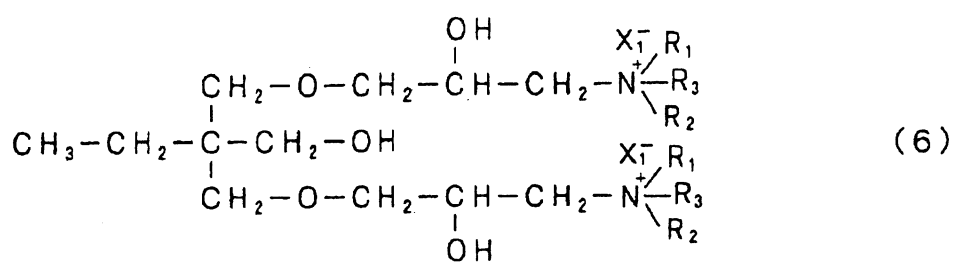
希望環氧化合物殘基A中具有直鏈醚鍵合之化合物作為上述具有特定架構之四級胺化合物；希望下述通式(2)至(9)所示之化合物作為上述環氧化合物殘基A具有直鏈醚鍵合之四級胺化合物。這些化合物可藉由使用多元醇之聚縮水甘油基醚，例如，山梨糖醇聚縮水甘油基醚、聚甘油聚縮水甘油基醚、甘油聚縮水甘油基醚、三羥甲基丙烷聚縮水甘油基醚、乙二醇二縮水甘油基醚、聚乙二醇二縮水甘油基醚、丙二醇二縮水甘油基醚、聚丙二醇二縮水甘油基醚等作為每分子具有一個或多個環氧基之原料化合物而獲得之。再者，下述通式(2)至(9)所示之化合物在所製得之產物係以混合物獲得之，如例如以通式(6)與(7)所示之化

2

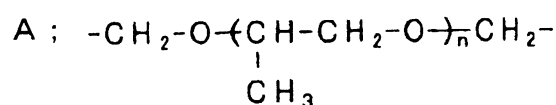
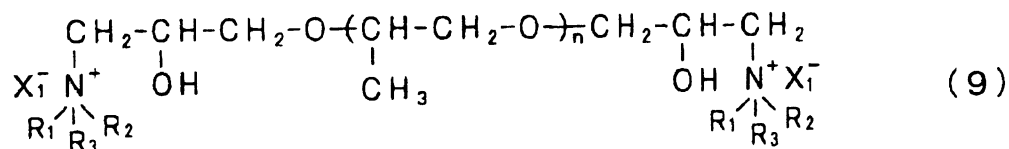


2





(n : 1 至 22 之 整 數)

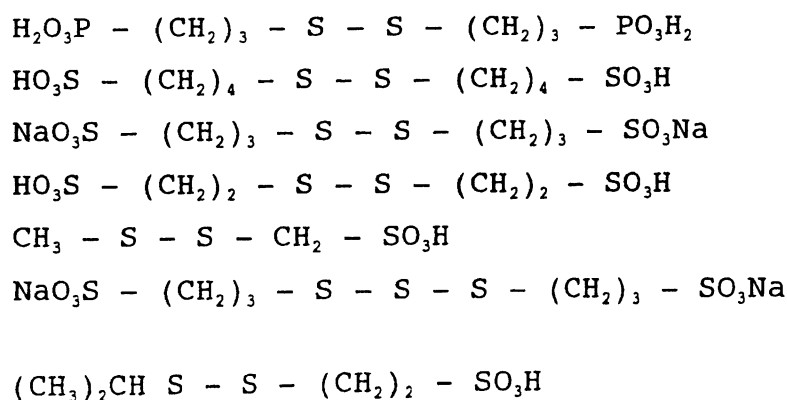


(n : 1至3之整數)

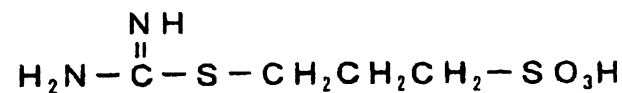
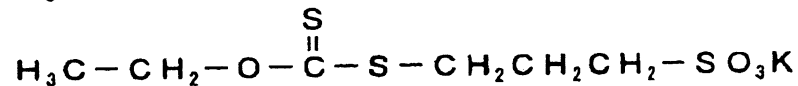
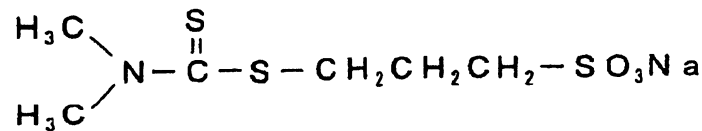
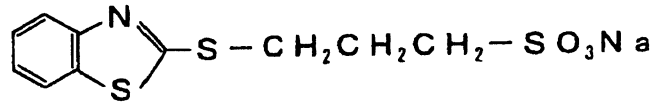
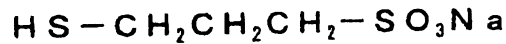
(通式(2)至(9)中， $R_1$ 及 $R_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $R_3$ 表示苯甲基、烯丙基或具有1至5個碳原子之烷基，A表示環氧化合物殘基，及 $X_1^-$ 表示 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )。

再者，希望有機硫化合物為具有上述通式(10)或(11)所示之結構式之化合物。

可引用下述化合物，且希望使用作為上述通式(10)所示之有機硫化合物。



再者，可引用下述化合物，且希望使用作為上述通式(11)所示之化合物。



以重量比率計，電解液中之四級胺化合物與有機硫化合物的比率為1：5至5：1，較佳為1：2至2：1。希望銅電解液中之四級胺化合物的濃度為1至50ppm。

除了上述之有機硫化合物及具有特定架構之四級胺化合物外，公知之添加劑，例如，聚醚化合物如聚乙二醇、聚丙二醇等，以及其他化合物如聚乙二胺、吩噻染料、膠、纖維素等，亦可添加至銅電解液中。

再者，藉由層合本發明之電解銅箔所獲得之銅包層-層合板為在常溫及高溫具有優異之延伸率及抗拉強度之銅包層-層合板。

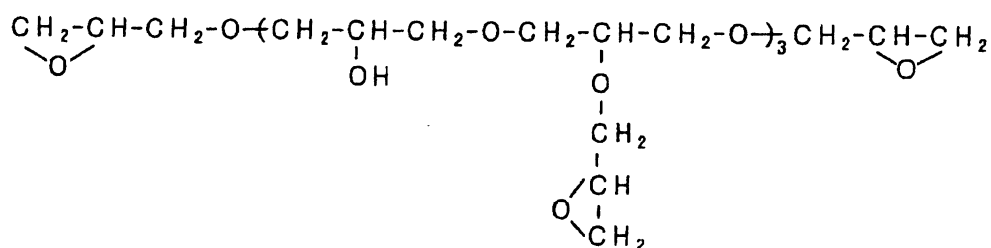
#### [實施方式]

本發明將參照以下實施例予以詳細說明。

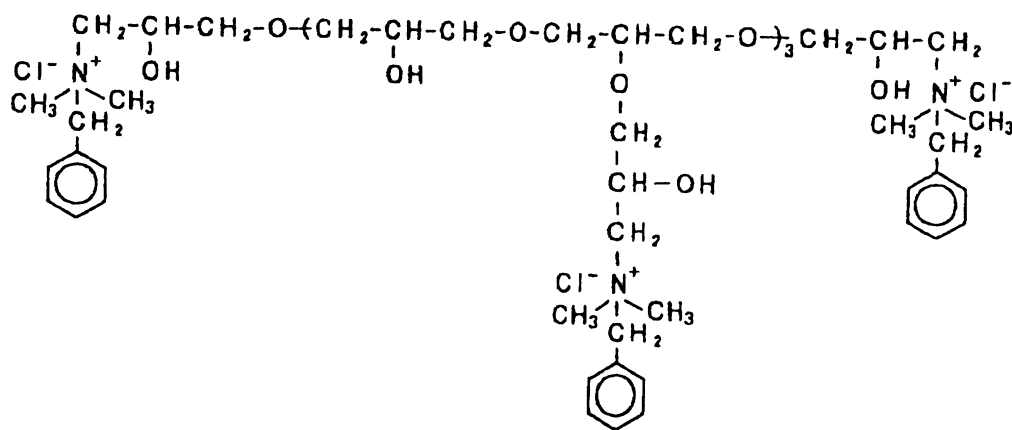
#### 具有特定架構之四級胺化合物的合成例

將10.0g下列化學式所示之環氧化合物(Nagase Kasei工業公司出品之Denacol EX-521)(環氧基：0.0544莫耳)及

61.2g二甲胺(0.544莫耳)之40%水溶液置入三頸燒瓶中，再使用具有乾冰-甲醇作為冷媒之冷凝管使反應於60℃進行3小時。接著，移除冷凝管，吹入氮氣再移除過量之二甲苯。之後，添加6.88g(0.0544莫耳)苯甲基氯，再使反應於100℃進行3小時而達成成季鹼反應。



藉由 FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR 及  $^{13}\text{C}$ -NMR 鑑定由此反應所製得之化合物。由此所獲得之化合物的 FT-IR,  $^1\text{H}$ -NMR 及  $^{13}\text{C}$ -NMR 光譜示於第 1 至 3 圖。所製得之化合物為下述化學式所示之四級胺化合物。



其次，以與製造上述四級胺相同之方式製造四級胺化合物，但胺化合物之合成中所使用之二甲胺改變為二苯胺、雙(2-乙氧基乙基)胺、二乙醇胺、二苯胺或二烯丙胺。

實施例 1 至 12 及比較例 1 至 9

使用第1圖所示之電解銅箔製造裝置製造度為 $35\mu\text{m}$ 之電解銅箔。電解液的組成如下所示，且所添加之添加劑的用量示於表1。

Cu：90g/L

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：80g/L

Cl：60ppm

溫度：55至57℃

添加劑A：雙(3-磺基丙基)二硫二鈉鹽(SPS, Raschig公司出品)

添加劑B：3-巰基-1-丙烷磺酸鈉鹽(MPS, Raschig公司出品)

添加劑C：上述合成例中所獲得之具有特定結構之四級胺化合物

C1：二苯甲胺之苯甲基氯改質產物

C2：雙(2-乙氧基乙基)胺之苯甲基氯改質產物

C3：二乙醇胺之苯甲基氯改質產物

C4：二苯胺之苯甲基氯改質產物

C5：二烯丙胺之苯甲基氯改質產物

C6：二甲胺之苯甲基氯改質產物

依據JIS B0601測量所獲得之各電解銅箔之粗糙表面側(亦即光澤表面的反面)的表面粗糙度Rz( $\mu\text{m}$ )，且依據IPC-TM650測量常溫延伸率(%)、常溫抗拉強度(kgf/mm<sup>2</sup>)、高溫延伸率(%)及高溫抗拉強度(kgf/mm<sup>2</sup>)。結果示於表1。

表 1

|        | 添加劑<br>A<br>(ppm) | 添加劑<br>B<br>(ppm) | 添加劑<br>C<br>(ppm) |     |     |     |     |     | Rz<br>( $\mu\text{m}$ ) | 常溫延伸率<br>(%) | 常溫抗拉<br>強度<br>( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) | 高溫延伸率<br>(%) | 高溫抗拉<br>強度<br>( $\text{kgf}/\text{mm}^2$ ) |
|--------|-------------------|-------------------|-------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-------------------------|--------------|--------------------------------------------|--------------|--------------------------------------------|
|        |                   |                   | C1                | C2  | C3  | C4  | C5  | C6  |                         |              |                                            |              |                                            |
| 實施例 1  | 50                | 0                 | 50                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1.12                    | 8.20         | 33.2                                       | 14.9         | 22.7                                       |
| 實施例 2  | 50                | 0                 | 0                 | 50  | 0   | 0   | 0   | 0   | 1.10                    | 6.72         | 31.5                                       | 17.2         | 22.0                                       |
| 實施例 3  | 50                | 0                 | 0                 | 0   | 50  | 0   | 0   | 0   | 0.95                    | 8.80         | 30.5                                       | 17.9         | 20.0                                       |
| 實施例 4  | 50                | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 50  | 0   | 0   | 1.20                    | 8.80         | 36.5                                       | 12.3         | 20.1                                       |
| 實施例 5  | 50                | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 50  | 0   | 1.12                    | 7.12         | 33.9                                       | 11.9         | 21.0                                       |
| 實施例 6  | 50                | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 50  | 0.99                    | 6.82         | 30.5                                       | 16.5         | 21.5                                       |
| 實施例 7  | 0                 | 50                | 50                | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 1.15                    | 8.30         | 33.1                                       | 15.1         | 19.9                                       |
| 實施例 8  | 0                 | 50                | 0                 | 50  | 0   | 0   | 0   | 0   | 1.13                    | 6.99         | 30.5                                       | 16.3         | 23.4                                       |
| 實施例 9  | 0                 | 50                | 0                 | 0   | 50  | 0   | 0   | 0   | 0.98                    | 9.20         | 35.0                                       | 18.2         | 23.1                                       |
| 實施例 10 | 0                 | 50                | 0                 | 0   | 0   | 50  | 0   | 0   | 1.12                    | 8.81         | 37.2                                       | 13.2         | 23.0                                       |
| 實施例 11 | 0                 | 50                | 0                 | 0   | 0   | 0   | 50  | 0   | 1.23                    | 7.30         | 36.0                                       | 12.5         | 21.3                                       |
| 實施例 12 | 0                 | 50                | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 50  | 0.94                    | 6.90         | 32.1                                       | 16.9         | 21.0                                       |
| 比較例 1  | 0                 | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 5.8                     | 8.90         | 37.9                                       | 12.6         | 20.7                                       |
| 比較例 2  | 100               | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 5.5                     | 0.2          | 10.3                                       | 1.0          | 15.3                                       |
| 比較例 3  | 0                 | 100               | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 6.1                     | 0.2          | 11.2                                       | 1.2          | 14.9                                       |
| 比較例 4  | 0                 | 0                 | 100               | 0   | 0   | 0   | 0   | 0   | 5.2                     | 0.3          | 11.2                                       | 1.0          | 15.3                                       |
| 比較例 5  | 0                 | 0                 | 0                 | 100 | 0   | 0   | 0   | 0   | 5.9                     | 0.1          | 11.3                                       | 1.2          | 16.1                                       |
| 比較例 6  | 0                 | 0                 | 0                 | 0   | 100 | 0   | 0   | 0   | 5.2                     | 0.2          | 12.4                                       | 1.5          | 15.1                                       |
| 比較例 7  | 0                 | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 100 | 0   | 0   | 5.9                     | 0.2          | 12.2                                       | 1.0          | 14.1                                       |
| 比較例 8  | 0                 | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 100 | 0   | 5.3                     | 0.1          | 12.5                                       | 1.3          | 16.2                                       |
| 比較例 9  | 0                 | 0                 | 0                 | 0   | 0   | 0   | 0   | 100 | 5.7                     | 0.1          | 13.2                                       | 1.0          | 13.3                                       |

如上表1所示，在實施例1至12中，其中添加本發明之添加劑(有機硫化合物及具有特定結構之四級胺化合物)，表面粗糙度Rz為0.94至1.23  $\mu\text{m}$ ，常溫延伸率為6.72至9.20%，常溫抗拉強度為30.5至37.2 kgf/mm<sup>2</sup>，高溫延伸率為11.9至18.2%，及高溫抗拉強度為19.9至23.4 kgf/mm<sup>2</sup>。因此，儘管達到顯著低稜線的事實，與那些沒有添加添加劑之比較例1者相較下，常溫延伸率、常溫抗拉強度、高溫延伸率及高溫抗拉強度皆顯示優異的特性。另一方面，沒有添加添加劑之比較例1，及僅添加一種添加劑之比較例2至9，皆無法達成低稜線。再者，在僅添加一種添加劑的情形下，在常溫延伸率、常溫抗拉強度、高溫延伸率及高溫抗拉強度上亦得到不良結果。

#### 產業利用性

如上所述，添加有機硫化合物及具有特定結構之四級胺化合物之本發明之銅電解液，在使用此溶液所獲得之電解銅箔之粗糙表面上，可極有效地達成低稜線。再者，不僅可有效地維持在常溫的延伸率而且亦可有效地維持高溫延伸率特性，並且同樣地可獲得高抗拉強度。合併使用上述添加劑對本發明而言係絕對必要的而沒有使用這些添加劑則無法達成上述之優異性質。

#### [圖式簡單說明]

第1圖係顯示具有特定結構之四級胺化合物之合成例所獲得之化合物的FT-IR光譜。

第2圖係顯示具有特定結構之四級胺化合物之合成例

所獲得之化合物的 $^1\text{H}$ -NMR光譜。

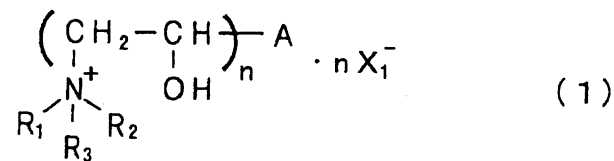
第3圖係顯示具有特定結構之四級胺化合物之合成例所獲得之化合物的 $^{13}\text{C}$ -NMR光譜。

第4圖為顯示電解銅箔製造裝置之一實例的圖式。

|   |      |   |    |
|---|------|---|----|
| 1 | 陰極轉筒 | 2 | 陽極 |
| 3 | 間隙   | 4 | 原箔 |

### 伍、中文發明摘要：

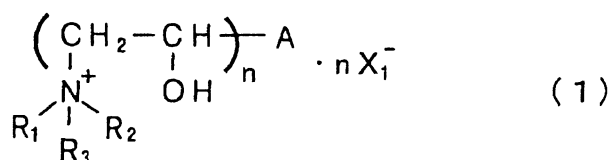
本發明之目的係在使用陰極轉筒之電解銅箔的製造中獲得一種在粗糙表面側(光澤表面的反面)上具有小表面粗糙度之低稜線(low profile)電解銅箔，尤其是獲得一種可精密圖案化，且在常溫及高溫具有優異之延伸率和抗拉強度之電解銅箔。再者，本發明之目的係獲得一種為此目的之銅電解液。此銅電解液含有有機硫化合物及藉由每分子具有一個或多個環氧基之化合物與胺化合物間之加成反應，接著氮之成季鹼反應(quaternization)所獲得之具有下述通式(1)所示之特定架構之四級胺化合物作為添加劑。



(通式(1)中， $\text{R}_1$  及  $\text{R}_2$  各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $\text{R}_3$  表示苯甲基、烯丙基或烷基，A 表示環氧化合物殘基， $\text{X}_1^-$  表示  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ，以及 n 表示 1 或更大之整數)。

## 陸、英文發明摘要：

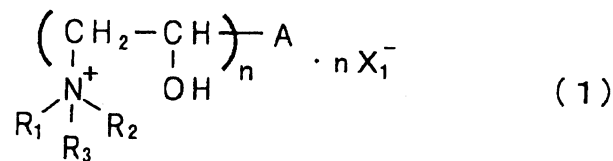
It is an object of the present invention to obtain a low-profile electrolytic copper foil with a small surface roughness on the side of the rough surface (the opposite side from the lustrous surface) in the manufacture of an electrolytic copper foil using a cathode drum, and more particularly to obtain an electrolytic copper foil which allows fine patterning, and which is superior in terms of elongation and tensile strength at ordinary temperatures and high temperatures. Furthermore, it is an object of the present invention to obtain a copper electrolytic solution for this purpose. This copper electrolytic solution contains as additives an organo-sulfur compound and a quaternary amine compound with a specific skeleton expressed by the following general formula (1) which is obtained by an addition reaction between a compound which has one or more epoxy groups per molecule and an amine compound, followed by a quaternization of the nitrogen.



(In general formula (1),  $\text{R}_1$  and  $\text{R}_2$  each indicate a group selected from the group consisting of a hydroxyalkyl group, an ether group, an aromatic group, an aromatic-substituted alkyl group, an unsaturated hydrocarbon group and an alkyl group,  $\text{R}_3$  indicates a benzyl group, an allyl group or an alkyl group, A indicates an epoxy compound residue,  $\text{X}_1^-$  indicates  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  or  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ , and n indicates an integer of 1 or greater.)

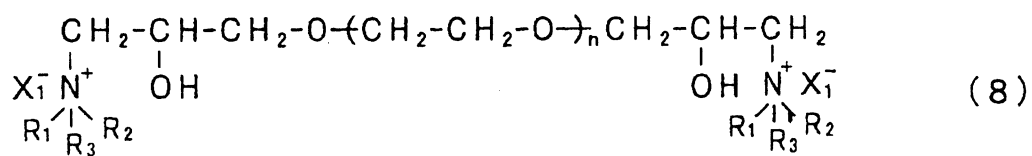
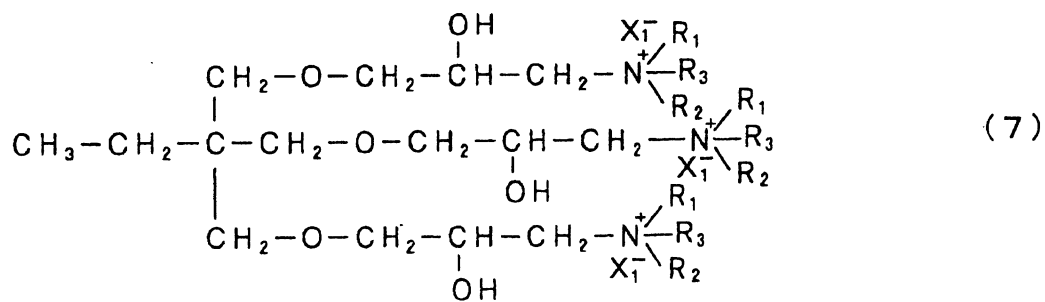
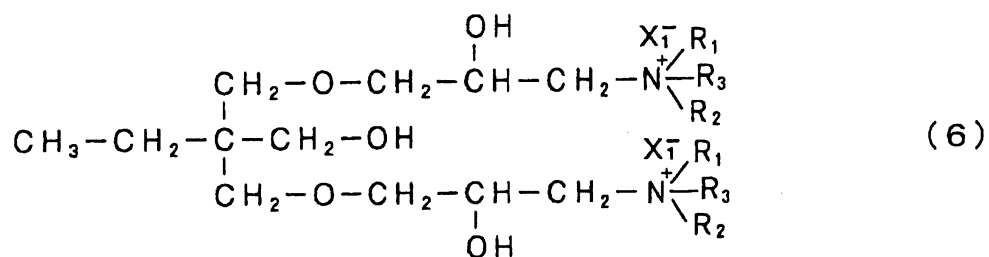
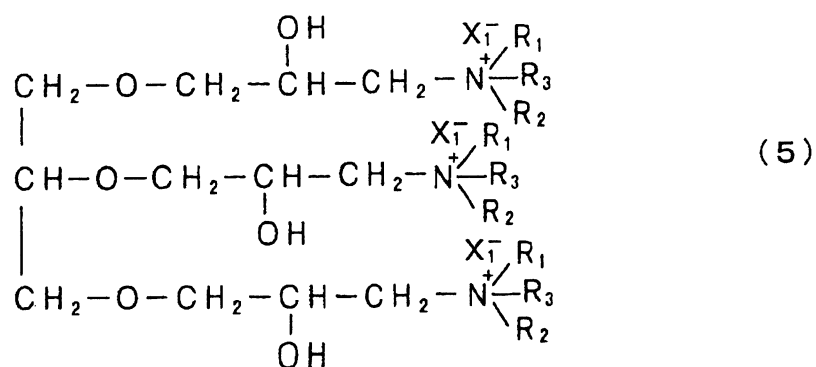
### 拾、申請專利範圍：

1. 一種銅電解液，係含有作為添加劑之有機硫化合物及藉由每分子具有一個或多個環氧基之化合物與胺化合物之加成反應，接著氮之成季鹼反應所獲得之具有下述通式(1)所示之特定架構之四級胺化合物

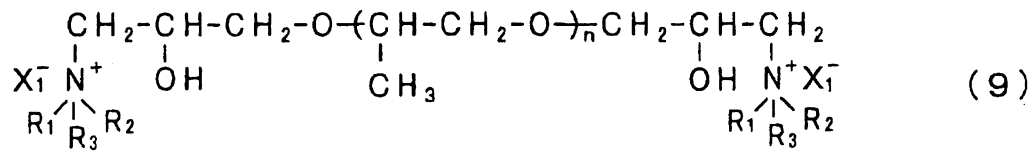


- (通式(1)中， $\text{R}_1$ 及 $\text{R}_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $\text{R}_3$ 表示苯甲基、烯丙基或烷基，A表示環氧化合物殘基， $\text{X}_1^-$ 表示 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ ，以及n表示1或更大之整數)。
2. 如申請專利範圍第1項之銅電解液，其中具有特定架構之四級胺化合物的環氧化合物殘基A具有直鏈醚鍵合。
  3. 如申請專利範圍第1項之銅電解液，其中具有特定架構之四級胺化合物係為下述通式(2)至(9)所示之化合物之一，

$$\begin{array}{c} \text{X}_1^- \quad \text{N}^+ \\ | \quad / \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \quad \text{R}_2 \end{array} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{O}}{\overset{\text{OH}}{\text{CH}}} - \underset{\text{O}}{\overset{\text{OH}}{\text{CH}}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\text{OH}}{\text{CH}} - \underset{\text{N}^+}{\overset{\text{OH}}{\text{CH}}} - \text{X}_1^- \quad (2)$$
  
 $\begin{array}{ccc} & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & | & | \\ & \text{CH-OH} & \text{CH-OH} \\ & | & | \\ & \text{CH}_2 & \text{CH}_2 \\ & | & | \\ \text{X}_1^- \text{N}^+ & & \text{X}_1^- \text{N}^+ \\ | \quad / \backslash & & | \quad / \backslash \\ \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \quad \text{R}_2 & & \text{R}_1 \quad \text{R}_3 \quad \text{R}_2 \end{array}$



(n : 1 至 22 之 整 數)

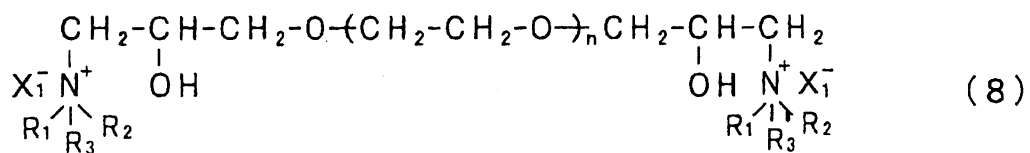
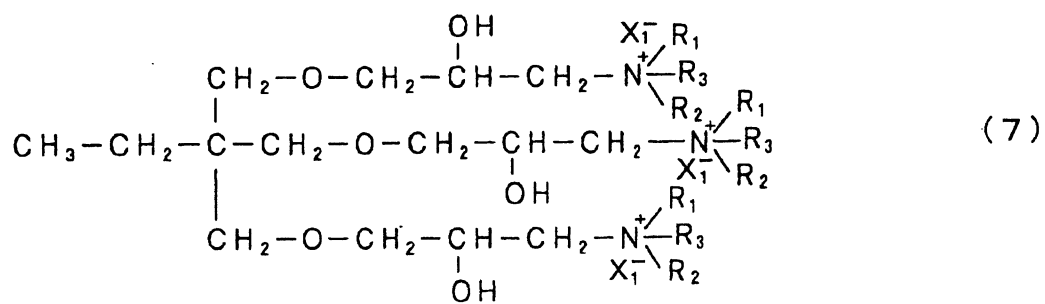
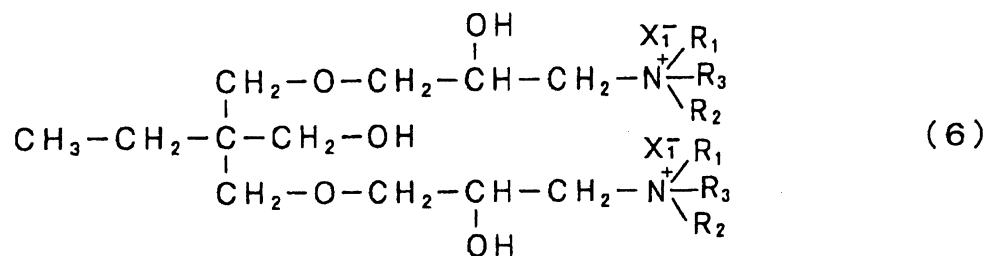
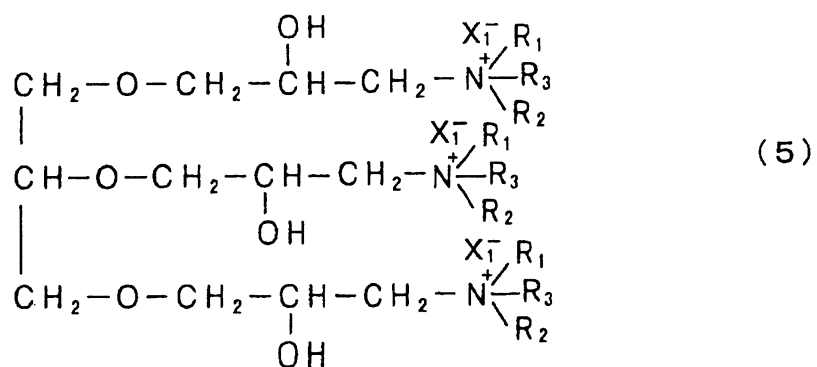


(n: 1 至 3 之整數)

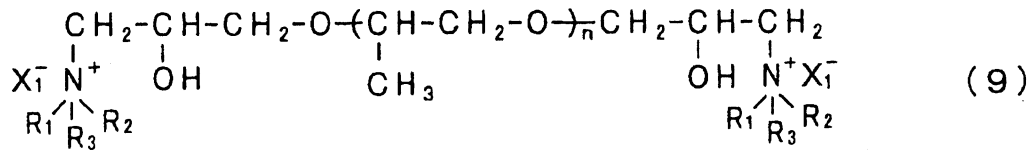
(通式(2)至(9)中， $R_1$  及  $R_2$  各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $R_3$  表示苯甲基、烯丙基或具有 1 至 5 個碳原子之烷基，及  $X_1^-$  表示  $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$  或  $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )。

4. 如申請專利範圍第 2 項之銅電解液，其中具有特定架構之四級胺化合物係為下述通式(2)至(9)所示之化合物之一，

$$\begin{array}{c}
 \text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}_2 \\
 \begin{array}{c} \text{X}_1^- \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}_1 \text{R}_3 \text{R}_2 \end{array} \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \text{OH} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{OH} \text{N}^+ \text{X}_1^- \\ | \\ \text{R}_1 \text{R}_3 \text{R}_2 \end{array} \quad (2) \\
 \quad \quad \quad \text{O} \quad \quad \quad \text{O} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CH}-\text{OH} \quad \quad \quad \text{CH}-\text{OH} \\
 \quad \quad \quad | \quad \quad \quad | \\
 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \quad \quad \quad \text{CH}_2 \\
 \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{X}_1^- \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}_1 \text{R}_3 \text{R}_2 \end{array} \quad \quad \quad \begin{array}{c} \text{X}_1^- \text{N}^+ \\ | \\ \text{R}_1 \text{R}_3 \text{R}_2 \end{array}
 \end{array}$$



(n : 1 至 22 之整數)



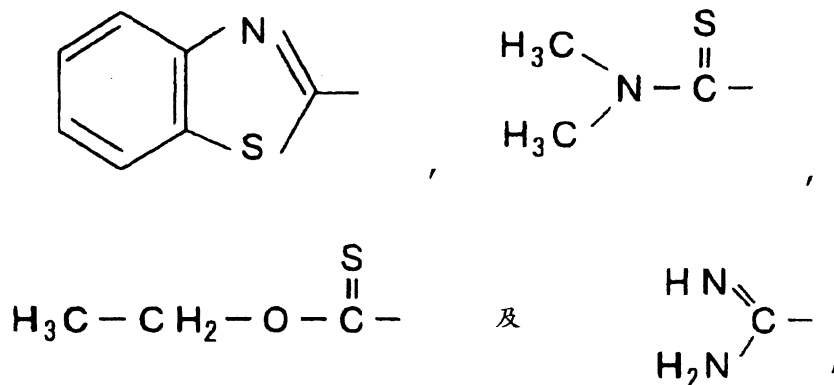
(n: 1 至 3 之整數)

(通式(2)至(9)中， $R_1$ 及 $R_2$ 各表示選自由羥基烷基、醚基、芳香基、芳香基取代之烷基、不飽和烴基及烷基所組成組群之基團， $R_3$ 表示苯甲基、烯丙基或具有1至5個碳原子之烷基，及 $X_1^-$ 表示 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 或 $\text{CH}_3\text{SO}_4^-$ )。

5. 如申請專利範圍第1項之銅電解液，其特徵在於有機硫化合物係為下述通式(10)或(11)所示之化合物



(通式(10)及(11)中， $R^1$ 、 $R^2$ 及 $R^3$ 各表示具有1至8個碳原子之烷撐基， $R^4$ 表示選自由氫，

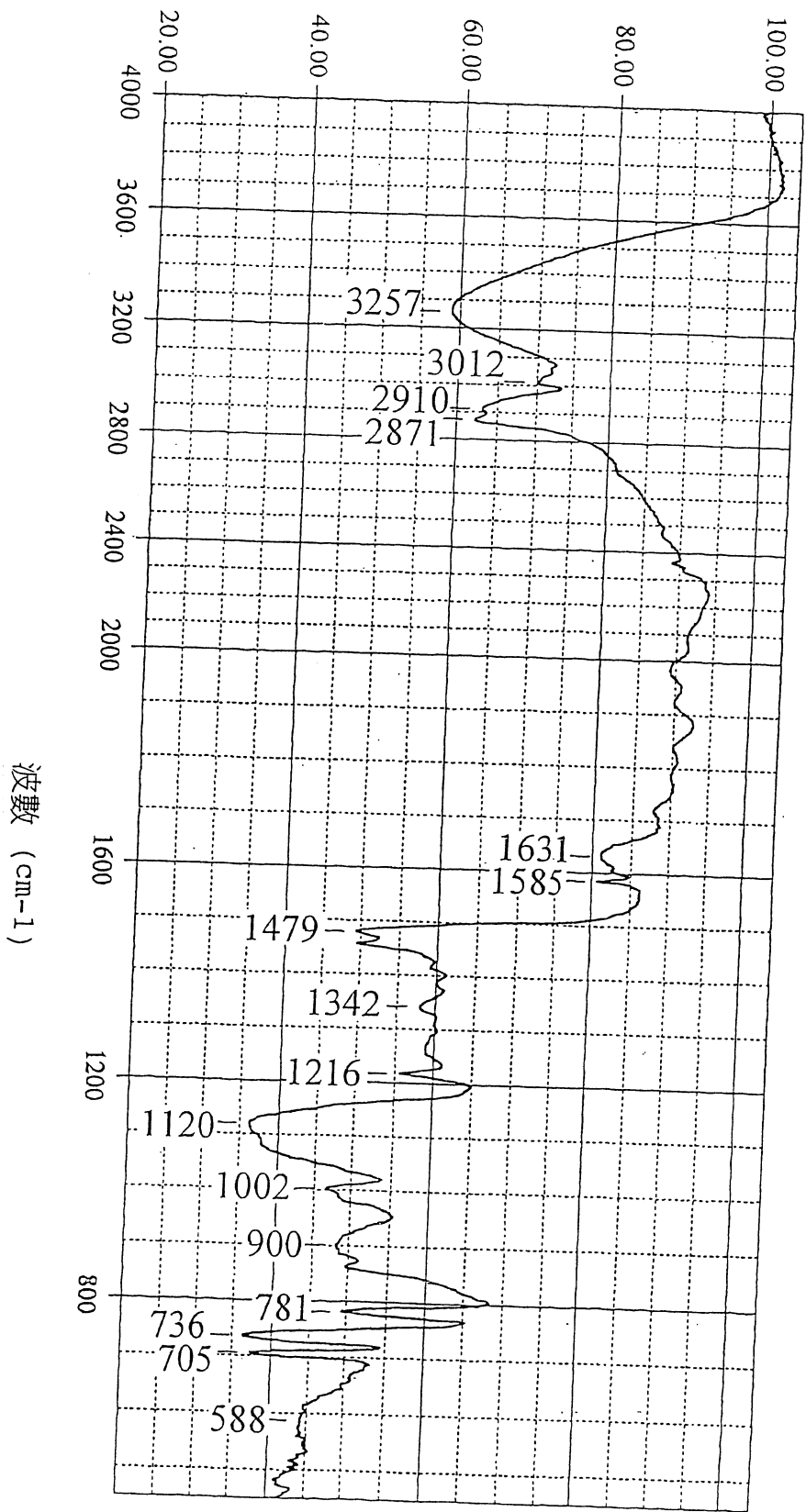


所組成組群之基團，X表示選自由磺酸基、膦酸基，及磺酸或膦酸-鹼金屬鹽基或銨鹽基所組成組群之基團，Y表示選自由磺酸基、膦酸基，及磺酸或膦酸-鹼金屬鹽基所組成組群之基團，Z表示氫、鹼金屬，及n為2或

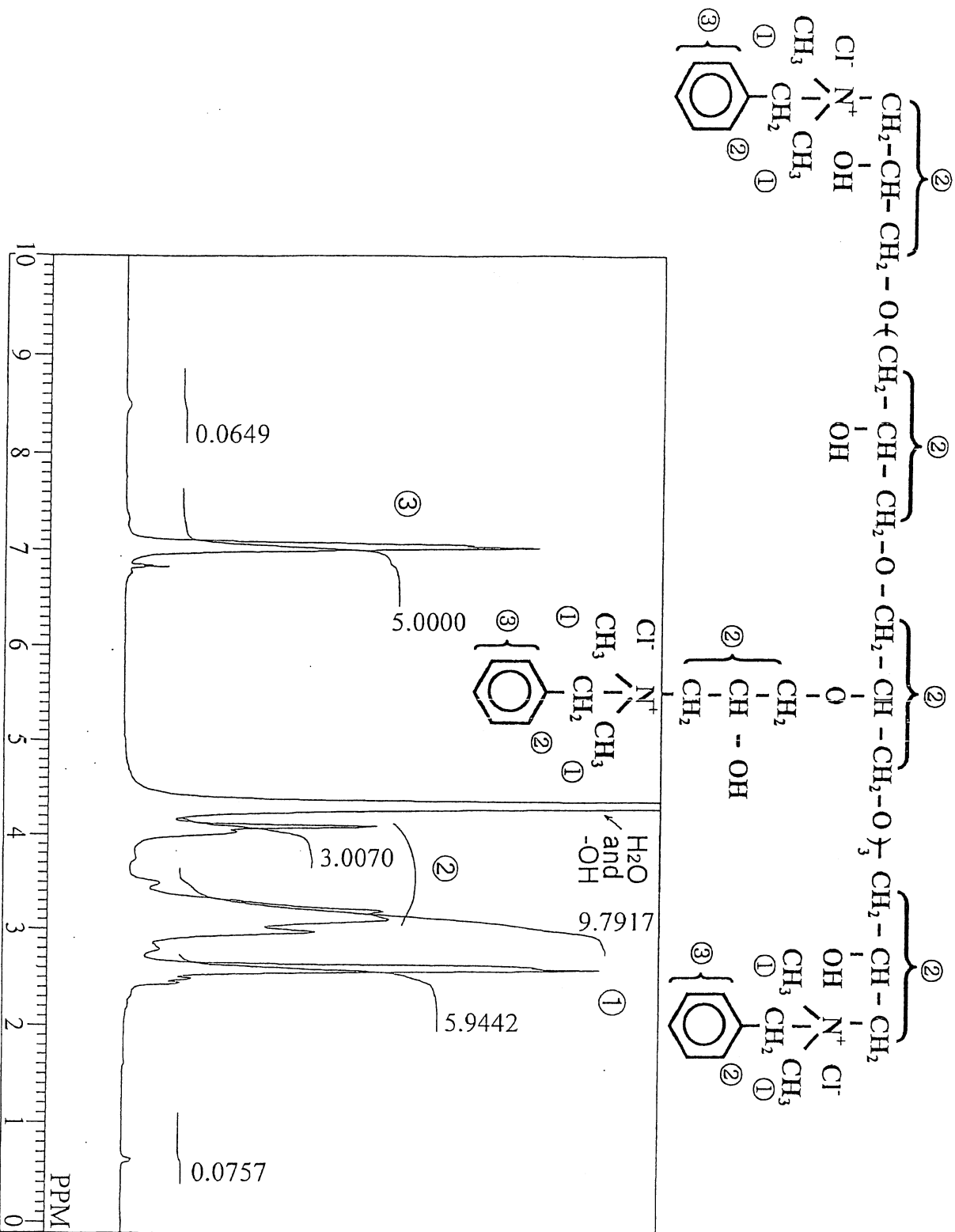
3)。

6. 一種電解銅箔，係使用如申請專利範圍第 1 至 5 項中任一項之銅電解液所製造者。
7. 一種銅包層-層合板，係使用如申請專利範圍第 6 項之電解銅箔所形成者。

穿透率 (%)



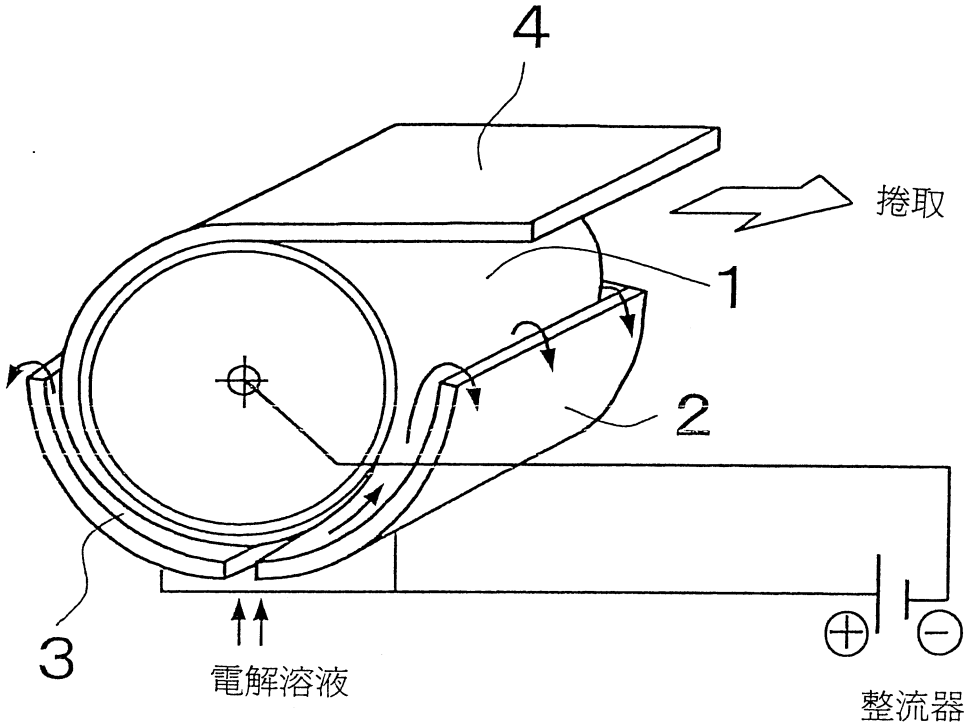
第1圖



第2圖



第 3 圖



第 4 圖

## 柒、指定代表圖：本案無代表圖

(一)本案指定代表圖為：第 ( ) 圖。

(二)本代表圖之元件代表符號簡單說明：

捌、本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式：

