



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公開本

(11)公開編號：TW 201831732 A

(43)公開日：中華民國 107 (2018) 年 09 月 01 日

(21)申請案號：106106453

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 02 月 24 日

(51)Int. Cl.：

C25D1/04 (2006.01)

H05K1/09 (2006.01)

(71)申請人：南亞塑膠工業股份有限公司 (中華民國) NAN YA PLASTICS CORPORATION
(TW)

臺北市敦化北路 201 號

(72)發明人：鄒明仁 TZOU, MING JEN (TW)；黃金城 HUANG, CHIN CHENG (TW)；林士晴
LIN, SHIH CHING (TW)

(74)代理人：賴正健；陳家輝

申請實體審查：有 申請專利範圍項數：19 項 圖式數：11 共 31 頁

(54)名稱

電解液、電解銅箔及其製造方法

ELECTROLYTE SOLUTION, ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND MANUFACTURING METHOD
THEREOF

(57)摘要

本發明公開一種電解液、電解銅箔及其製造方法。電解液用以製造電解銅箔，且電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度不超過 1.5ppm 的氯離子。在電解前述電解液後所製造的電解銅箔在接觸電解液的一側的表面具有不超過 2 μ m 的十點平均粗糙度，且電解銅箔具有通過熱處理而產生的一伸長率差值，而伸長率差值與電解銅箔的一初始晶粒尺寸成負相關。

An electrolyte solution, an electrolytic copper foil manufacturing method using the same, and an electrolytic copper foil manufactured therefrom are provided. The electrolyte solution includes copper ions, sulfuric acid, and chloride ions, in which the copper ion concentration ranges from 50 to 90 g/L, the sulfate acid concentration ranges from 50 to 120g/L, and the chloride ion concentration is equal to or less than 1.5 ppm. During the electrolytic copper foil manufacturing method, a current flows through the electrolyte solution to obtain the electrolytic copper foil having relatively lower roughness, which is not more than 2 μ m. Additionally, a difference between the elongations of the electrolytic copper foil before and after a thermal treatment is negative correlation with an initial grain size of the electrolytic copper foil.

指定代表圖：

符號簡單說明：
S100~S400 . . . 流
程步驟

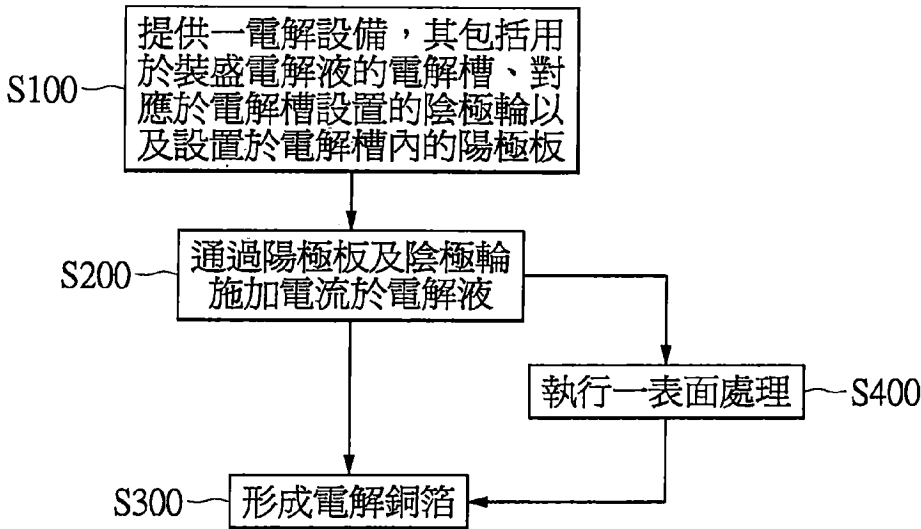


圖1

發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

【發明名稱】

電解液、電解銅箔及其製造方法 / ELECTROLYTE SOLUTION, ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【技術領域】

本發明涉及一種電解液、電解銅箔及其製造方法，特別是涉及一種用來製造具有低粗糙度電解銅箔的電解液、使用電解液所製造出來的電解銅箔及其製造方法。

【先前技術】

近年來，由於印刷配線板的安裝密度不斷提高以及小型化，使得縮小設備內部的體積成為課題。為了能夠因應導線高密度化的精細電路，需要使用低粗度的銅箔。

於專利文獻 1 (日本專利特開 2005-154815 公報) 中，提供一種電解銅箔製造用銅電解液及使用銅電解液的電解銅箔的製造方法，實質上不會受蛋白質等的分子量及濃度的管理引起的離析箔的收率變化下，而可得到離析箔粗糙面的山(突點)形狀及大小整齊、低粗糙度的銅箔，其揭示有「電解銅箔製造用銅電解液的特徵是含在該銅電解液中的蛋白質的數均分子量(Mn)是 1000~2300，且濃度是 2ppm~4.5ppm。銅電解液中的銅離子(Cu^{2+})濃度是 60g/L~100g/L。銅電解液的游離 SO_4^{2-} 濃度是 60g/L~250g/L。銅電解液的氯離子(Cl^-)濃度是 0.5ppm~2.0ppm。」。

然而，於專利文獻 1 之銅電解液，包含有蛋白質、銅離子、游離的硫酸根離子及氯離子，且蛋白質的數均分子量(Mn)須控制在 1000~2300，因此在製程管理上較為複雜。

此外，傳統的製程中，要產生具有低粗度的電解銅箔，須在

銅電解液中添加膠液(如:SPS、三級胺化合物等)、蛋白質及高分子多醣類(如:HEC 等)的添加劑，來使電解銅箔的十點平均粗糙度(Rz)降低至 $2.0\mu\text{m}$ 。

由於添加劑的濃度難以檢測，因此以上述製程方式來製備具有低粗糙度電解銅箔會造成製程管理上的困難。且在製造過程中，添加劑的累積需要靠大量的活性碳過濾去除，進而增加管理上的困難度、環保方面的疑慮以及成本方面的考量。然而，若不在銅電解液中使用添加劑，所製備的電解銅箔的粗糙度會大幅增加。

【發明內容】

本發明所要解決的技術問題在於，針對現有技術的不足提供一種電解液、電解銅箔及其製造方法。

本發明所採用的其中一技術方案是，提供一種電解液，其用以製造電解銅箔，電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度小於 1.5ppm 的氯離子。

本發明所採用的另外一技術方案是，提供一種電解銅箔的製造方法，其包括：提供電解設備，其包括用於裝盛電解液的電解槽、對應於電解槽設置的陰極輪以及設置於電解槽內的陽極板，其中電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度小於 1.5ppm 的氯離子；通過所述陽極板及所述陰極輪施加電流於所述電解液；以及形成電解銅箔，其中，電解銅箔包括一生箔層及一位於生箔層的其中一側的粗糙結構，粗糙結構為多個形成於生箔層表面的多個顆粒狀突起，電解銅箔具有通過熱處理而產生的一伸長率差值，且伸長率差值與所述生箔層的初始晶粒尺寸呈負相關。

本發明所採用的另外再一技術方案是，提供一種電解銅箔，其包括生箔層及位於生箔層的其中一側的粗糙結構，粗糙結構為多個形成於生箔層表面的多個顆粒狀突起，電解銅箔具有通過熱

處理而產生的一伸長率差值，且伸長率差值與所述生箔層的初始晶粒尺寸呈負相關。

本發明的有益效果在於，通過將電解液中的氯離子濃度降低至 1.5ppm 以下，在製作本發明實施例所提供的電解銅箔時，可將電解液中的添加劑用量減少至 1ppm 以下，甚至可完全不使用任何有機或無機的添加劑的情況下，仍可製造出具有低粗糙度及具有特殊機械性質的電解銅箔。

為使能更進一步瞭解本發明的特徵及技術內容，請參閱以下有關本發明的詳細說明與附圖，然而所提供的附圖僅提供參考與說明用，並非用來對本發明加以限制。

【圖式簡單說明】

圖 1 為本發明實施例的電解銅箔的製造方法的流程圖。

圖 2 為本發明實施例的電解設備的示意圖。

圖 3A 為本發明實施例的電解銅箔的局部放大圖。

圖 3B 為本發明另一實施例的電解銅箔的局部放大圖。

圖 4 為本發明實施例的電解銅箔在熱處理之前與之後的伸長率差值和晶粒尺寸的關係圖。

圖 5A 顯示實施例 1 的電解銅箔在熱處理前的 X 射線(X-ray)繞射光譜。

圖 5B 顯示實施例 3 的電解銅箔在熱處理前的 X 射線(X-ray)繞射光譜。

圖 6A 顯示實施例 1 的電解銅箔在熱處理後的 X 射線(X-ray)繞射光譜。

圖 6B 顯示實施例 3 的電解銅箔在熱處理後的 X 射線(X-ray)繞射光譜。

圖 7 顯示實施例 5 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。

圖 8 顯示對照例 2 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照

片。

圖 9 顯示實施例 3 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。

圖 10 顯示對照例 4 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。

圖 11 顯示本發明實施例的電氣組件的剖面示意圖。

【實施方式】

以下是通過特定的具體實施例來說明本發明所公開有關“電解液、電解銅箔及其製造方法”的實施方式。本發明實施例所提供的電解液中添加劑的濃度可以降低至 1ppm 以下，以降低製程管理上的困難度。電解銅箔的製造方法可獲得具有低粗糙度的電解銅箔。另外，以前述方法所製造的電解銅箔具有特殊機械性質，而可用於電池的集電器以及用於印刷電路板(printed circuit board, PCB)或軟性印刷電路板(FPC)。

請參照圖 1，顯示本發明實施例的電解銅箔的製造方法的流程圖。如圖 1 所示，在步驟 S100 中，提供一電解設備，其包括用於裝盛電解液的電解槽、對應於電解槽設置的陰極輪以及設置於電解槽內的陽極板。請配合參考圖 2，顯示本發明實施例的電解設備的示意圖。如圖 1 所示，電解設備 1 至少包括一電解槽 10、一陽極板 11、一陰極輪 12 以及一輥輪 13。

電解槽 10 用以裝盛電解液 L1。陽極板 11 設置在電解槽 10 內，並電性連接至一電源供應裝置 2 的正極輸出端。陽極板 11 是由鈹元素或其氧化物披覆於鈦板而形成。陰極輪 12 則對應於電解槽 10 設置，並位於陽極板 11 上方。另外，陰極輪 12 是電性連接至電源供應裝置 2 的負極輸出端。在本發明實施例中，陰極輪 12 為鈦製輥筒。

另外，在本實施例中，電解設備 1 還包括一和電解槽 10 流體連通的導流管 14。前述的電解液 L1 是通過導流管 14 注入電解槽

10 內，淹沒陽極板 11，並使部分陰極輪 12 浸泡在電解液 L1 中。

在本發明實施例中，電解液 L1 中可包含銅離子(Cu^{2+})、硫酸以及氯離子(Cl^-)，其中銅離子濃度是 50 至 90g/L，硫酸濃度是 50 至 120g/L，且氯離子濃度不超過 1.5ppm。

須說明的是，若硫酸濃度過低，容易造成粒銅而影響後續加工性，若硫酸濃度高於 120 g/L，則銅箔表面粗糙度會變高。因此，在一較佳實施例中，硫酸濃度是介於 90 至 120g/L。

需特別說明的是，在本發明實施例中，電解液 L1 具有低濃度添加劑甚至是完全不包含添加劑。在一實施例中，電解液 L1 中的添加劑濃度不超過 1ppm。前述的添加劑可以是有機或無機添加劑，如：膠液、具有氫硫基之化合物、蛋白質及高分子多醣類(HEC)、硫代丙烷磺酸鈉(MPS)、聚乙二醇(polyethylene glycol, PEG)等已知的添加劑，其中膠液例如是牛膠、聚二硫二丙烷磺酸鈉(SPS)以及三級胺化合物。在另一實施例中，電解液 L1 完全不包含任何添加劑。

接著，請再參照圖 1。在步驟 S200 中，通過陽極板及陰極輪施加電流於電解液。接著，在步驟 S300 中，形成電解銅箔。具體而言，如圖 2 所示，電源供應裝置 2 對陽極板 11 與陰極輪 12 輸出直流電，從而對電解液 L1 施加電流，使電解液 L1 中的銅離子析出於陰極輪 12 的表面。

另外，在電解電解液 L1 的步驟中，還進一步包括持續供應電解液 L1 至電解槽 10 內。具體而言，電解液 L1 可以通過導流管 14 流入電解槽 10 內，以維持電解槽 10 內的電解液 L1 的銅離子濃度。

若電解液 L1 的流量太低，亦會導致電解銅箔 3 的粗糙度大幅增加。主要是因為電解液 L1 的流量會影響電解槽 10 內的電解液 L1 的銅離子濃度，而銅離子濃度會進一步影響電解銅箔 3 的晶粒成長速度以及電解銅箔 3 的表面粗糙度。在一實施例中，持續供

應流量介於 15 至 30 m³/hr 的電解液 L1 至電解槽 10 內。

在本發明實施例中，在電解電解液 L1 的步驟中，還進一步包括維持電解液 L1 的溫度於 30 至 80°C 之間。電解液 L1 的溫度會與電解銅箔 3 的初始晶粒尺寸相關。通常電解銅箔 3 的初始晶粒尺寸會隨著電解液 L1 的溫度增加而增加。進一步而言，電解銅箔 3 的初始晶粒尺寸會影響電解銅箔 3 的機械性質。舉例來說，電解銅箔 3 的初始晶粒尺寸 3 越大，電解銅箔 3 的初始伸長率會越高，但抗張強度會偏低。因此，會根據不同的需求，調整電解液 L1 的溫度，進而調整電解銅箔 3 的機械性質。

請再參照圖 1，析出的電解銅箔 3 會由陰極輪 12 的表面剝離，並通過輥輪 13，以進行後續製程。

請參照圖 3A，顯示本發明其中一實施例的電解銅箔的局部放大圖。以本發明實施例的電解銅箔的製造方法所製備的電解銅箔 3 至少包括一生箔層 30 及一位於生箔層 30 其中一側的粗糙結構 300，且粗糙結構 300 是多個形成於生箔層 30 表面的多個顆粒狀突起。

如圖 3A 所示，生箔層 30 具有一第一側 3a 及和第一側 3a 相對的第二側 3b，其中第一側 3a 是指在電解過程中，電解銅箔 3 和陰極輪 12 表面接觸的一側。通常生箔層 30 在第一側 3a 的粗糙度是取決於陰極輪 12 表面的粗糙度，因此第一側 3a 的粗糙度較為固定。

前述的粗糙結構 300 是位於生箔層 30 的第二側 3b，也就是在電解過程中，電解銅箔接觸電解液 L1 的一側。因此，相較於第一側 3a，生箔層 30 在第二側 3b 的粗糙度通常大於在第一側 3a 的粗糙度。換言之，生箔層 30 的第一側 3a 的表面較為光滑，而第二側 3b 的表面較為粗糙。但粗糙結構 300 並未使生箔層 30 在第二側 3b 的十點平均粗糙度超過 2 μ m。換言之，生箔層 30 在第二側 3b 的十點平均粗糙度不超過 2 μ m，例如介於 0.9 μ m 至 1.9 μ m。

如前所述，生箔層 30 在第二側 3b 的粗糙度與電解液 L1 的組成以及電解液 L1 的流量有關。在降低電解液 L1 中的氯離子濃度至 1.5ppm 以下後，即便將電解液 L1 中的添加劑濃度降低至 1ppm 以下，仍可獲得具有十點平均粗糙度(Rz)不超過 $2.0\mu\text{m}$ 的電解銅箔。另外，本發明實施例所提供的電解銅箔的製造方法中，電解液 L1 的流量維持在 15 至 $30\text{m}^3/\text{hr}$ ，也可以降低生箔層 30 在第二側 3b 的粗糙度。

請再參照圖 1，在另一實施例中，本發明實施例所提供的電解銅箔的製造方法還包括在步驟 S300 之前，於步驟 S400 中，執行一表面處理。前述的表面處理包括粗化處理、防鏽處理、矽烷耦合劑處理之中的至少一種。

請參照圖 3B，顯示本發明另一實施例的電解銅箔的局部放大圖。本實施例的電解銅箔 3' 經過表面處理以及切削成型等後續製程。在執行表面處理步驟時，可以調整電解銅箔 3' 的黏著力(adhesion)、耐熱性或抗腐蝕性，其中表面處理例如是耐熱及抗化學處理、鉻酸鹽(chromate)處理、矽烷(silane)耦合處理及其組合之一，可由本領域技術人員根據實際需求選擇。

在圖 3B 的實施例中，電解銅箔 3' 包括一生箔層 30 以及位於生箔層 30 上的銅瘤層 31。生箔層 30 的初始晶粒尺寸可和前一實施例相同。本實施例中，銅瘤層 31 是覆蓋在生箔層 30 的第二側 3b，且銅瘤層 31 的厚度可介於 0.1 至 $3\mu\text{m}$ 。上述圖 3A 中的電解銅箔 3 的厚度 T 以及圖 3B 中的電解銅箔 3' 的厚度 T' 可以介於 $6\mu\text{m}$ 至 $400\mu\text{m}$ 之間，根據實際應用需求而定。

另外，通過聚焦離子束與電子束顯微系統(Focused ion beam and electron beam system FIB/SEM)對本發明實施例的電解銅箔 3、3' 進行分析，生箔層 30 的初始晶粒尺寸是介於 $0.1\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 之間。

此外，本實施例的電解銅箔 3、3' 具有一初始伸長率，而初始

伸長率會和生箔層 30 的初始晶粒尺寸有關。本文中的伸長率是表示將電解銅箔正要破裂前伸長的距離除以電解銅箔之初始長度所得到的值。詳細而言，電解銅箔 3、3' 的初始伸長率會隨著生箔層 30 初始晶粒尺寸增加而增加。也就是說，電解銅箔 3、3' 的初始伸長率是和生箔層 30 的初始晶粒尺寸成正相關。

較特別的是，本實施例的電解銅箔 3、3' 的初始晶粒具有一低於 180°C 的再成長溫度。進一步而言，本實施例的電解銅箔 3、3' 的初始晶粒的再成長溫度大約是 125°C 。前述的再成長溫度是指在持續加熱 1 小時之後，可使電解銅箔 3、3' 中晶粒開始成長 (grain growth) 的最低溫度。

須說明的是，在現有的電解銅箔製程中，電解液中含有相對高濃度的添加劑。但是，添加劑中的元素，如：碳、氮、硫大量殘留在電解銅箔中時，會限制晶粒的晶界 (grain boundary)，從而侷限電解銅箔的晶粒成長。因此，現有的電解銅箔需要被加熱到至少 180°C ，甚至是更高溫，現有電解銅箔的晶粒尺寸才會逐漸增加。

相較之下，在本發明實施例所提供的電解銅箔的製造方法中所使用的電解液只含有少量 (低於 1ppm) 添加劑，甚至完全沒有添加劑，可大幅減少殘留在晶粒之間，限制晶界的元素。因此，相較於以習知製造方法所製備的電解銅箔，本發明實施例的電解銅箔 3、3' 具有較低的再成長溫度。

據此，在較低的熱處理溫度下，即可使本發明實施例的電解銅箔 3、3' 的伸長率增加。本文使用的術語「熱處理」是指在一熱處理溫度下持續加熱至少 1 小時，而前述熱處理溫度是大於電解銅箔的初始晶粒的再成長溫度。由於本發明實施例的電解銅箔 3、3' 的初始晶粒的再成長溫度大約是 125°C ，因此熱處理溫度只要超過 125°C ，即可使電解銅箔 3、3' 的晶粒尺寸變化。在一實施例中，熱處理溫度是介於 125°C 至 180°C 之間。

本發明實施例的電解銅箔 3、3'在進行熱處理前後的機械性質的變化也會和生箔層 30 的初始晶粒尺寸相關。請參照圖 4，為本發明實施例的電解銅箔在熱處理之前與之後的伸長率差值和初始晶粒尺寸的趨勢關係圖。

如圖 4 所示，橫軸為初始晶粒尺寸，而縱軸為伸長率差值，其中伸長率差值為熱處理後伸長率與初始伸長率之間的差值。由圖 4 中可以看出，伸長率差值與初始晶粒尺寸是成負相關，也就是說，電解銅箔 3、3'通過熱處理而產生的伸長率差值，會隨著初始晶粒尺寸的增加而降低。

舉例而言，假設電解銅箔 3、3'的生箔層 30 的初始晶粒尺寸為 $0.1\mu\text{m}$ 至 $0.2\mu\text{m}$ ，在熱處理之後，晶粒會再成長，也就是會隨著時間增加而增加，直到達到一穩定尺寸，大約是 $8\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 。由於晶粒尺寸大幅提高，亦使電解銅箔具有較大的伸長率差值。

相較之下，若是電解銅箔 3、3'的生箔層 30 的初始晶粒尺寸已趨近一穩定尺寸，例如：介於 $8\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，則即便經過熱處理後，晶粒成長的幅度有限，且熱處理後伸長率相較於初始伸長率的增加幅度(伸長率差值)也會因此而受限。

綜合上述，可以根據實際需求，調整電解銅箔 3、3'的初始晶粒尺寸以及電解銅箔 3、3'的厚度 T 、 T' 。舉例而言，當電解銅箔 3、3'的厚度 T 、 T' 較薄時，通常要求電解銅箔 3、3'具有較高的硬度及較低的延展率，以免電解銅箔 3、3'容易因受力而變形或彎折。但是，在加工電解銅箔 3、3'時又需要一定的延展性。

因此，在一實施例中，當電解銅箔 3、3'的厚度 T 、 T' 是介於 6 至 $70\mu\text{m}$ ，生箔層 30 的初始晶粒尺寸可控制在 $0.1\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$ 的範圍內。在這個情況下，電解銅箔 3、3'的初始伸長率介於 1% 至 20% 之間，而熱處理後伸長率是介於 25% 至 42% 之間。

相反地，當電解銅箔 3、3'的厚度 T 較厚時，通常要求電解銅箔 3、3'的硬度較軟，並具有較大的伸長率。在另一實施例中，當

電解銅箔 3、3' 的厚度 T、T' 是介於 70 μ m 至 210 μ m，生箔層 30 的初始晶粒尺寸可介於 5 μ m 至 10 μ m。在這個情況下，電解銅箔 3、3' 的初始伸長率是介於 5% 至 30% 之間，且熱處理後伸長率介於 25% 至 42% 之間。

請參照下表 1。表 1 顯示本發明不同實施例的電解銅箔以及不同對照例的電解銅箔製程條件、表面粗糙度以及機械性質。如表 1 所示，實施例 1~5 以及對照例 1~4 的製程條件中，電解液中的銅離子濃度皆為 70g/L，而硫酸根離子的濃度皆為 105g/L。另外，表 1 中的「表面粗糙度」是指電解銅箔的生箔層在第二側(於電解過程中接觸電解液的一側)表面的十點平均粗糙度。

表 1

項目	製程條件				物理及機械性質					
	添加劑濃度 (ppm)	[Cl ⁻] (ppm)	電解液溫度 (°C)	電解液流量 (m ³ /hr)	厚度 (μ m)	表面粗糙度 M/S Rz (μ m)	常溫強度 (kg/mm ²)	常溫伸長 (初始伸長率) (%)	熱處理後強度 (kg/mm ²)	熱處理後伸長 (熱處理後伸長率) (%)
實施例 1	無	1.0	65	22.5	35	1.6	41.9	13.5	31.4	25.1
實施例 2	無	1.0	40	15	18	1.4	57.0	4.7	28.0	31.6
實施例 3	無	1.0	40	22.5	35	0.9	58.6	5.2	28.9	33.1
實施例 4	牛膠 1ppm	1.0	40	15	35	1.3	55.7	9.9	28.7	41.9
實施例 5	HEC 1ppm	1.0	40	15	35	1.9	55.0	5.6	25.2	26.1
對照例 1	無	5.0	40	15	35	6.9	41.8	9.1	29.8	29.1
對照例 2	HEC 1ppm	5.0	40	15	35	5.2	46.7	8.4	39.6	13.0
對照例 3	MPS 1ppm	5.0	40	15	35	3.4	44.3	9.2	38.3	14.6
對照例 4	無	1.0	40	7.5	35	全面粗化	-	-	-	-

如表 1 所示，本發明實施例 1~3 的製程條件中，都沒有在電解液中加入任何添加劑，而氯離子濃度是 1ppm。實施例 1~3 的電解銅箔的表面粗糙度都小於 2 μ m。另外，實施例 1~3 的電解銅箔的初始伸長率皆大於 3%，例如，是介於 4% 至 14% 之間。而熱處

理後伸長率可達到 25%以上，例如，是介於 25%至 34%。也就是說，熱處理後的伸長率可為初始伸長率的 1.5 至 6.5 倍。前述的熱處理是指在 180°C 下，持續加熱 1 小時。

須注意的是，製備實施例 1 的電解銅箔時，所使用的電解液溫度為 65°C，高於製備實施例 3 的電解銅箔時的電解液溫度 40°C。因此，實施例 1 的電解銅箔中的初始晶粒尺寸會大於實施例 3 的電解銅箔中的初始晶粒尺寸，且實施例 1 的電解銅箔的初始伸長率會大於實施例 3 的電解銅箔的初始伸長率。

但是，實施例 3 的電解銅箔的熱處理之前與之後伸長率的差值(27.9)，明顯大於實施例 1 的電解銅箔在熱處理之前與之後伸長率的差值(11.6)，是因為實施例 3 的電解銅箔的晶粒尺寸成長的幅度較大的原因。

另外，請配合參照圖 5A 與圖 5B，分別顯示實施例 1 與實施例 3 的電解銅箔在熱處理前的 X 射線(X-ray)繞射光譜。

如圖 5A 與圖 5B 所示，電解銅箔都具有(111)、(200)及(220)結晶面。但是，比較圖 5A 與圖 5B，可以看出相較於實施例 3，實施例 1 的電解銅箔的結晶性較低。另外，在圖 5A 中，顯示(220)結晶面的繞射峰值強度相較於(111)、(200)結晶面的繞射峰值强度高。在圖 5B 中，顯示實施例 3 在(111)結晶面的繞射峰值強度較(200)及(220)結晶面的繞射峰值强度高。因此，電解液的溫度會影響電解銅箔的結晶方向。

接著，請參照圖 6A 及圖 6B，分別顯示實施例 1 與實施例 3 的電解銅箔在熱處理後的 X 射線(X-ray)繞射光譜。具體而言，圖 6A 及圖 6B 是分別顯示實施例 1 與實施例 3 的電解銅箔經過 190°C 加熱後，所量測到的 X 射線(X-ray)繞射光譜。由圖 6A 及圖 6B 可以看出，在經過熱處理之後，實施例 1 與實施例 3 的電解銅箔仍具有(111)、(200)及(220)結晶面。但是，相較圖 5A，經過熱處理之後，實施例 1 的電解銅箔在(111)、(200)及(220)結晶面的繞射峰

值強度較低。相似地，相較於圖 5B，經過熱處理後，實施例 3 的電解銅箔在(111)、(200)及(220)結晶面的繞射峰值強度也同樣降低。

請繼續參照表 1，在製備實施例 4 以及實施例 5 的電解銅箔時，電解液中加入 1ppm 的添加劑，且電解液中的氯離子濃度約 1ppm。另外，在製備對照例 1 的電解銅箔時，電解液中無添加劑。在製備對照例 2 及對照例 3 的電解銅箔時，電解液中則分別加入 1ppm 的添加劑。另外，在對照例 1~3 的電解液中的氯離子濃度都是大約 5ppm。

由表 1 中也可看出，實施例 4 以及實施例 5 的電解銅箔的表面粗糙度也都小於 $2\mu\text{m}$ ，分別是 $1.3\mu\text{m}$ 及 $1.9\mu\text{m}$ 。相較之下，對照例 1、對照例 2 以及對照例 3 的電解銅箔的表面粗糙度則大幅增加，分別為至 $6.9\mu\text{m}$ 、 $5.2\mu\text{m}$ 及 $3.4\mu\text{m}$ 。

請參照圖 7 及圖 8，分別顯示實施例 5 的電解銅箔以及對照例 2 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。從 SEM 影像中，也可以看出實施例 5 的電解銅箔的表面粗糙度確實低於對照例 2 的表面粗糙度。

基於上述，只要氯離子的濃度不超過 1.5ppm，即便電解液中的添加劑濃度減低，甚至不含添加劑，也能使電解銅箔的表面粗糙度低於 $2\mu\text{m}$ 以下。相反地，當氯離子濃度大於 1.5ppm(達到 5ppm)，且添加劑濃度較低的情況下，電解銅箔的粗糙度皆大於 $3\mu\text{m}$ ，無法達到超低粗度(Ultra-low profile, ULP)的規範。

另外，請繼續參照表 1，在實施例 3 與對照例 4 的製程條件中，氯離子濃度皆為 1ppm，且在電解液中都沒有加入添加劑。然而，實施例 3 的電解液流量是 $22.5\text{m}^3/\text{hr}$ ，而對照例 4 的電解液流量是 $7.5\text{m}^3/\text{hr}$ 。

請參照圖 9 及圖 10，分別顯示實施例 3 與對照例 4 的電解銅箔在掃描式電子顯微鏡(SEM)的照片。由圖 10 可以看出，對照例

4 的電解銅箔的表面粗糙度大幅地增加。由圖 9 以及表 1 中可知，實施例 3 的電解銅箔的表面粗糙度只有 $0.9\mu\text{m}$ 。

因此，在電解電解液時，電解液的流量不能太低。電解液流量太低，電解槽內的電解液中的銅離子濃度無法維持在預定值，從而影響電解銅箔的粗糙度。在較佳實施例中，電解液的流量至少是 $15\text{ m}^3/\text{hr}$ 。

綜上所述，本發明的有益效果在於，在利用本發明實施例所提供的電解液，並通過本發明實施例的電解銅箔的製造方法製作電解銅箔時，電解液中的添加劑用量可以減少至 1ppm 以下，甚至可完全不使用任何有機或無機的添加劑的情況下，仍可製造出具有低粗糙度及具有特殊機械性質的電解銅箔。如此，不僅可降低製程管理的難度，也有利於環保。但在減少或省略添加劑的製程條件下所製備的電解銅箔的十點平均粗糙度(R_z)仍可低於 $2.0\mu\text{m}$ 。

此外，和現有技術的電解銅箔相比，本發明實施例的電解銅箔的晶粒具有低於 180°C 的再成長溫度(regrowth temperature)，大約是 125°C 。因此，相較於習知的電解銅箔，本發明實施例的電解銅箔可在相對低溫下進行熱處理，以提高電解銅箔熱處理後伸長率。

另外，本發明實施例所提供的電解銅箔的伸長率差值與生箔層的初始晶粒尺寸成負相關。因此，可根據應用領域的不同，從而使電解銅箔具有不同的晶粒尺寸，來調整電解銅箔的機械性質。

以上所公開的內容僅為本發明的優選可行實施例，並非因此侷限本發明的申請專利範圍，故凡運用本發明說明書及附圖內容所做的等效技術變化，均包含於本發明的申請專利範圍內。

【符號說明】

電解設備 1

電解槽 10

陽極板 11

陰極輪 12
輥輪 13
導流管 14
電解液 L1
電源供應裝置 2
電解銅箔 3、3'
生箔層 30
第一側 3a
第二側 3b
粗糙結構 300
銅瘤層 31
厚度 T、T'
電氣組件 4
基材 40
線路層 41
流程步驟 S100~S400

發明摘要

※ 申請案號： 106106453

※ 申請日： 106/02/24

G25D 1/04 (2006.01)

※IPC 分類： H05K 1/09 (2006.01)

【發明名稱】

電解液、電解銅箔及其製造方法 / ELECTROLYTE SOLUTION, ELECTROLYTIC COPPER FOIL AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

【中文】

本發明公開一種電解液、電解銅箔及其製造方法。電解液用以製造電解銅箔，且電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度不超過 1.5ppm 的氯離子。在電解前述電解液後所製造的電解銅箔在接觸電解液的一側的表面具有不超過 2 μ m 的十點平均粗糙度，且電解銅箔具有通過熱處理而產生的一伸長率差值，而伸長率差值與電解銅箔的一初始晶粒尺寸成負相關。

【英文】

An electrolyte solution, an electrolytic copper foil manufacturing method using the same, and an electrolytic copper foil manufactured therefrom are provided. The electrolyte solution includes copper ions, sulfuric acid, and chloride ions, in which the copper ion concentration ranges from 50 to 90 g/L, the sulfate acid concentration ranges from 50 to 120g/L, and the chloride ion concentration is equal to or less than 1.5 ppm. During the electrolytic copper foil manufacturing method, a current flows through the electrolyte solution to obtain the electrolytic copper foil having relatively lower roughness, which is not more than 2 μ m. Additionally,

a difference between the elongations of the electrolytic copper foil before and after a thermal treatment is negative correlation with an initial grain size of the electrolytic copper foil.

【代表圖】

【本案指定代表圖】：圖 1。

【本代表圖之符號簡單說明】：

流程步驟 S100~S400

申請專利範圍

1. 一種電解液，用以製造電解銅箔，所述電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度不超過 1.5ppm 的氯離子。
2. 如請求項 1 所述的電解液，還包括濃度不超過 1ppm 的添加劑。
3. 如請求項 2 所述的電解液，其中，所述添加劑為膠液、蛋白質、具有氫硫基之化合物或者高分子多醣類。
4. 一種電解銅箔的製造方法，其包括：
提供一電解設備，其包括一用於裝盛一電解液的電解槽、一對應於所述電解槽設置的陰極輪以及一設置於所述電解槽內的陽極板，其中，所述電解液包括 50 至 90g/L 的銅離子、50 至 120g/L 的硫酸以及濃度小於 1.5ppm 的氯離子；
通過所述陽極板以及所述陰極輪施加電流於所述電解液；以及
形成所述電解銅箔，其中，所述電解銅箔包括一生箔層以及一位於生箔層的其中一側的粗糙結構，所述粗糙結構為多個形成於所述生箔層表面的多個顆粒狀突起，所述電解銅箔具有通過熱處理而產生的一伸長率差值，且所述伸長率差值與所述生箔層的一初始晶粒尺寸成負相關。
5. 如請求項 4 所述的電解銅箔的製造方法，其中，在施加電流於所述電解液的步驟中，還進一步包括：持續供給流量為 15 至 30m³/hr 的所述電解液至所述電解槽內。
6. 如請求項 4 所述的電解銅箔的製造方法，其中，在施加電流於所述電解液的步驟中，還進一步包括：維持所述電解液的溫度

於 30 至 80°C 之間。

7. 如請求項 4 所述的電解銅箔的製造方法，其中，所述電解液還包括一添加劑，所述添加劑的濃度小於 1ppm。
8. 如請求項 4 所述的電解銅箔的製造方法，其中，在形成所述電解銅箔的步驟之前，還進一步包括：執行一表面處理，且所述表面處理包括粗化處理、防鏽處理以及矽烷耦合劑處理三者之中的至少一種，其中，所述電解銅箔還包括一位於所述生箔層上的銅瘤層，且所述銅瘤層的厚度是介於 0.1 至 3 μ m 之間。
9. 如請求項 4 所述的電解銅箔的製造方法，其中，所述生箔層的所述初始晶粒尺寸介於 0.1 至 10 μ m 之間，所述初始晶粒具有低於 180°C 的再成長溫度，且所述熱處理溫度大於所述再成長溫度。
10. 如請求項 9 所述的電解銅箔的製造方法，其中，所述熱處理溫度介於 125°C 至 180°C 之間。
11. 一種電解銅箔，其包括一生箔層及一位於生箔層的其中一側的粗糙結構，所述粗糙結構為多個形成於所述生箔層表面的多個顆粒狀突起，所述電解銅箔具有通過熱處理而產生的一伸長率差值，且所述伸長率差值與所述生箔層的一初始晶粒尺寸成負相關。
12. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述生箔層的所述初始晶粒尺寸介於 0.1 至 10 μ m 之間，所述初始晶粒具有低於 180°C 的再成長溫度，且所述熱處理的溫度大於所述再成長溫度。

13. 如請求項 12 所述的電解銅箔，其中，所述熱處理溫度介於 125°C 至 180°C 之間。
14. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述電解銅箔經過所述熱處理前具有一初始伸長率，所述電解銅箔經過所述熱處理後具有一熱處理後伸長率，所述熱處理後伸長率為所述初始伸長率的 1.5 至 6.5 倍。
15. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述生箔層具有一第一側以及與所述第一側相對的一第二側，所述粗糙結構位於所述第二側上，且所述生箔層在所述第二側的十點平均粗糙度小於或等於 2 μm 。
16. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述電解銅箔的厚度介於 6 至 400 μm 之間。
17. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述電解銅箔的厚度介於 6 至 70 μm 之間，且所述生箔層的所述初始晶粒大小介於 0.1 至 5 μm 之間。
18. 如請求項 11 所述的電解銅箔，其中，所述電解銅箔的厚度介於 70 至 210 μm 之間，且所述生箔層的所述初始晶粒大小介於 5 至 10 μm 之間。
19. 如請求項 18 所述的電解銅箔，其中，所述電解銅箔經過所述熱處理前具有一初始伸長率，所述電解銅箔經過所述熱處理後具有一熱處理後伸長率，所述電解銅箔的初始伸長率介於 5% 至 30%之間，且所述電解銅箔的熱處理後伸長率介於 25%至 42%之間。

圖式

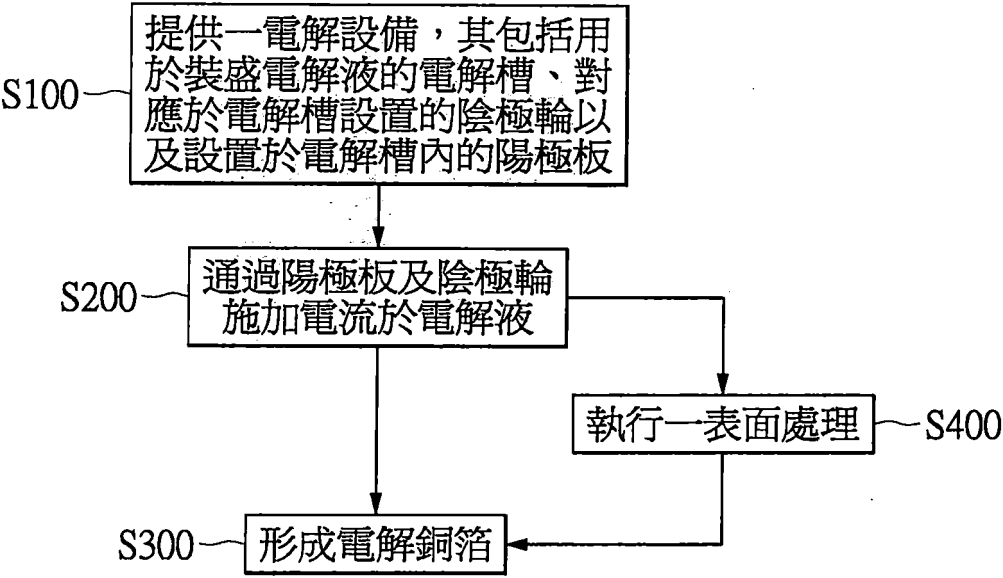


圖1

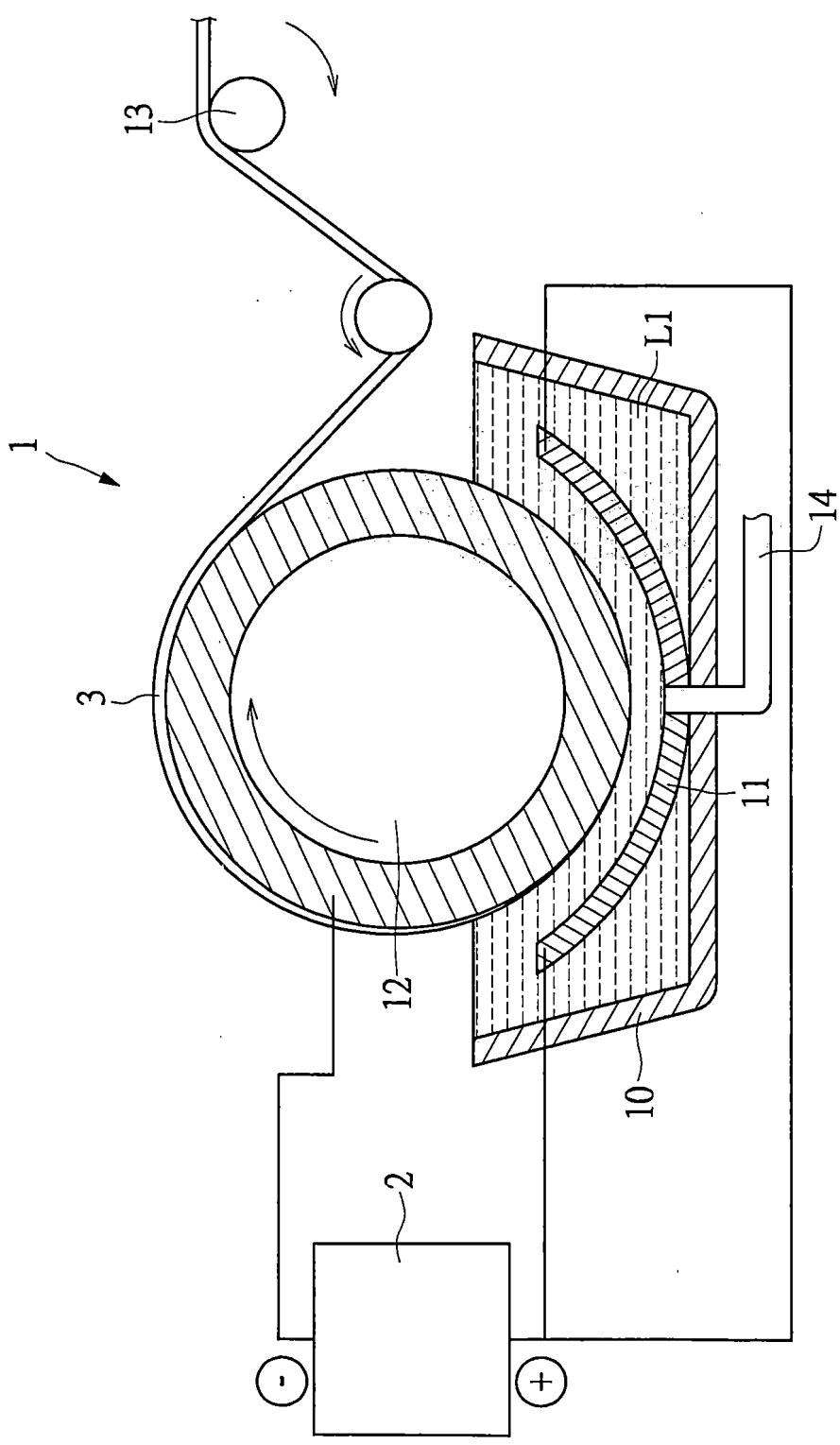


圖2

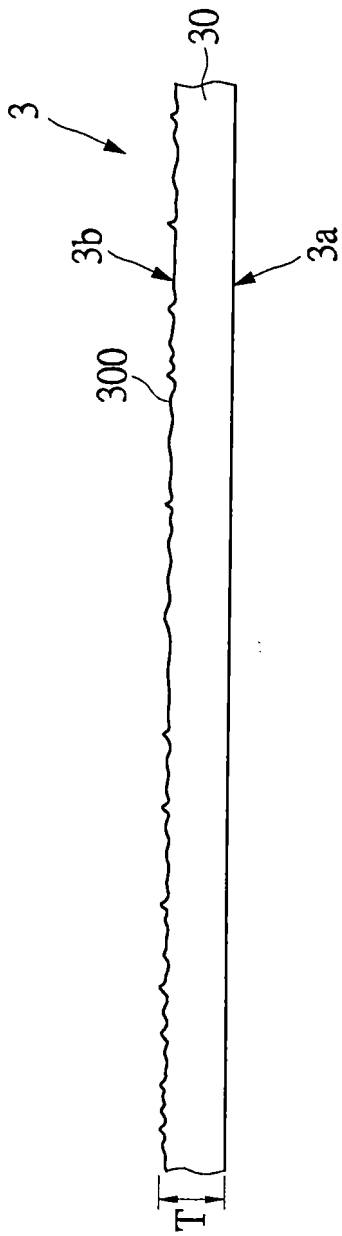


圖3A

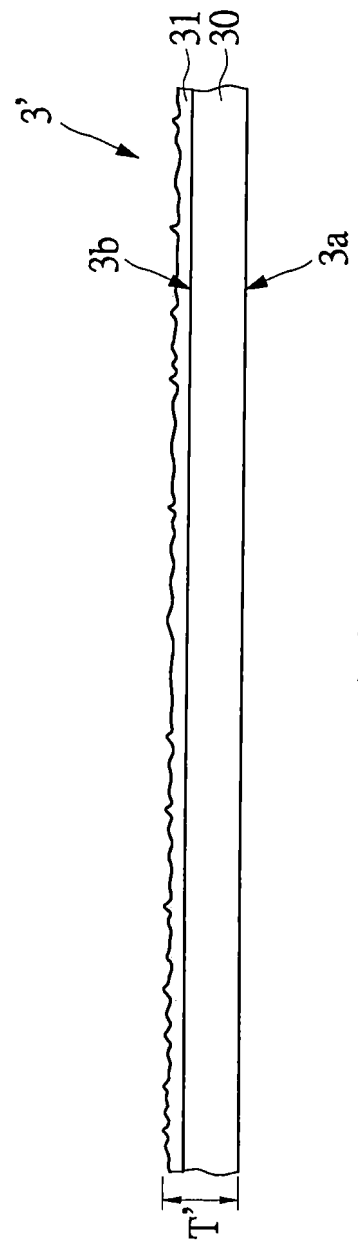


圖3B

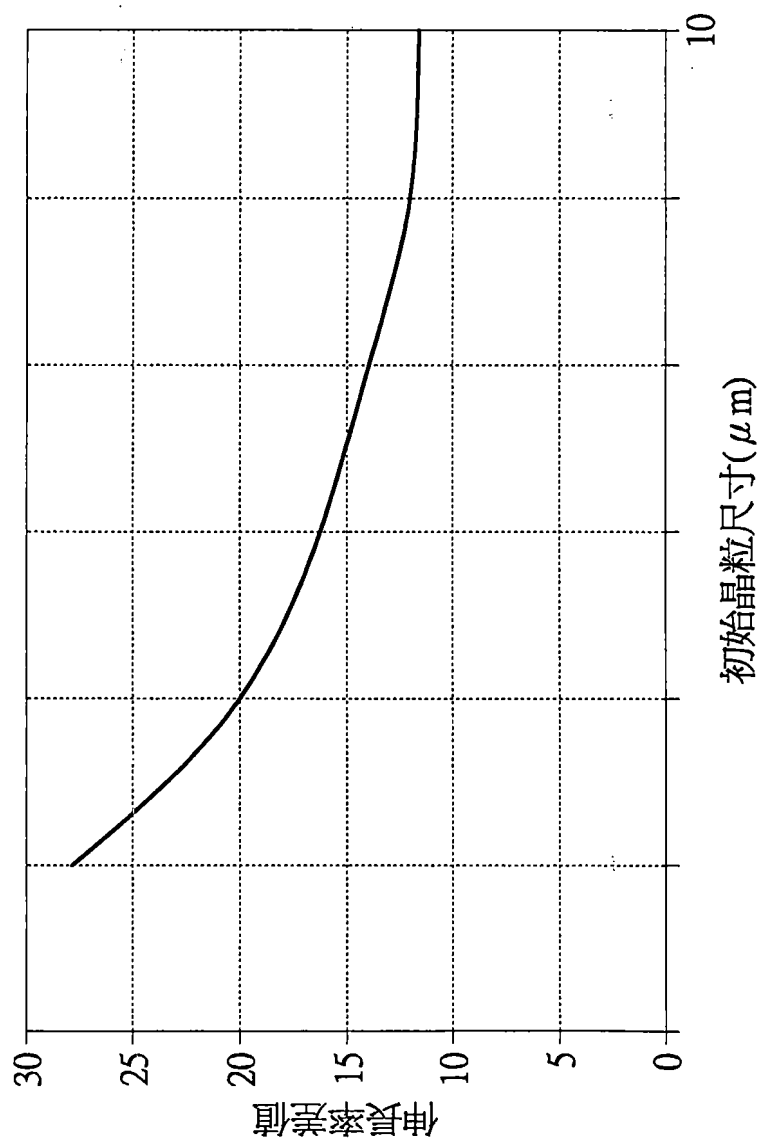


圖4

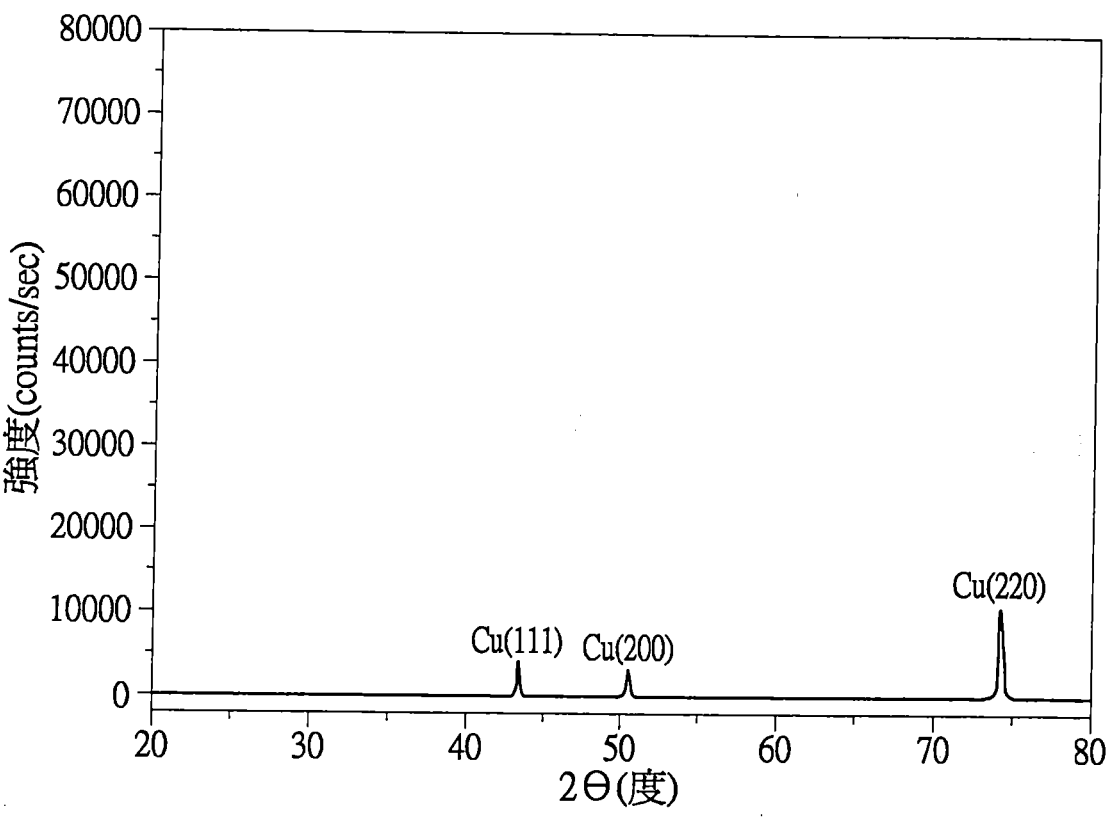


圖5A

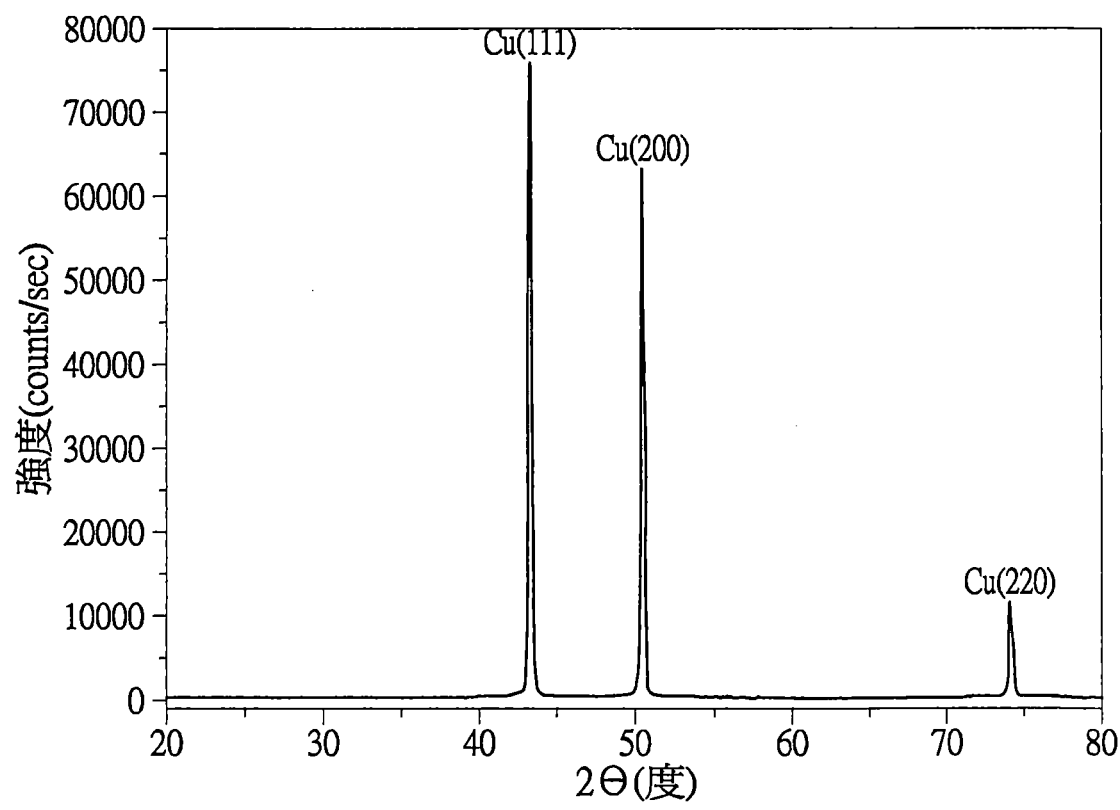


圖5B

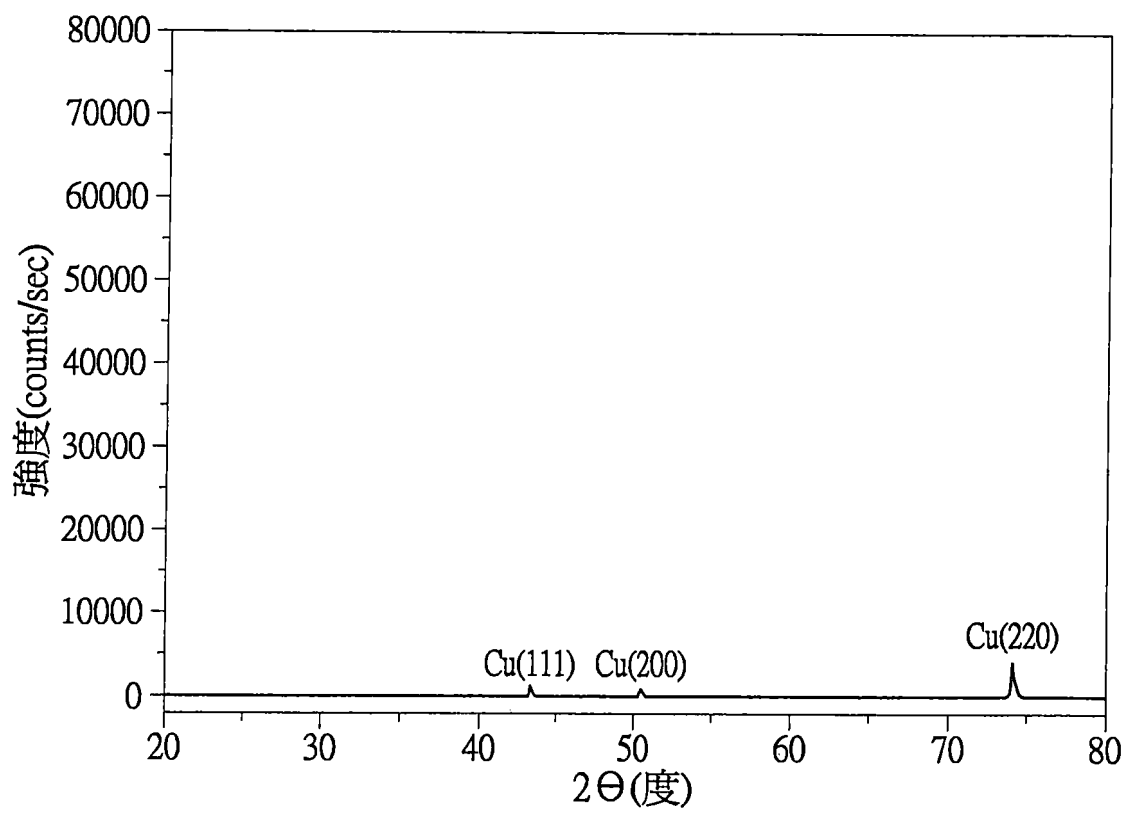


圖6A

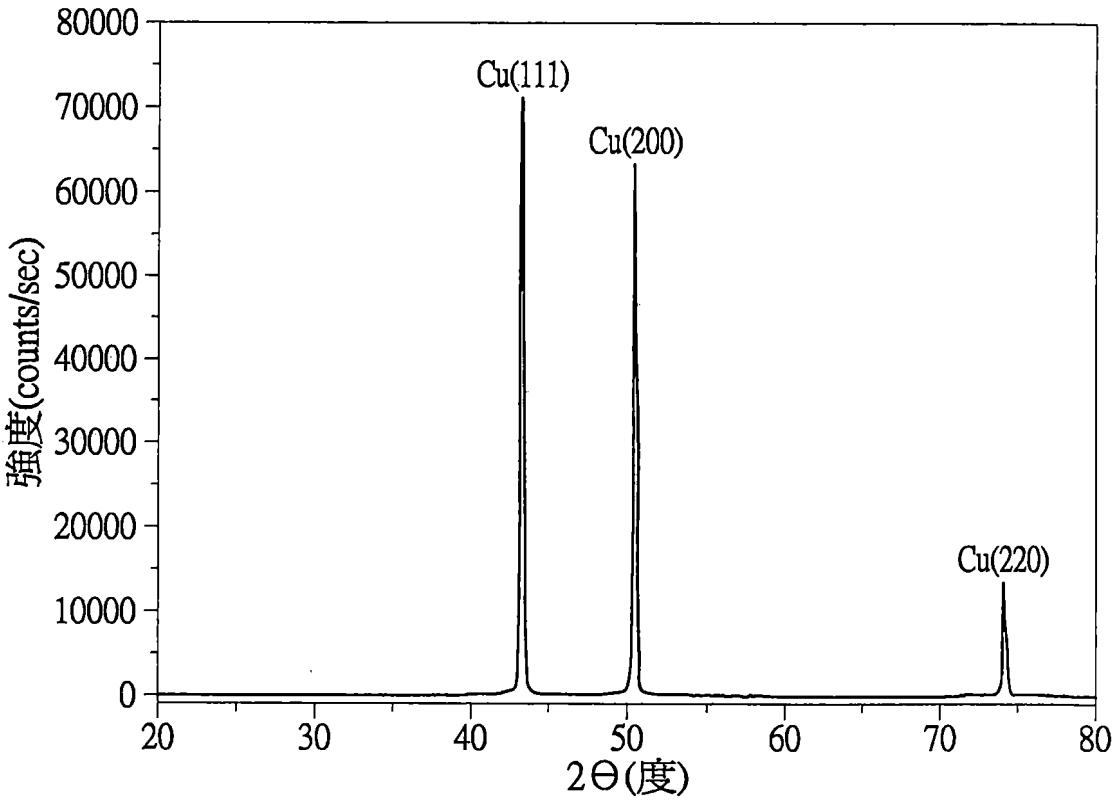


圖6B

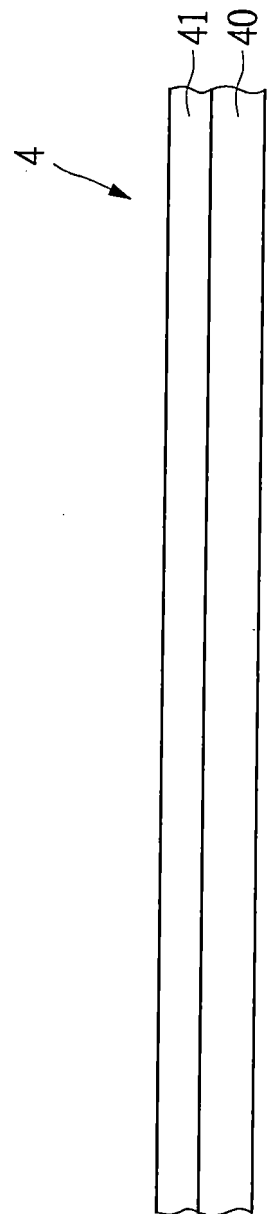


圖11