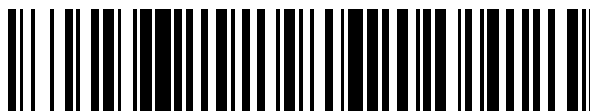


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 042**

51 Int. Cl.:

C25D 3/38

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.08.2003** **E 03788699 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014** **EP 1568802**

54 Título: **Disolución electrolítica de cobre que contiene compuesto de amina cuaternaria con esqueleto específico y compuesto de organo-azufre como aditivos, y lámina de cobre electrolítica fabricada usando la misma**

30 Prioridad:

21.10.2002 JP 2002305650

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

21.03.2014

73 Titular/es:

**JX NIPPON MINING & METALS CORPORATION
(100.0%)
6-3, Otemachi 2-chome Chiyoda-ku
Tokyo, JP**

72 Inventor/es:

**KUMAGAI, MASASHI y
HANAFUSA, MIKIO**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 450 042 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

Disolución electrolítica de cobre que contiene compuesto de amina cuaternaria con esqueleto específico y compuesto de organo-azufre como aditivos, y lámina de cobre electrolítica fabricada usando la misma

CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a una disolución electrolítica de cobre usada en la fabricación de una lámina de cobre electrolítica, y más particularmente a una disolución electrolítica de cobre que se usa en la fabricación de una lámina de cobre electrolítica que permite obtener un patrón fino y que es superior en cuanto a alargamiento y resistencia a la tracción a temperaturas normales y altas temperaturas.

ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

Generalmente, se usan un tambor de cátodo de metal giratorio con una superficie pulida, y un ánodo de metal insoluble que se dispone sobre más o menos la mitad inferior de este tambor de cátodo y rodea la circunferencia del tambor de cátodo, para fabricar láminas de cobre electrolíticas. Se hace que una disolución electrolítica de cobre fluya entre el tambor y el ánodo mencionados anteriormente, y se aplica un potencial eléctrico a través de estas partes, de modo que el cobre se electrodeposita sobre el tambor de cátodo. Entonces, cuando el cobre electrodepositado ha alcanzado un grosor especificado, este cobre depositado se desprende del tambor de cátodo, de modo que se fabrica de manera continua una lámina de cobre.

La lámina de cobre así obtenida se denomina generalmente lámina sin procesar; esta lámina se somete posteriormente a varios tratamientos de superficie, y se usa en tarjetas de circuitos impresos o similares.

Se muestra un esquema de un aparato de fabricación de láminas de cobre convencional en la figura 4. En este aparato de fabricación de láminas de cobre electrolíticas, se dispone un tambor de cátodo 1 en una bañera electrolítica en el que se aloja una disolución electrolítica. Este tambor de cátodo 1 rota en un estado en el que el tambor está parcialmente sumergido (es decir, más o menos la mitad inferior del tambor está sumergida) en una disolución electrolítica.

Se dispone un ánodo insoluble 2 de modo que este ánodo rodea la mitad inferior de la circunferencia del tambor de cátodo 1. Hay un hueco fijado 3 entre este tambor de cátodo 1 y el ánodo 2, y una disolución electrolítica fluye a través de este hueco. Están dispuestas dos placas de ánodo en el aparato mostrado en la figura 4.

En este aparato mostrado en la figura 4, la disolución electrolítica se suministra desde la parte inferior; el aparato se construye de modo que esta disolución electrolítica pasa a través del hueco 3 entre el tambor de cátodo 1 y el ánodo 2 y se desborda del borde superior del ánodo 2, y de ese modo esta disolución electrolítica se recircula. Puede mantenerse un voltaje especificado entre el tambor de cátodo 1 y el ánodo 2 interponiendo un rectificador entre estos elementos.

A medida que el tambor de cátodo 1 rota, el grosor del cobre electrodepositado a partir de la disolución electrolítica aumenta, y cuando este grosor supera un grosor determinado, la lámina sin procesar 4 se desprende y se recoge de manera continua. El grosor de la lámina sin procesar que se fabrica así puede ajustarse ajustando la distancia entre el tambor de cátodo 1 y el ánodo 2, la velocidad de flujo de la disolución electrolítica que se suministra o la cantidad de electricidad que se suministra.

En la lámina de cobre que se fabrica mediante un aparato de fabricación de láminas de cobre electrolíticas de este tipo, la superficie que entra en contacto con el tambor de cátodo es una superficie especular; sin embargo, la superficie en el lado opuesto es una superficie rugosa con salientes e indentaciones. En el caso de electrólisis ordinaria, los salientes e indentaciones de esta superficie rugosa son graves, de modo que tienden a producirse socavaciones durante el grabado, y es difícil lograr un patrón fino.

Recientemente, mientras tanto, a medida que la densidad de las tarjetas de circuitos impresos ha aumentado, el estrechamiento de la anchura de los circuitos y el desarrollo de circuitos de múltiples capas ha conducido a una demanda de láminas de cobre que permitan obtener un patrón fino. Con el fin de lograr tal obtención de un patrón fino, se requiere una lámina de cobre que sea superior en cuanto a características de grabado.

Además, en lo que respecta a los valores de rendimiento requeridos en láminas de cobre usadas en tarjetas de circuitos impresos, no sólo se requieren características de alargamiento a temperaturas normales, sino también características de alargamiento a alta temperatura para el fin de impedir el agrietamiento provocado por el estrés térmico, y una alta resistencia a la tracción para la estabilidad dimensional de la tarjeta de circuitos impresos. Sin embargo, las láminas de cobre del tipo mencionado anteriormente en las que los salientes e indentaciones de la superficie rugosa son graves son totalmente inadecuadas para obtener un patrón fino, tal como se describió anteriormente. Por tales motivos, se ha investigado el alisamiento de la superficie rugosa hasta un perfil bajo.

Se sabe generalmente que puede lograrse un perfil bajo de este tipo añadiendo grandes cantidades de pegamento o tiourea a la disolución electrolítica.

Sin embargo, tales aditivos conducen al problema de una caída brusca en el alargamiento a temperaturas normales y altas temperaturas, provocando por tanto una gran caída en el rendimiento como lámina de cobre para su uso en tarjetas de circuitos impresos.

El documento US 4.336.114 da a conocer una composición y un método para electrodepositar depósitos de cobre a partir de un electrolito de recubrimiento electrolítico de cobre ácido acuoso. El electrolito comprende un compuesto de organo-azufre y un aducto de una alquilamina terciaria con poliepiclorhidrina.

El documento US 4.555.315 describe un procedimiento de galvanoplastia y un baño de cobre a alta velocidad para el mismo. El electrolito contiene un compuesto de azufre divalente orgánico y un aducto de una alquilamina terciaria con epíclorhidrina.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

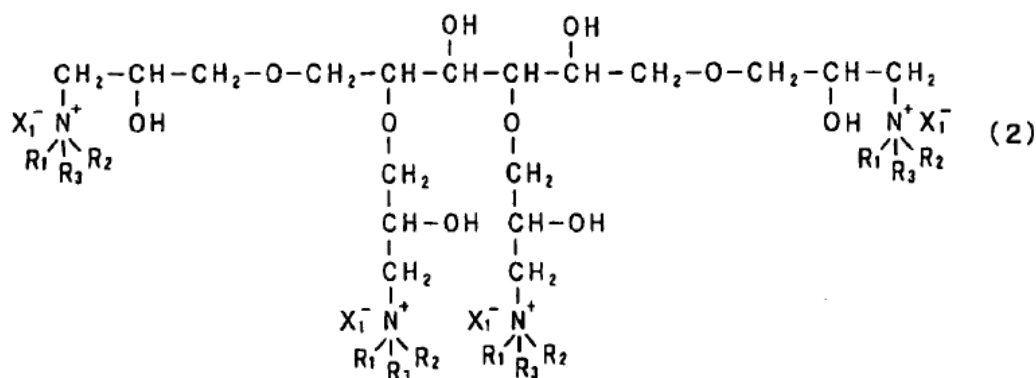
Es un objeto de la presente invención obtener una lámina de cobre electrolítica de perfil bajo con una rugosidad de superficie pequeña en el lado de la superficie rugosa (el lado opuesto de la superficie lustrosa) en la fabricación de una lámina de cobre electrolítica usando un tambor de cátodo, y más particularmente para obtener una lámina de cobre electrolítica que permite obtener un patrón fino, y que es superior en cuanto a alargamiento y resistencia a la tracción a temperaturas normales y altas temperaturas.

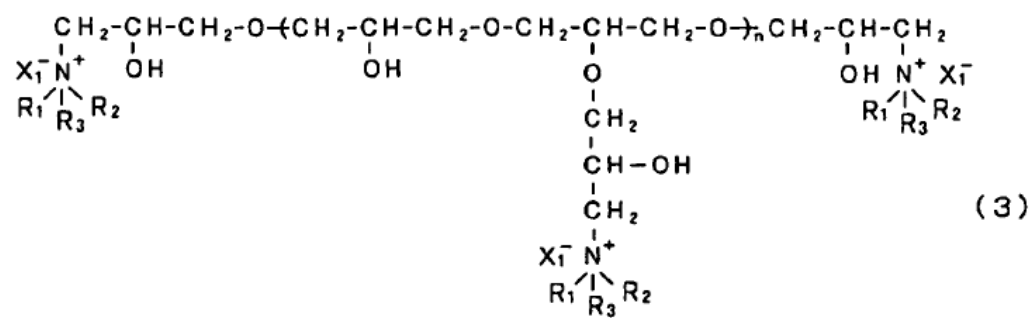
Los presentes inventores descubrieron que puede obtenerse una lámina de cobre electrolítica que permite obtener un patrón fino, y que es superior en cuanto a alargamiento y resistencia a la tracción a temperaturas normales y altas temperaturas, añadiendo una cantidad óptima de un aditivo, lo que hace posible lograr un perfil bajo en la disolución electrolítica.

Basándose en este hallazgo, los presentes inventores descubrieron que puede obtenerse una lámina de cobre electrolítica que permite obtener un patrón fino y que es superior en cuanto a alargamiento y resistencia a la tracción a temperaturas normales y altas temperaturas realizando electrólisis usando una disolución electrolítica de cobre que contiene un compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico y un compuesto de organo-azufre en un método de fabricación de láminas de cobre electrolíticas en el que se fabrica de manera continua una lámina de cobre haciendo que una disolución electrolítica de cobre fluya entre un tambor de cátodo y un ánodo de modo que se electrodeposita cobre sobre el tambor de cátodo, y desprendiendo la lámina de cobre electrodepositada del tambor de cátodo. Este descubrimiento condujo a la presente invención.

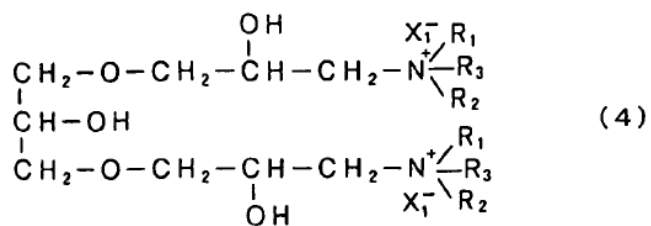
Específicamente, la presente invención comprende las siguientes construcciones:

[1] Una disolución electrolítica de cobre que contiene como aditivos un compuesto de organo-azufre y un compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico que se obtiene mediante una reacción de adición entre un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi por molécula y un compuesto de amina, seguido por una cuaternización del nitrógeno, en la que el compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico es uno de los compuestos expresados por las siguientes fórmulas generales (2) a (9).

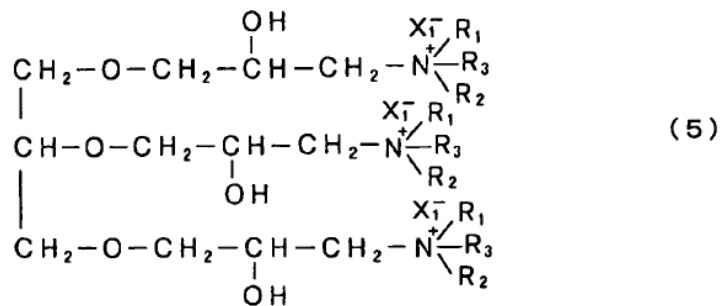




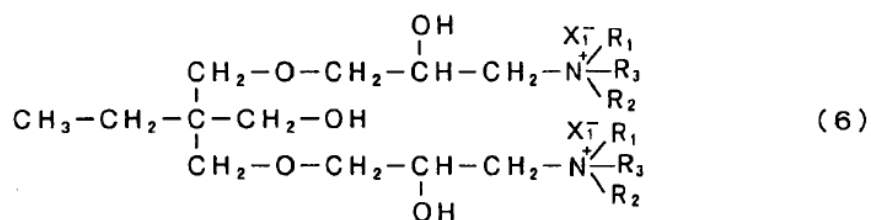
(n: un número entero de 1 a 5)



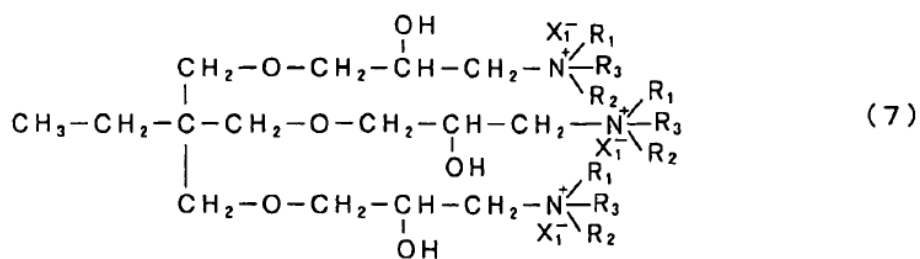
;



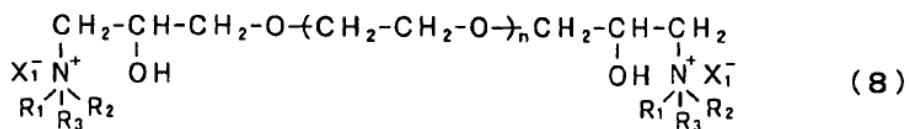
;



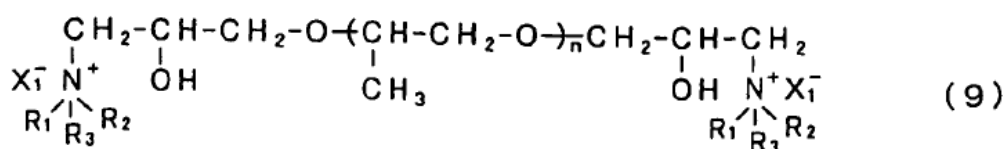
:



;



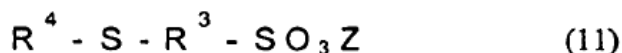
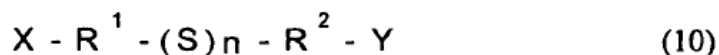
(n: un número entero de 1 a 22); y



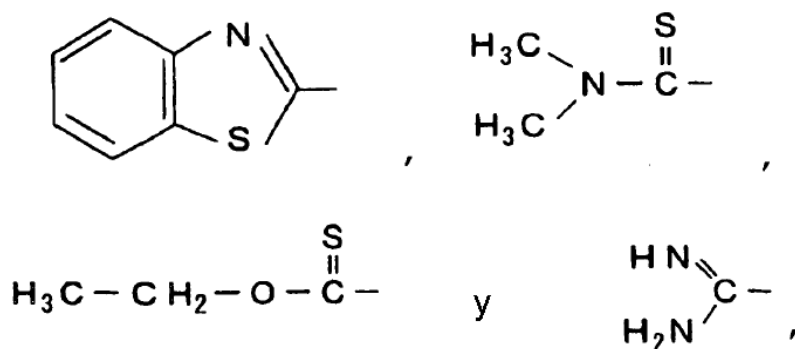
(n: un número entero de 1 a 3);

(en las fórmulas generales (2) a (9), R_1 y R_2 indican cada uno un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxialquilo, un grupo éter, un grupo aromático, un grupo alquilo sustituido con grupo aromático, un grupo hidrocarbonado insaturado y un grupo alquilo, R_3 indica un grupo bencilo, un grupo alilo o un grupo alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono y X_1^- indica Cl^- , Br^- o $CH_3SO_4^-$.)

[2] La disolución electrolítica de cobre según la reivindicación 1, en la que el compuesto de organo-azufre es un compuesto expresado por la fórmula general (10) u (11),



(en las fórmulas generales (10) y (11), R^1 , R^2 y R^3 indican cada uno un grupo alquileo con de 1 a 8 átomos de carbono, R^4 indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno,



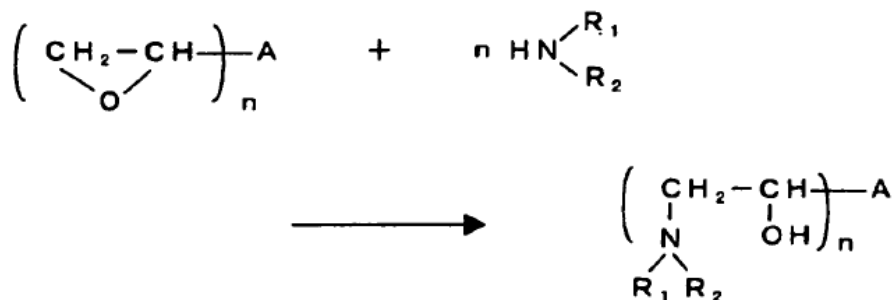
X indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico y un grupo de sal de amonio o grupo de sal de metal alcalino de ácido sulfónico o ácido fosfónico, Y indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico y un grupo de sal de sodio o potasio de ácido sulfónico o ácido fosfónico, Z indica hidrógeno, sodio o potasio y n es 2 ó 3.)

[3] Una lámina de cobre electrolítica que se fabrica usando la disolución electrolítica de cobre según cualquiera de los anteriores [1] ó [2].

[4] Una tarjeta laminada revestida de cobre que se forma usando la lámina de cobre electrolítica según el anterior [3].

En la presente invención, es importante que la disolución electrolítica contenga un compuesto de organo-azufre y un compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico expresado por la fórmula general (1) definida anteriormente que se obtiene mediante una reacción de adición entre un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi por molécula y un compuesto de amina, seguido por una cuaternización del nitrógeno. Si se añade sólo uno de estos compuestos, el objeto de la presente invención no puede lograrse.

El compuesto de amina cuaternaria (1) con un esqueleto específico se obtiene sintetizando un compuesto de amina con este esqueleto específico mediante una reacción de adición expresada por la fórmula de reacción mostrada a continuación, seguido por una cuaternización del nitrógeno. Específicamente, este compuesto puede fabricarse sintetizando un compuesto de amina con un esqueleto específico mezclando un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi por molécula y un compuesto de amina y haciendo reaccionar estos compuestos durante de aproximadamente 30 minutos a 6 horas a de 50 a 150°C, y entonces cuaternizando el nitrógeno mediante la adición de un agente de cuaternización y realizando una reacción durante de aproximadamente 30 minutos a 6 horas a de 50 a 150°C.



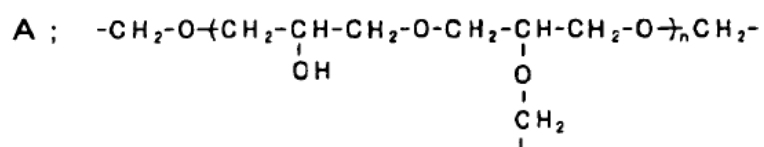
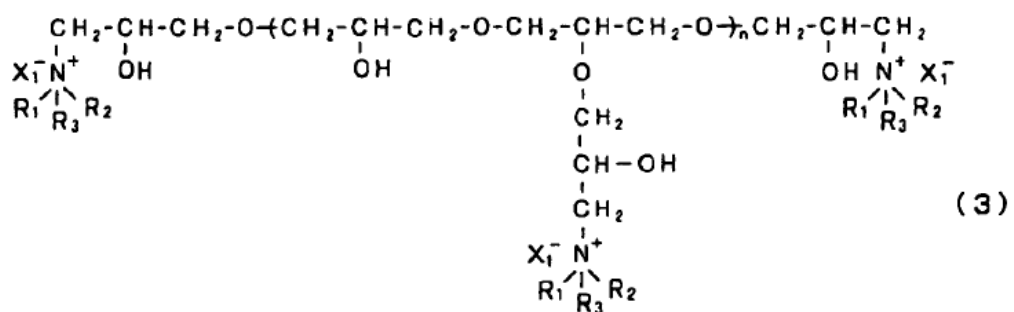
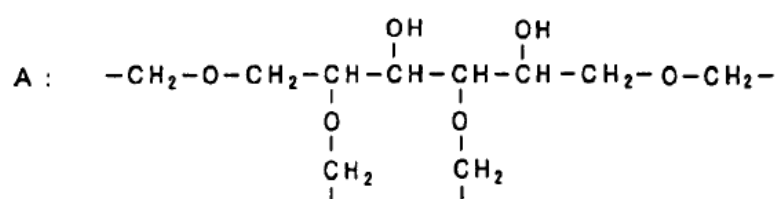
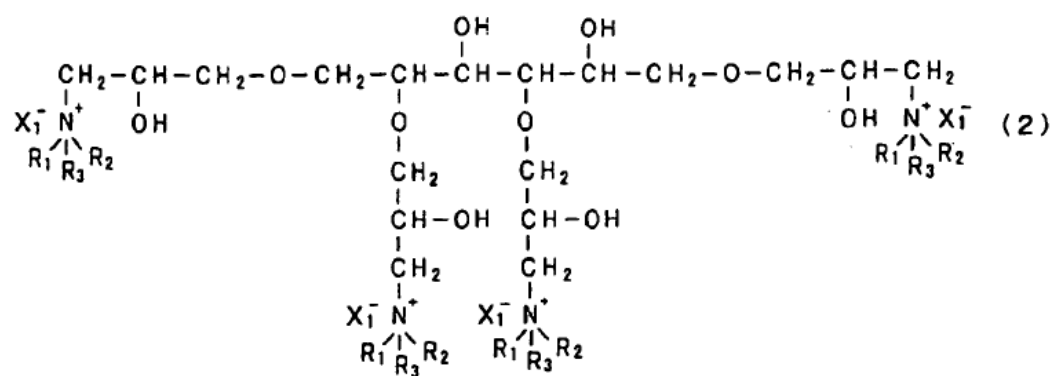
(En la fórmula anterior, R_1 y R_2 indican cada uno un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxialquilo, un grupo éter, un grupo aromático, un grupo alquilo sustituido con grupo aromático, un grupo hidrocarbonado insaturado y un grupo alquilo, A indica un residuo de compuesto epoxídico y n indica un número entero de 1 o mayor.)

Los ejemplos concretos de R_1 y R_2 en la estructura del compuesto de amina con un esqueleto específico incluyen grupo hidroxietilo, grupo hidroxisopropilo (ambos grupos hidroxialquilo), grupo 2-etoxietilo, grupo 2-propoxietilo (ambos grupos éter), grupo fenilo, grupo naftilo (ambos grupos aromáticos), grupo tolilo, grupo xililo, grupo cumenilo, grupo 1-feniletilo (todos grupos alquilo sustituidos con grupo aromático), grupo alilo, grupo 1-propenilo, grupo isopropenilo, grupo 1-butenilo, grupo 2-butenilo, grupo 2-metilalilo (todos grupos hidrocarbonados insaturados), grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo heptilo y grupo octilo (todos grupos alquilo). Desde el punto de vista de la solubilidad en agua, no son deseables grupos sustituyentes con un número excesivamente grande de átomos de carbono; es deseable que el número de átomos de carbono por grupo sustituyente sea de 8 o menos.

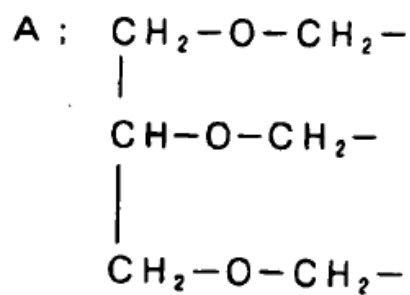
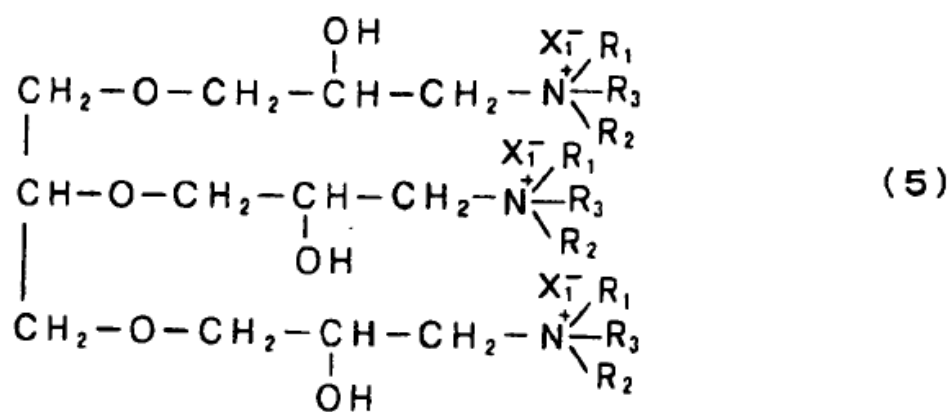
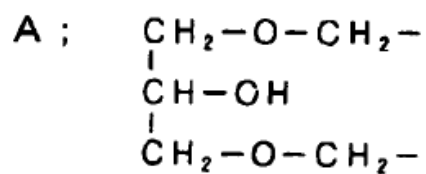
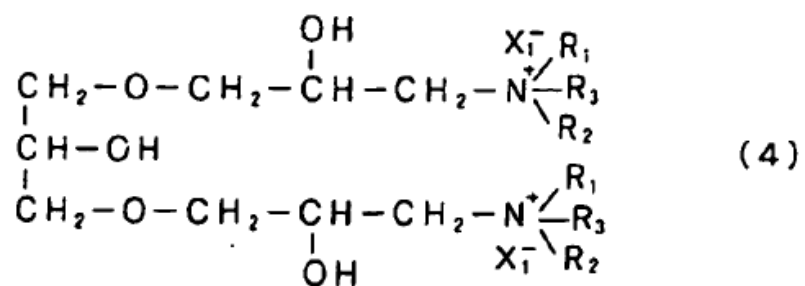
Los ejemplos de agentes de cuaternización que pueden usarse para cuaternizar el nitrógeno incluyen haluros de alquilo, cloruro de bencilo, ácido dimetilsulfúrico, bromuro de alilo y similares. R_3 y X_1^- en las fórmulas generales (2) a (9) se determinan mediante este agente de cuaternización.

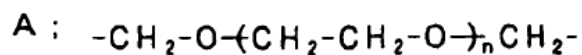
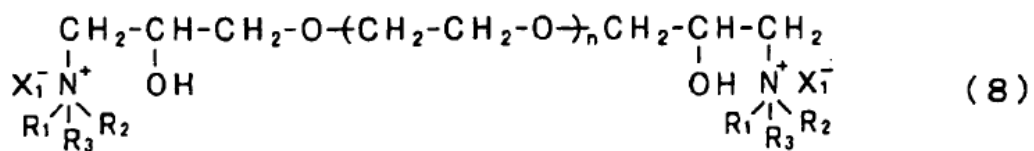
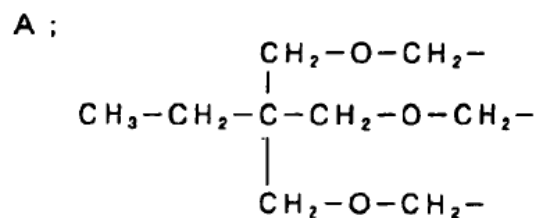
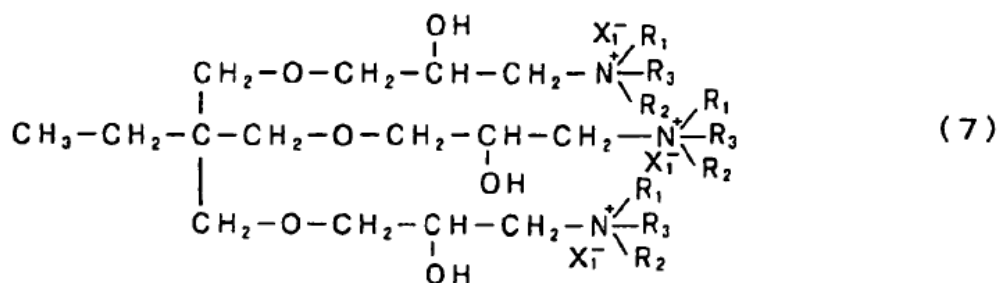
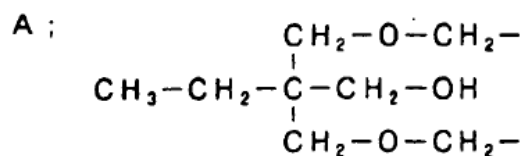
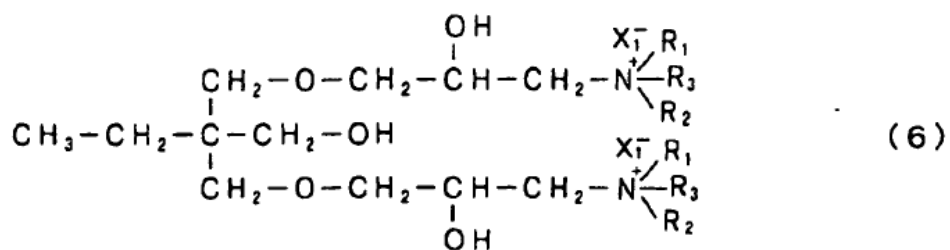
Son deseables grupos alquilo con de 1 a 8 átomos de carbono como grupo alquilo en R_3 . Incluso son más deseables grupos alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono.

Son deseables compuestos que tienen un enlace éter lineal en el residuo de compuesto epoxídico A como compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico mencionado anteriormente; son deseables compuestos expresados por las siguientes fórmulas generales (2) a (9) como compuesto de amina cuaternaria mencionado anteriormente en el que el residuo de compuesto epoxídico A tiene un enlace éter lineal. Estos compuestos pueden obtenerse usando poliglicidil éteres de alcoholes polihidroxilados, por ejemplo, poliglicidil éteres de sorbitol, poliglicidil éteres de poliglicerol, poliglicidil éteres de glicerol, poliglicidil éteres de trimetilolpropano, diglicidil éteres de etilenglicol, diglicidil éteres de polietilenglicol, diglicidil éteres de propilenglicol, diglicidil éteres de polipropilenglicol o similares como compuestos de material de partida que tienen uno o más grupos epoxi por molécula. Además, los compuestos expresados por las siguientes fórmulas generales (2) a (9) no necesitan usarse individualmente, sino que también pueden usarse "tal como están" en mezclas en casos en los que el producto fabricado se obtiene como una mezcla, tal como se indica por ejemplo mediante los compuestos expresados por las fórmulas generales (6) y (7). Los residuos de compuestos epoxídicos A en las fórmulas generales (2) a (9) son tal como se muestra a continuación.

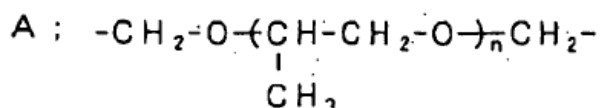
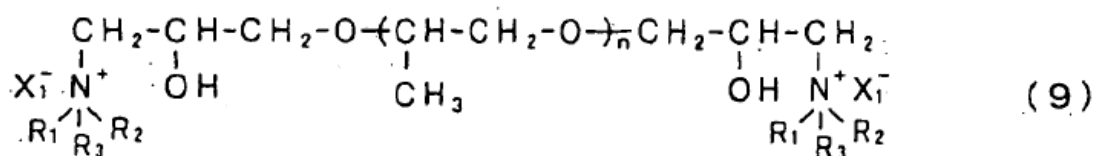


(n: un número entero de 1 a 5)





(n: un número entero de 1 a 22)

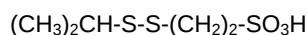
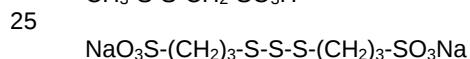
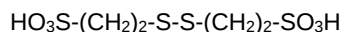
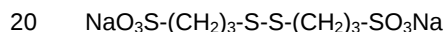
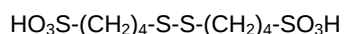
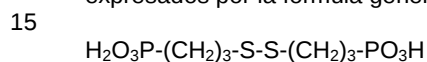


(n: un número entero de 1 a 3)

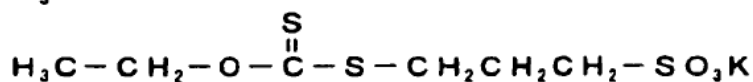
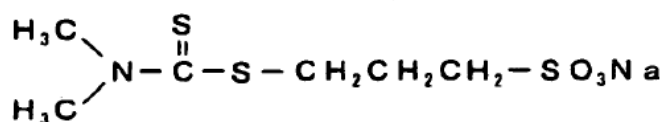
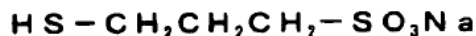
- 5 (En las fórmulas generales (2) a (9), R_1 y R_2 indican cada uno un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxialquilo, un grupo éter, un grupo aromático, un grupo alquilo sustituido con grupo aromático, un grupo hidrocarbonado insaturado y un grupo alquilo, R_3 indica un grupo bencilo, un grupo alilo o un grupo alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono, A indica un residuo de compuesto epoxídico y X_1^- indica Cl^- , Br^- o CH_3SO_4^- .)

- 10 Además, es deseable que el compuesto de organo-azufre sea un compuesto que tenga una fórmula estructural expresada por la fórmula general (10) u (11) anterior.

Pueden mencionarse los siguientes compuestos, y son deseables para su uso, como compuestos de organo-azufre expresados por la fórmula general (10) anterior.



- 30 Además, pueden mencionarse los siguientes compuestos, y son deseables para su uso, como compuestos expresados por la fórmula general (11) anterior.



La razón del compuesto de amina cuaternaria y el compuesto de organo-azufre en la disolución electrolítica está en el intervalo de 1:5 a 5:1 en cuanto a razón en peso, y está preferiblemente en el intervalo de 1:2 a 2:1. Es deseable que la concentración del compuesto de amina cuaternaria en la disolución electrolítica de cobre sea de 1 a 50 ppm.

5 Además del compuesto de organo-azufre y el compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico mencionados anteriormente, pueden añadirse aditivos conocidos universalmente, por ejemplo, compuestos de poliéter tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y similares, y otros compuestos tales como polietilenimina, colorantes de fenazina, pegamentos, celulosa y similares, a la disolución electrolítica de cobre.

10 Además, la tarjeta laminada revestida de cobre obtenida laminando la lámina de cobre electrolítica de la presente invención es una tarjeta laminada revestida de cobre que es superior en cuanto a alargamiento y resistencia a la tracción a temperaturas normales y altas temperaturas.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

15 La figura 1 muestra el espectro de FT-IR de un compuesto obtenido como ejemplo de síntesis de un compuesto de amina cuaternaria que tiene una estructura especificada.

20 La figura 2 muestra el espectro de ^1H -RMN de un compuesto obtenido como ejemplo de síntesis de un compuesto de amina cuaternaria que tiene una estructura especificada.

La figura 3 muestra el espectro de ^{13}C -RMN de un compuesto obtenido como ejemplo de síntesis de un compuesto de amina cuaternaria que tiene una estructura especificada.

25 La figura 4 es un diagrama que muestra un ejemplo de un aparato de fabricación de láminas de cobre electrolíticas.

Explicación de los símbolos

1 Tambor de cátodo

30 2 Ánodo

3 Hueco

35 4 Lámina sin procesar

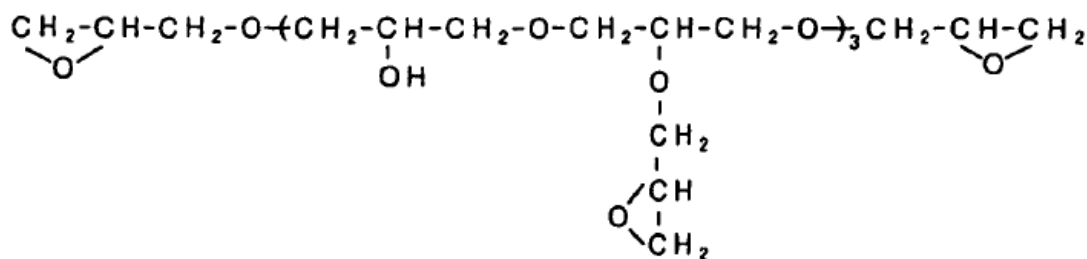
MEJOR MODO PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION

La presente invención se describirá en detalle en cuanto a los ejemplos a continuación.

40 Ejemplo de síntesis de compuesto de amina cuaternaria con esqueleto específico

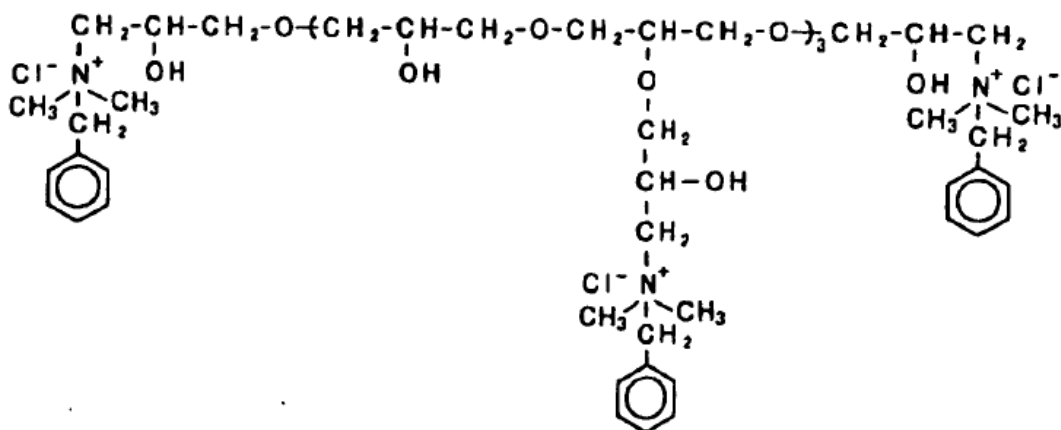
Se colocaron 10,0 g de un compuesto epoxídico expresado por la fórmula química mostrada a continuación (Denacol EX-521 fabricado por Nagase Kasei Kogyo K.K.) (grupos epoxi: 0,0544 mol) y 61,2 g de una disolución acuosa al 40% de dimetilamina (0,544 mol) en un matraz de tres bocas, y se llevó a cabo una reacción durante 3 horas a 60°C usando un tubo condensador con nieve carbónica - metanol como medio de enfriamiento. Posteriormente, se retiró el tubo condensador, y se sopló nitrógeno y se eliminó la dimetilamina en exceso. Después de eso, se añadieron 6,88 g (0,0544 mol) de cloruro de bencilo, y se logró la cuaternización realizando una reacción durante 3 horas a 100°C.

50



Se identificó el compuesto que se produjo mediante la reacción mediante FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN. Los espectros de FT-IR, ^1H -RMN y ^{13}C -RMN del compuesto así obtenido se muestran en las figuras 1 a 3. El compuesto producido era un compuesto de amina cuaternaria expresado por la siguiente fórmula química.

55



A continuación, se produjeron compuestos de amina cuaternaria de la misma manera que en la fabricación de la amina cuaternaria mencionada anteriormente, excepto porque se cambió la dimetilamina usada en la síntesis del compuesto de amina por dibencilamina, bis(2-etoxietil)amina, dietanolamina, difenilamina o dialilamina.

Ejemplos 1 a 12 y ejemplos comparativos 1 a 9

Se fabricó una lámina de cobre electrolítica con un grosor de 35 μm usando el aparato de fabricación de láminas de cobre electrolíticas mostrado en la figura 4. La composición de la disolución electrolítica era tal como se muestra a continuación, y las cantidades de aditivos eran tal como se muestra en la tabla 1.

Cu: 90 g/l

H₂SO₄: 80 g/l

Cl: 60 ppm

Temperatura: de 55 a 57°C

Aditivo A: Sal de sodio de disulfuro de bis(3-sulfopropilo) (SPS fabricada por Raschig Co.)

Aditivo B: Sal de sodio de ácido 3-mercapto-1-propanosulfónico (MPS fabricada por Raschig Co.)

Aditivo C: Compuesto de amina cuaternaria con la estructura especificada obtenido en el ejemplo de síntesis mencionado anteriormente

C1: Producto de dibencilamina modificado con cloruro de bencilo

C2: Producto de bis(2-etoxietil)amina modificado con cloruro de bencilo

C3: Producto de dietanolamina modificado con cloruro de bencilo

C4: Producto de difenilamina modificado con cloruro de bencilo

C5: Producto de dialilamina modificado con cloruro de bencilo

C6: Producto de dimetilamina modificado con cloruro de bencilo

Se midió la rugosidad de superficie Rz (μm) de cada una de las láminas de cobre electrolíticas obtenidas para el lado de la superficie rugosa, es decir, el lado opuesto de la superficie lustrosa, según la norma JIS B 0601, y se midieron el alargamiento a temperatura normal (%), la resistencia a la tracción a temperatura normal (kgf/mm^2), el alargamiento a alta temperatura (%) y la resistencia a la tracción a alta temperatura (kgf/mm^2) según la norma IPC-TM650. Los resultados se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	Aditivo A (ppm)	Aditivo B (ppm)	Aditivo C (ppm)						Rz (µm)	Alargamiento a temperatura normal (%)	Resistencia a la tracción a temperatura normal (kgf/mm ²)	Alargamiento a alta temperatura (%)	Resistencia a la tracción a alta temperatura (kgf/mm ²)
			C1	C2	C3	C4	C5	C6					
Ejemplo 1	50	0	50	0	0	0	0	0	1,12	8,20	33,2	14,9	22,7
Ejemplo 2	50	0	0	50	0	0	0	0	1,10	6,72	31,5	17,2	22,0
Ejemplo 3	50	0	0	0	50	0	0	0	0,95	8,80	30,5	17,9	20,0
Ejemplo 4	50	0	0	0	0	50	0	0	1,20	8,80	36,5	12,3	20,1
Ejemplo 5	50	0	0	0	0	0	50	0	1,12	7,12	33,9	11,9	21,0
Ejemplo 6	50	0	0	0	0	0	0	50	0,99	6,82	30,5	16,5	21,5
Ejemplo 7	0	50	50	0	0	0	0	0	1,15	8,30	33,1	15,1	19,9
Ejemplo 8	0	50	0	50	0	0	0	0	1,13	6,99	30,5	16,3	23,4
Ejemplo 9	0	50	0	0	50	0	0	0	0,98	9,20	35,0	18,2	23,1
Ejemplo 10	0	50	0	0	0	50	0	0	1,12	8,81	37,2	13,2	23,0
Ejemplo 11	0	50	0	0	0	0	50	0	1,23	7,30	36,0	12,5	21,3
Ejemplo 12	0	50	0	0	0	0	0	50	0,94	6,90	32,1	16,9	21,0
Ej. comp. 1	0	0	0	0	0	0	0	0	5,8	8,90	37,9	12,6	20,7
Ej. comp. 2	100	0	0	0	0	0	0	0	5,5	0,2	10,3	1,0	15,3
Ej. comp. 3	0	100	0	0	0	0	0	0	6,1	0,2	11,2	1,2	14,9
Ej. comp. 4	0	0	100	0	0	0	0	0	5,2	0,3	11,2	1,0	15,3
Ej. comp. 5	0	0	0	100	0	0	0	0	5,9	0,1	11,3	1,2	16,1
Ej. comp. 6	0	0	0	0	100	0	0	0	5,2	0,2	12,4	1,5	15,1
Ej. comp. 7	0	0	0	0	0	100	0	0	5,9	0,2	12,2	1,0	14,1
Ej. comp. 8	0	0	0	0	0	0	100	0	5,3	0,1	12,5	1,3	16,2
Ej. comp. 9	0	0	0	0	0	0	0	100	5,7	0,1	13,2	1,0	13,3

Ej. comp.: Ejemplo comparativo

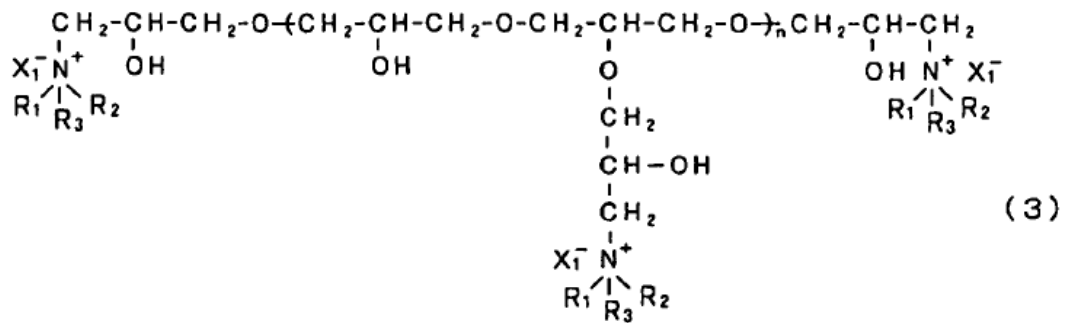
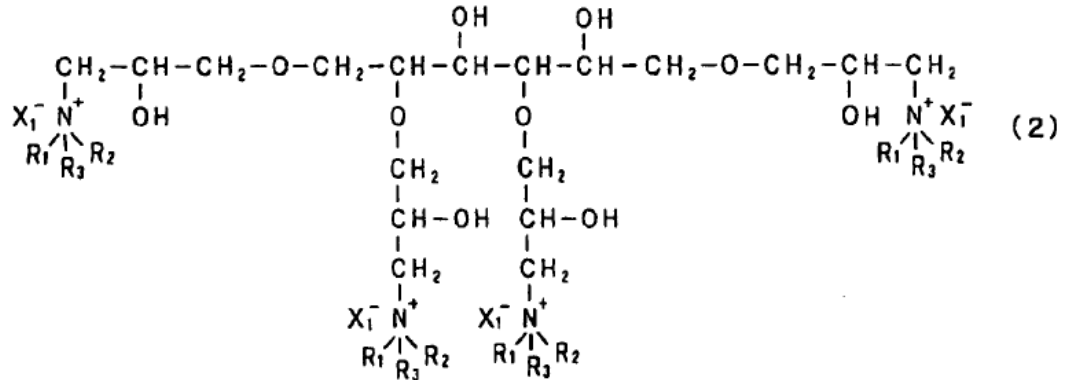
Tal como se muestra en la tabla 1 anterior, en los ejemplos 1 a 12, en los que se añadieron los aditivos de la presente invención (compuesto de organo-azufre y compuesto de amina cuaternaria con una estructura especificada), la rugosidad de superficie Rz estaba en el intervalo de 0,94 a 1,23 μm , el alargamiento a temperatura normal era del 6,72 al 9,20%, la resistencia a la tracción a temperatura normal era de 30,5 a 37,2 kgf/mm^2 , el alargamiento a alta temperatura era del 11,9 al 18,2% y la resistencia a la tracción a alta temperatura era de 19,9 a 23,4 kgf/mm^2 . Por tanto, a pesar del hecho de que se logró un perfil notoriamente bajo, el alargamiento a temperatura normal, la resistencia a la tracción a temperatura normal, el alargamiento a alta temperatura y la resistencia a la tracción a alta temperatura mostraron todos características superiores en comparación con las del ejemplo comparativo 1, en el que no se añadieron aditivos. Por otro lado, en el ejemplo comparativo 1, en el que no se añadieron aditivos, y los ejemplos comparativos 2 a 9 en los que sólo se añadió uno de los aditivos, no pudo lograrse un perfil bajo. Además, en casos en los que sólo se añadió uno de los aditivos, se obtuvieron también malos resultados en cuanto al alargamiento a temperatura normal, resistencia a la tracción a temperatura normal, alargamiento a alta temperatura y resistencia a la tracción a alta temperatura.

15 APLICABILIDAD INDUSTRIAL

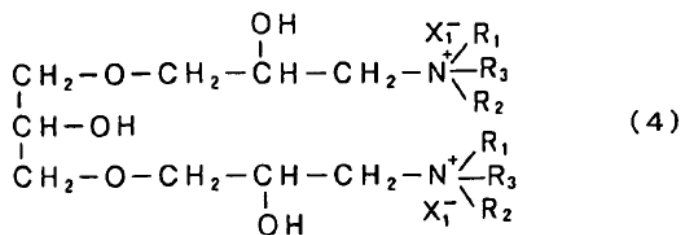
Tal como se describió anteriormente, la disolución electrolítica de cobre de la presente invención, a la que se le añade un compuesto de organo-azufre y un compuesto de amina cuaternaria que tiene una estructura especificada, es extremadamente eficaz en el logro de un perfil bajo en la superficie rugosa de la lámina de cobre electrolítica obtenida usando esta disolución. Además, no sólo las características de alargamiento a temperaturas normales sino también las características de alargamiento a alta temperatura pueden mantenerse eficazmente, y puede obtenerse de manera similar una alta resistencia a la tracción. El uso de los aditivos anteriores en combinación es esencial para esta invención y las propiedades superiores anteriores no pueden lograrse sin usarlos.

REIVINDICACIONES

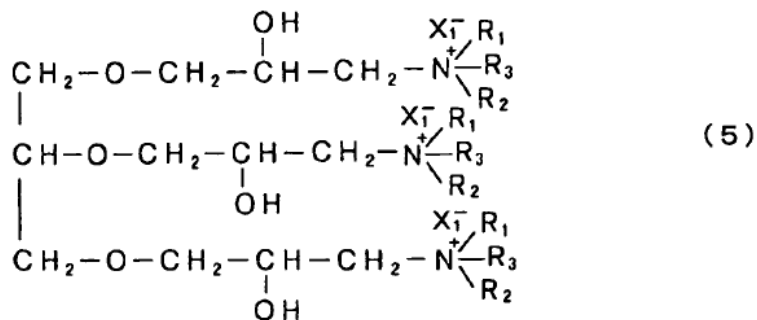
1. Disolución electrolítica de cobre que contiene como aditivos un compuesto de organo-azufre y un compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico que se obtiene mediante una reacción de adición entre un compuesto que tiene uno o más grupos epoxi por molécula y un compuesto de amina, seguido por una cuaternización del nitrógeno, en la que el compuesto de amina cuaternaria con un esqueleto específico es uno de los compuestos expresados por las siguientes fórmulas generales (2) a (9),



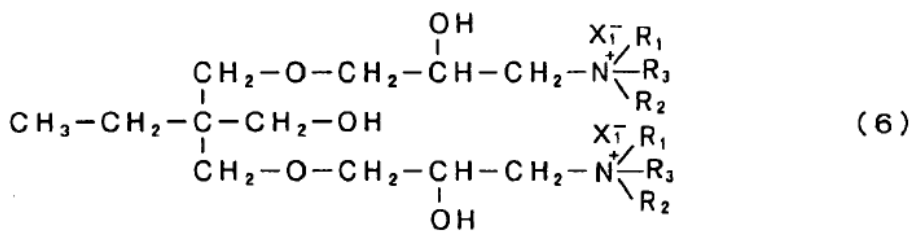
(n: un número entero de 1 a 5)



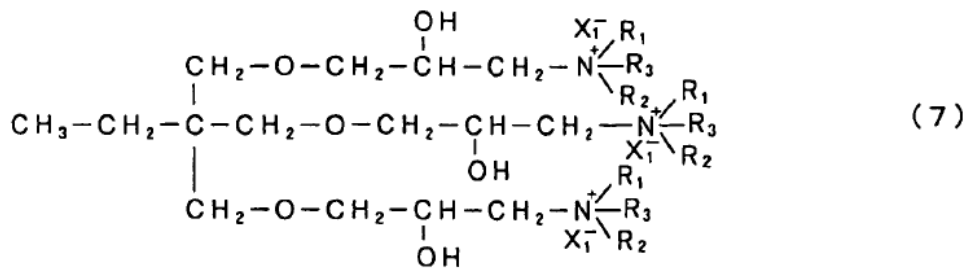
;



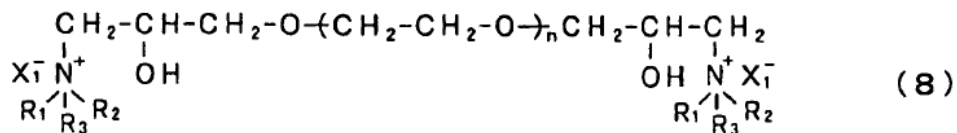
;



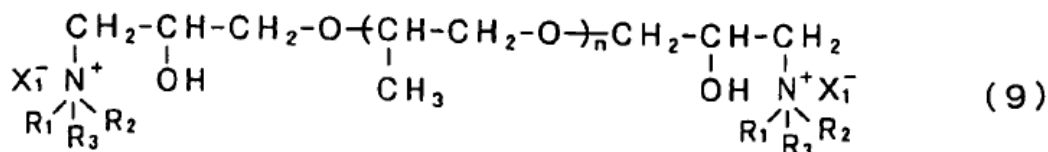
;



;



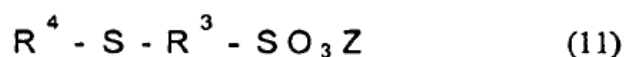
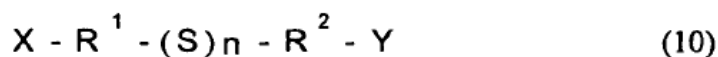
(n: un número entero de 1 a 22); y



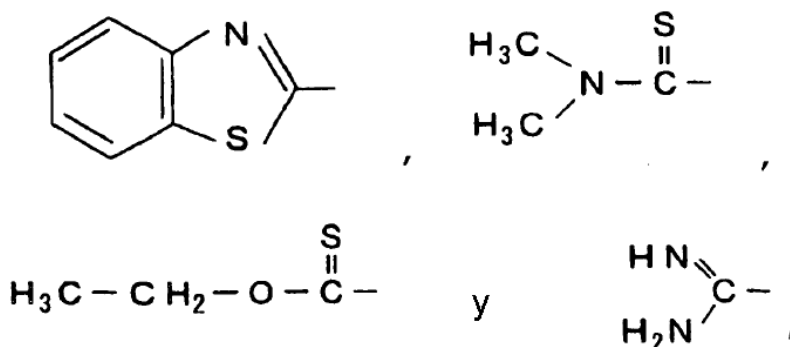
(n: un número entero de 1 a 3);

5 (en las fórmulas generales (2) a (9), R₁ y R₂ indican cada uno un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo hidroxialquilo, un grupo éter, un grupo aromático, un grupo alquilo sustituido con grupo aromático, un grupo hidrocarbonado insaturado y un grupo alquilo, R₃ indica un grupo bencilo, un grupo alilo o un grupo alquilo con de 1 a 5 átomos de carbono y X₁⁻ indica Cl⁻, Br⁻ o CH₃SO₄⁻.)

10 2. Disolución electrolítica de cobre según la reivindicación 1, que se **caracteriza porque** el compuesto de organo-azufre es un compuesto expresado por la siguiente fórmula general (10) u (11),



15 (en las fórmulas generales (10) y (11), R¹, R² y R³ indican cada uno un grupo alquileo con de 1 a 8 átomos de carbono, R⁴ indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en hidrógeno



20 X indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico y un grupo de sal de amonio o grupo de sal de metal alcalino de ácido sulfónico o ácido fosfónico, Y indica un grupo seleccionado del grupo que consiste en un grupo ácido sulfónico, un grupo ácido fosfónico y un grupo de sal de sodio o potasio de ácido sulfónico o ácido fosfónico, Z indica hidrógeno, sodio o potasio y n es 2 ó 3.)

25 3. Lámina de cobre electrolítica que se fabrica usando la disolución electrolítica de cobre según la reivindicación 1 ó 2, teniendo la lámina de cobre electrolítica una rugosidad de superficie Rz de 0,94 a 1,23 μm, y teniendo un alargamiento a temperatura normal del 6,72 al 9,20%, una resistencia a la tracción a temperatura normal de 30,5 a 37,2 kgf/mm², un alargamiento a alta temperatura del 11,9 al 18,2% y una resistencia a la tracción a alta temperatura de 19,9 a 23,4 kgf/mm².

30 4. Tarjeta laminada revestida de cobre que se forma usando la lámina de cobre electrolítica según la reivindicación 3.

Fig. 1

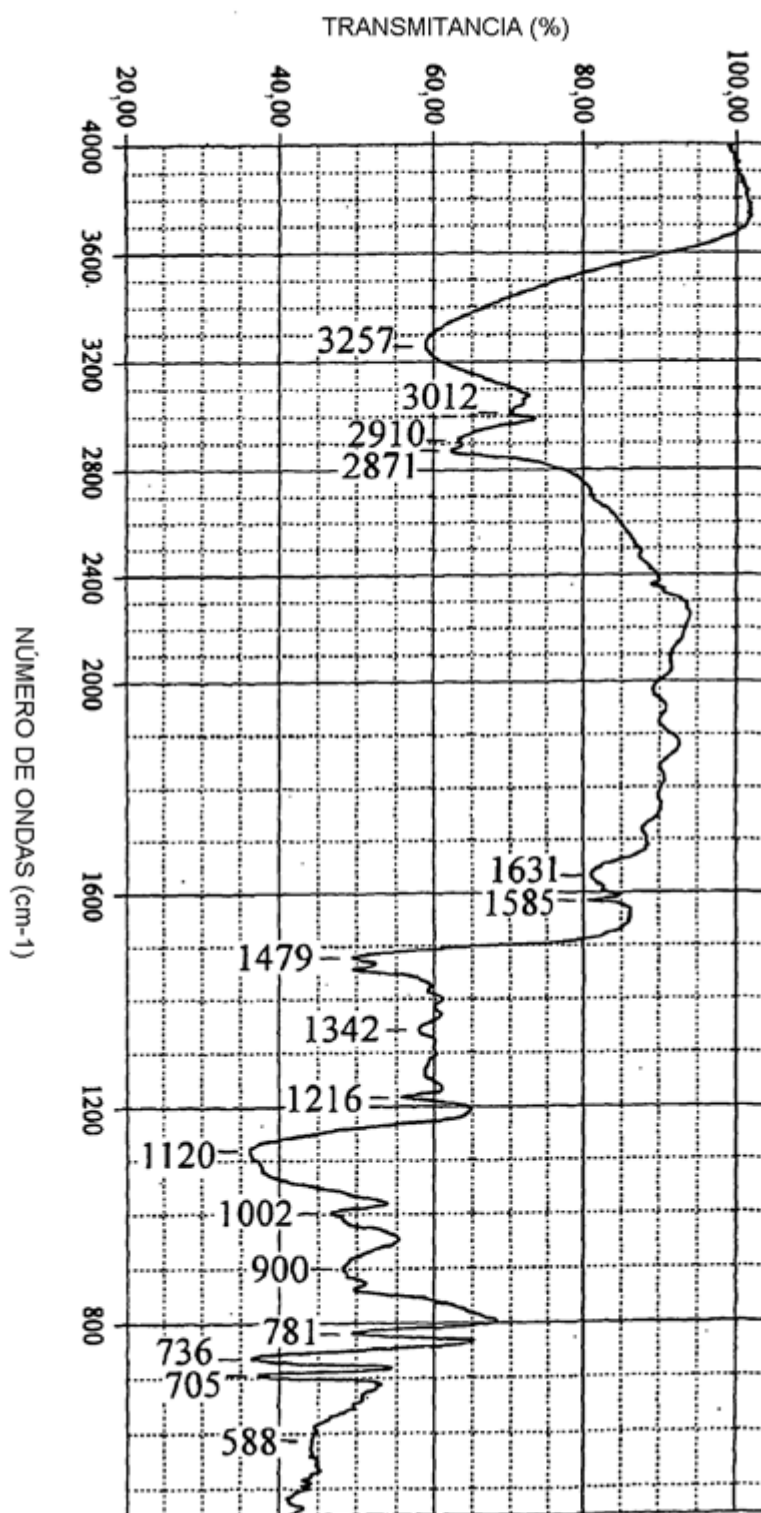


FIG. 2

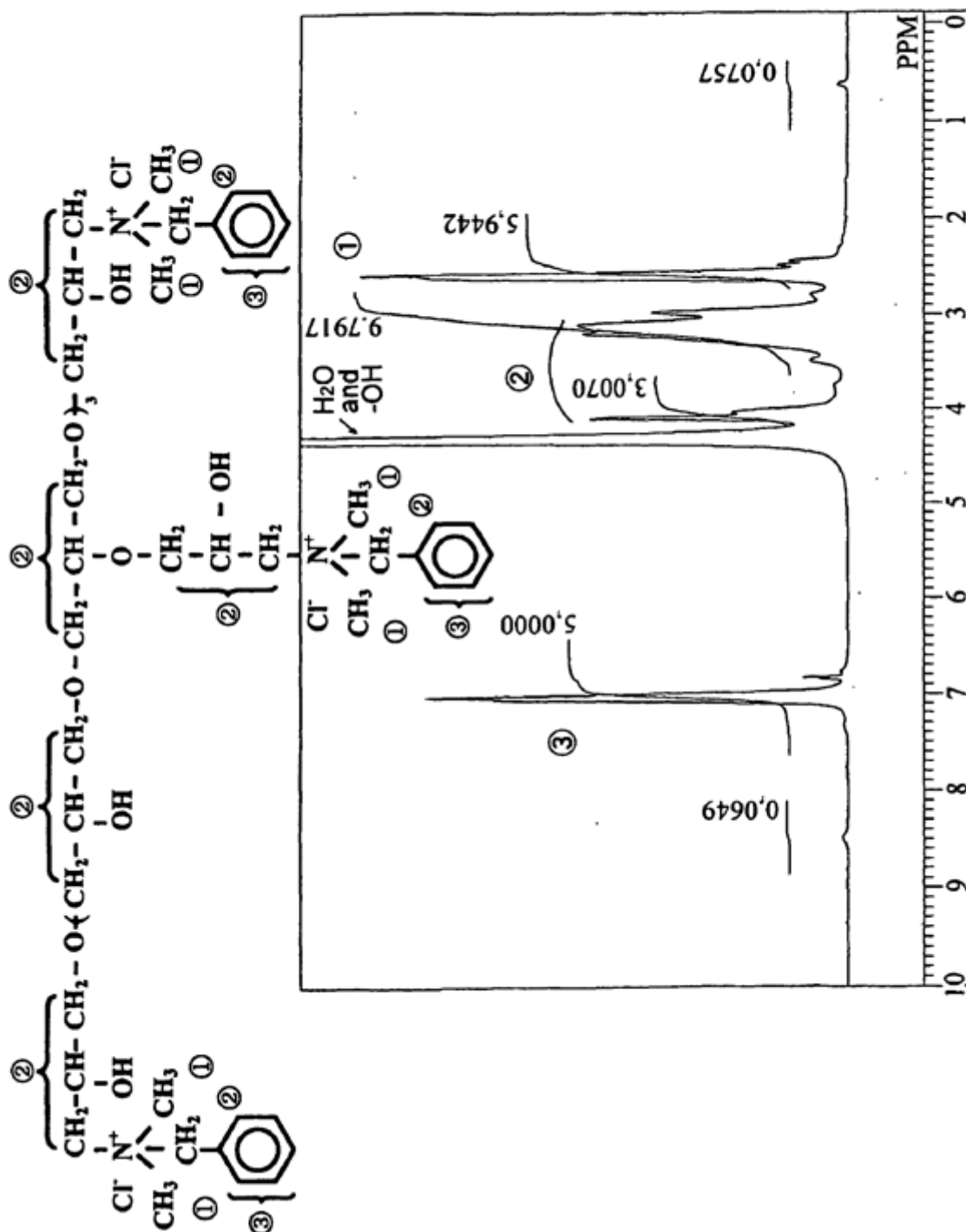


FIG. 3

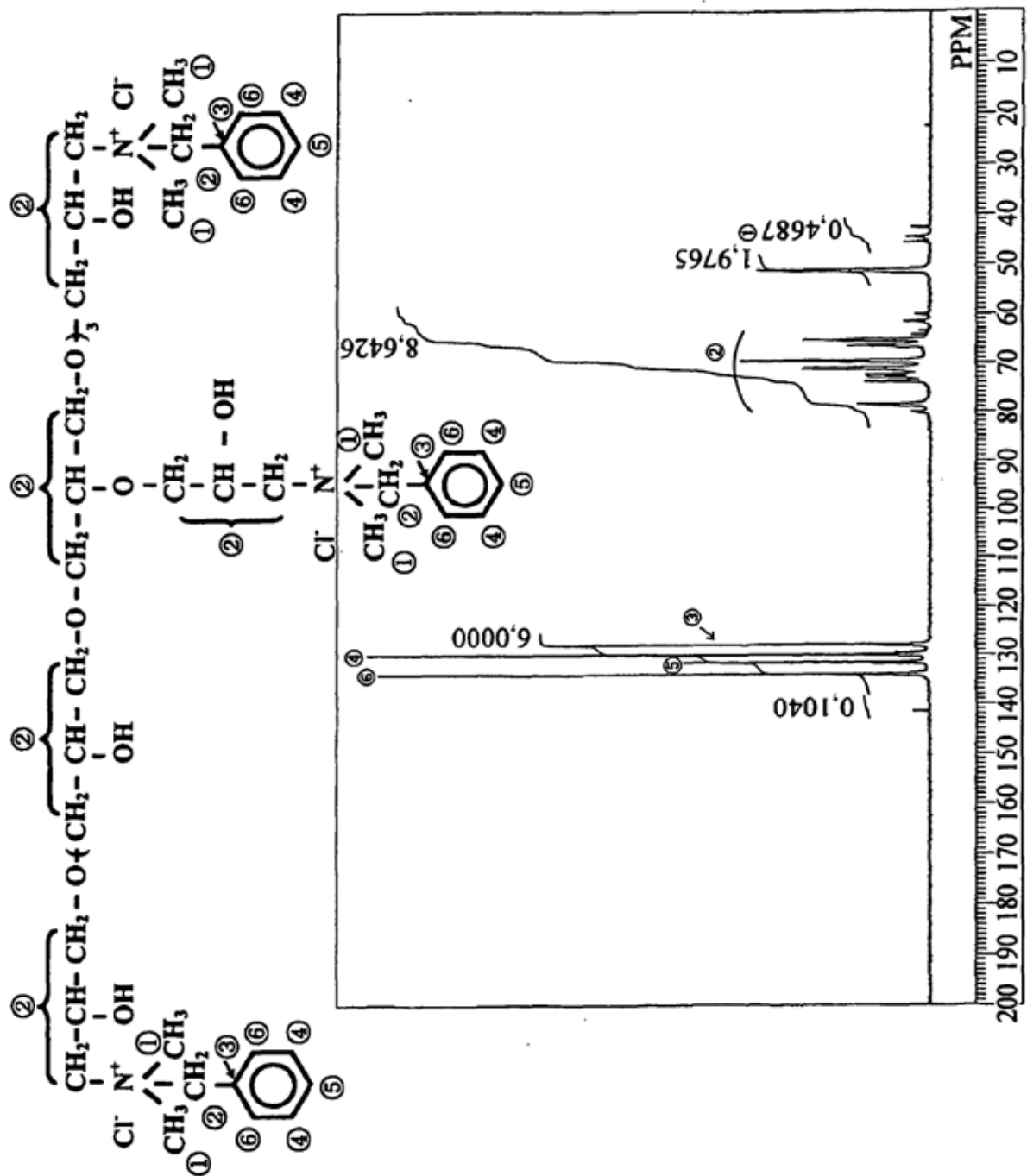


FIG. 4

