

# 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔 表面处理工艺研究

刘耀<sup>1</sup>, 陆冰沪<sup>2</sup>, 樊小伟<sup>1</sup>, 李大双<sup>2</sup>, 师慧娟<sup>1</sup>,  
杜鹏康<sup>1</sup>, 张钰松<sup>1</sup>, 谭育慧<sup>1</sup>, 唐云志<sup>1</sup>

(1.江西理工大学, 江西 赣州 341000; 2.安徽铜冠铜箔有限公司, 安徽 池州 247100)

**摘要:** **目的** 提高电解铜箔深镀粗化效果。**方法** 采用电沉积对 35  $\mu\text{m}$  电解铜箔进行表面处理。通过 AFM、SEM、XRD、剥离强度测试、表面粗糙度测试以及循环伏安等分析测试手段, 系统地研究了钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂对电解铜箔形貌与性能的影响。**结果** 粗化液中加入钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂, 可以提高粗化层均匀性和致密性, 改善深镀效果, 当 HEC、SPS 和钨酸钠添加量分别为 5、50、60 mg/L 时, 综合深镀处理效果最佳, 粗糙度  $R_z$  和剥离强度分别为 7.50  $\mu\text{m}$  和 2.14 N/mm, 该性能指标显著优于粗化原液处理试样。复合添加剂促使还原峰电位由 -0.644 V 负移至 -0.674 V, 电极极化增强。电沉积速率由 33.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  下降至 29.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ , 抑制效果显著。峰顶瘤点形貌由尖刺状向光滑圆润的形貌转变, 效果明显改善; 同时, 粗化层由(111)、(200)晶面显著向(220)晶面择优取向。**结论** 粗化液中加入钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂可以显著提升电解铜箔深镀效果, 改善剥离强度及表面粗糙度, 并促进晶面向(220)晶面择优取向。

**关键词:** 电解铜箔; 电化学; 表面; 电子材料; 形貌; 粗糙度

**中图分类号:** TQ153.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2020)11-0168-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2020.11.018

## Deeply Coarsening Surface Treatment of Electrolytic Copper Foil with Sodium Tungstate Composite Additive

LIU Yao<sup>1</sup>, LU Bing-hu<sup>2</sup>, FAN Xiao-wei<sup>1</sup>, LI Da-shuang<sup>2</sup>, SHI Hui-juan<sup>1</sup>, DU Peng-kang<sup>1</sup>,  
ZHANG Yu-song<sup>1</sup>, TAN Yu-hui<sup>1</sup>, TANG Yun-zhi<sup>1</sup>

(1.Jiangxi University of Science and Technology, Ganzhou 341000, China;

2.Anhui Tongguan Copper Foil Co., Ltd, Chizhou 247100, China)

**ABSTRACT:** The work aims to enhance the deeply coarsening effect of electrolytic copper foil. The surface treatment of 35  $\mu\text{m}$  electrolytic copper foils was conducted by electro-deposition method, and the influence of sodium tungstate-HEC-SPS composite additive on surface morphology and performance of electrolytic copper foil was systematically studied by AFM,

收稿日期: 2020-01-06; 修订日期: 2020-10-17

Received: 2020-01-06; Revised: 2020-10-17

基金项目: 国家自然科学基金 (21761013, 21671086)

Fund: National Natural Science Foundation of China (21761013, 21671086)

作者简介: 刘耀 (1991—), 男, 博士研究生, 主要研究方向为高性能铜箔的制备与表面处理。

**Biography:** LIU Yao (1991—), Male, Doctoral candidate, Research focus: preparation and surface treatment of high performance copper foil.

**通讯作者:** 唐云志 (1975—), 男, 博士, 教授, 主要研究方向为高性能铜箔的制备与表面处理。邮箱: tangyunzhi75@163.com

**Corresponding author:** TANG Yun-zhi (1975—), Male, Doctor, Professor, Research focus: preparation and surface treatment of high performance copper foil. E-mail: tangyunzhi75@163.com

**引文格式:** 刘耀, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔表面处理工艺研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 168-176.

LIU Yao, LU Bing-hu, FAN Xiao-wei, et al. Deeply coarsening surface treatment of electrolytic copper foil with sodium tungstate composite additive[J]. Surface technology, 2020, 49(11): 168-176.

SEM, XRD, peel strength test, surface roughness test and cyclic voltammetry. The sodium tungstate-HEC-SPS composite additive in the coarsening solution promoted the uniformity and compaction of coarsening coating layer, and improved the effect of deep plating. When the additive amounts of HEC, SPS and sodium tungstate were 5, 50, 60 mg/L respectively, the comprehensive deep plating effect was the best and the roughness  $R_z$  and peel strength reached 7.504  $\mu\text{m}$  and 2.139 N/mm separately. The performance indicator was better than that in coarsening sample treatment. The composite additive reduced the reductive spike potential from  $-0.644\text{ V}$  to  $-0.674\text{ V}$ , which significantly enhanced the polarization of the electrode. The rate of electro-deposition decreased from 33  $\mu\text{m/h}$  to 29.8  $\mu\text{m/h}$ , which inhibited the deposition effectively. The surface morphology of the nodule on the peak of copper foil peak turned from spininess into smoothness, and was improved obviously. Meanwhile, the preferential orientation of the copper foil coarsening layer accelerated the orientation from (111) and (200) to (220). Adding the sodium tungstate-HEC-SPS composite additive into coarsening solution can significantly enhance the deep plating effect of electrolytic copper foil, improve the peel strength and surface roughness, and promote the preferred orientation (220).

**KEY WORDS:** electrolytic copper foil; electrochemistry; surface treatment; electronic materials; morphology; roughness

铜箔作为电子元件的“联接枢纽”，是锂离子电池、覆铜板、线路板等的重要原材料，广泛应用于能源动力、电子电路和通信工程等领域<sup>[1-4]</sup>。在覆铜板制备中，铜箔通常需要经过粗化、固化及钝化等一系列表面处理工艺。其中，粗化是铜箔表面处理中最为关键的步骤<sup>[5]</sup>，其目的是通过在生箔表面电沉积一层微米级铜颗粒，以增强铜箔与树脂板的剥离强度，防止松脱。深镀能力是影响粗化效果的重要因素之一<sup>[6]</sup>。深镀粗化能在峰谷凹凸的铜箔轮廓表面沉积一层均匀、致密的铜颗粒，有效避免因尖端放电造成沉积颗粒仅在尖部聚集而导致粗化层出现刺突、不均匀现象，实现减小粗化枝晶、降低粗糙值、提高比表面积、增大剥离强度等效果。深镀粗化对提升铜箔组织性能，促进覆铜板行业发展，特别是当前 5G 通信用高端覆铜板具有重要意义。

目前，国内铜箔企业大都参照国外，处理技术较为落后，粗化效果仅停留在提高剥离强度上，对于深镀效果仍不理想，严重影响了铜箔性能，造成覆铜板印制线路存在因铜牙长而短路的风险。电镀添加剂是改善表面处理效果最为简单经济、易于操作的方法。相关报道表明，有机添加剂明胶<sup>[7-8]</sup>具有促进阴极极化、细化晶粒的作用；聚乙二醇<sup>[9-12]</sup>对  $\text{Cu}^{2+}$  的电沉积表现出抑制性与润湿性；羟乙基纤维素<sup>[20-21]</sup>作用于铜箔既能提升表面光亮度，也能降低粗糙度；聚二硫二丙烷磺酸钠<sup>[13-16]</sup>可提高电沉积效率，改善晶面择优取向。在无机添加剂方面，钨酸钠<sup>[22-23]</sup>可缩合成缩合酸 ( $\text{WO}_4^{4-} \rightarrow \text{W}_7\text{O}_{24}^{6-}$ )，形成多金属含氧酸离子，有利于调变络合物的结构，同时钨、铜离子电荷密度相差大，易形成稳定的电荷转移络合物，对于电沉积作用显著。此外，相关表面处理研究大多局限于实验室小电流、长流程<sup>[24-27]</sup>工艺方法，虽然可以避免尖端放电，达到深镀粗化效果，但这并不切合铜箔实际生产短时高效的要求，对传统铜箔生产缺乏指导作用。已有研究表明，HEC/SPS 复合添加剂能够显著降低电沉积铜晶粒尺寸，但电流密度超过 20  $\text{A/dm}^2$  后，电沉积过程难以控制，且沉积时间过短，仅为 0.2 s<sup>[28-29]</sup>。简志

超等<sup>[30]</sup>通过调控添加剂的方法，研究了铜箔在电流密度 30  $\text{A/dm}^2$  以上的表面处理工艺，效果比较理想，但其沉积时间超过 5 s，剥离强度仅为 1.8 N/mm，难以满足短时高效的要求。冯绍斌等<sup>[31]</sup>通过调控钼酸盐复合添加剂，显著改善了铜箔比表面积，提高了机械性能，但电流密度超过 20  $\text{A/dm}^2$ ，易导致铜箔烧焦、掉粉，且处理时间长达 10 s。

因此，同时满足深镀粗化和短时高效（大电流密度）双重标准的表面处理工艺还有待进一步探索。为解决实际生产需求，本文选取羟乙基纤维素（HEC）、聚二硫二丙烷磺酸钠（SPS）以及钨酸钠为复合添加剂，采用大电流、短时间处理工艺，研究了电解铜箔粗化行为，探索添加剂对  $\text{Cu}^{2+}$  沉积电化学作用，综合分析了深镀粗化形貌与组织性能规律，最终获得了深镀效果佳、剥离强度高、组织性能好的铜箔粗化效果。

1 实验

1.1 实验原料

本研究所需原料及相关技术指标如表 1 所示，均通过市场购置，其中实验所用铜箔生箔由安徽铜冠铜箔有限公司提供。

表 1 原料及相关参数指标

Tab.1 Raw materials and relevant parameter indicators

Raw materials	Parameter indicators
Raw foil	Thickness is 35 $\mu\text{m}$
$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	AR
$\text{H}_2\text{SO}_4$	AR
HEC	Purity $\geq 99.9\%$
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Purity $\geq 99\%$
SPS	Purity $\geq 98\%$
$\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$	AR
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	AR
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	Purity $\geq 99\%$
Silane coupling agent	KH560

## 1.2 工艺流程

实验对铜箔生箔毛面进行表面处理,其工艺流程为:酸洗→清洗→粗化→固化→清洗→钝化→清洗→涂覆有机膜→烘干。其中,酸洗工艺为:10%硫酸溶液,对生箔表面清洗10 s。粗化工艺为:粗化原液为10 g/L  $\text{Cu}^{2+}$ +100 g/L 硫酸,添加剂为1~6 mg/L HEC+20~60 mg/L SPS+30~70 mg/L 钨酸钠,温度35℃,电流密度30 A/dm<sup>2</sup>,时间4 s。固化工艺为: $\text{Cu}^{2+}$  60 g/L,硫酸100 g/L,温度35℃,电流密度30 A/dm<sup>2</sup>,时间4 s。钝化工艺为: $\text{K}_4\text{P}_2\text{O}_7$  160 g/L,  $\text{Zn}^{2+}$  5 g/L,  $\text{Ni}^{2+}$  1 g/L,温度40℃,电流密度2 A/dm<sup>2</sup>,时间4 s。涂覆有机膜工艺为:1.5%硅烷偶联剂 KH 560,浸泡处理10 s。烘干工艺为:用180℃热风将处理后的铜箔吹干。

## 1.3 形貌分析与性能测试

通过 TESCAN MIRA 3 和 Thermo Ultradry 高倍扫描电镜进行表面微观形貌分析。采用 Kb 1211 抗剥离测试仪在室温下进行剥离强度性能测试,测试参考标准 IPC-TM-650 2.4.8《覆金属箔板的剥离强度》,剥离强度为铜箔与树脂板结合强度,同一样品测试三次,取平均值。采用 Mahr PS 10 粗糙度仪进行表面

粗糙度测试,同一样品测试三次,取平均值。采用辰华电化学工作站进行循环伏安扫描,测定系统为三电极体系,以铜箔为研究电极,铂电极为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,扫描速度为20 mV/s。采用 OXFORD MFP3D 原子力显微镜进行表面形貌测试。采用 Miniflex X 射线衍射仪进行 X 射线衍射分析,扫描角度10°~90°。

## 2 结果与讨论

### 2.1 HEC 含量对铜电沉积的影响

为了便于考察添加剂效果,先采用未加入任何添加剂的粗化原液进行表面处理。图1为粗化原液处理前后铜箔的表面形貌,可以看出,处理前的铜箔表面为非常光滑的凹凸轮廓,经30 A/dm<sup>2</sup>大电流、短流程的表面处理后,产生了非常严重的尖端放电效应,大量的铜颗粒沉积在铜箔表面轮廓的峰顶部,呈尖刺状,铜峰腰部和底部的颗粒数量非常少,深镀效果非常有限,尽管剥离强度达到1.92 N/mm,但粗糙度  $R_z$  高至10.23 μm。后期加工极易引起爆板现象,难以满足覆铜板的压合要求。

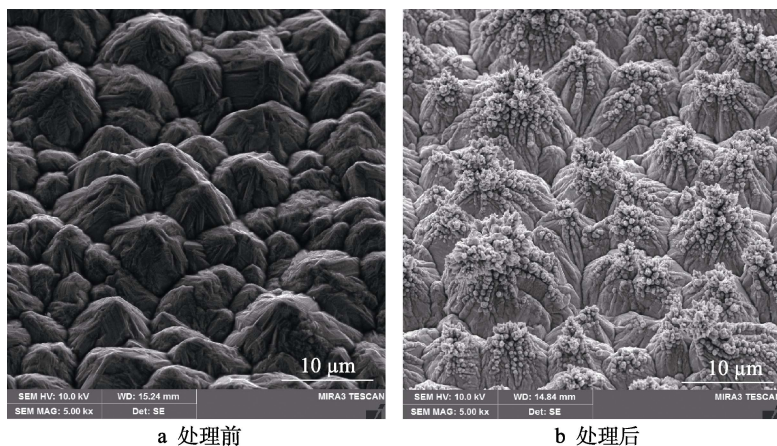


图1 粗化原液处理前后铜箔的表面形貌

Fig.1 Surface morphology of copper foil (a) before and (b) after coarsening dope treatment

在前一步实验的基础上,以粗化液中 HEC 含量为变量,SPS 含量为40 mg/L,钨酸钠含量为50 mg/L,研究 HEC 含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响,如图2所示。可以看出,随着 HEC 含量的增加,处理后箔材的表面粗糙度  $R_z$  逐渐下降,当 HEC 含量为5 mg/L 时,粗糙度  $R_z$  仅为7.53 μm,剥离强度为2.07 N/mm。但是,随着 HEC 含量的继续增加,剥离强度大幅下降,当 HEC 含量为7 mg/L 时,粗糙度  $R_z$  为7.36 μm,剥离强度仅为1.99 N/mm,表明过量的 HEC 将明显降低抗剥离强度。

图3为 HEC 含量对铜箔表面形貌的影响。HEC 含量为1 mg/L 时,对电沉积的抑制作用非常有限,尖端放电作用比较显著,沉积在铜峰顶的颗粒数量

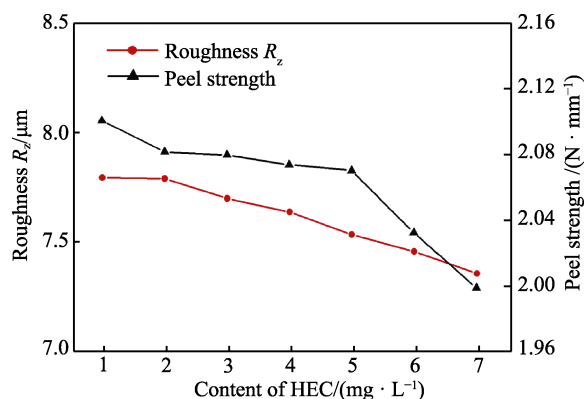


图2 HEC 含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响

Fig.2 Effect of HEC content on roughness and peel strength of copper foil



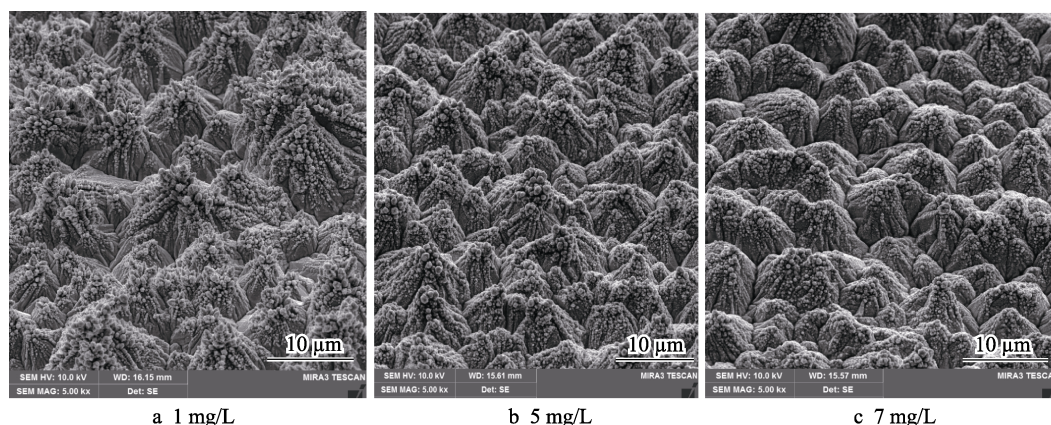


图 3 HEC 含量对铜箔表面形貌的影响

Fig.3 Effect of HEC content on the surface morphology of copper foil

多、尺寸大,这种形貌对后期加工性能会产生不良的影响,与树脂压合极易产生爆板现象,铜峰的中部和底部几乎没有晶粒,深镀效果较差。随着 HEC 含量的上升,当 HEC 含量为 5 mg/L 时,沉积的颗粒达到峰底,峰顶的瘤点生长受到抑制,电沉积深镀效果好。当 HEC 含量继续上升至 7 mg/L 时,峰顶的颗粒瘤点尺寸减小,从性能上表现为粗糙度下降,瘤点对基板的钉扎作用减弱,剥离强度显著下降。因此,当 HEC 含量为 5 mg/L 时,处理后铜箔具有较好的综合性能。

## 2.2 SPS 含量对铜电沉积的影响

在确定 HEC 含量的基础上,进一步考察粗化液中 SPS 含量对电沉积的影响。实验中,以粗化液中 SPS 含量为变量,HEC 含量为 5 mg/L,钨酸钠含量为 50 mg/L,研究 SPS 含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响,如图 4 所示。由图可知,铜箔表面粗糙度  $R_z$  随着 SPS 的含量上升而降低,当 SPS 含量为 50 mg/L 时,粗糙度  $R_z$  达到极低值 7.55  $\mu\text{m}$ ,随后当 SPS 含量继续上升,粗糙度  $R_z$  略有上升。随着 SPS 含量的增加,剥离强度逐渐上升,当 SPS 含量为 50 mg/L 时,剥离强度达到峰值 2.12 N/mm,当 SPS 含量为 70 mg/L 时,剥离强度有所下降。图 5 为 SPS

含量对铜箔表面形貌的影响,当 SPS 含量为 30 mg/L 时,铜箔表面铜峰的中部和底部沉积了一层较均匀的微米级晶粒,深镀效果良好,但晶粒过于细小,对剥离强度的提升非常有限。当 SPS 含量上升至 50 mg/L 时,铜峰上沉积的晶粒和峰顶瘤点的尺寸均有所增大。当 SPS 含量继续上升至 70 mg/L 时,过量的 SPS 加速了尖端放电的效应,铜峰峰顶的瘤点尺寸进一步增大,铜峰中部及底部晶粒数量减少。因此,当 SPS 含量为 50 mg/L 时,处理后的铜箔具有较好的综合性能。

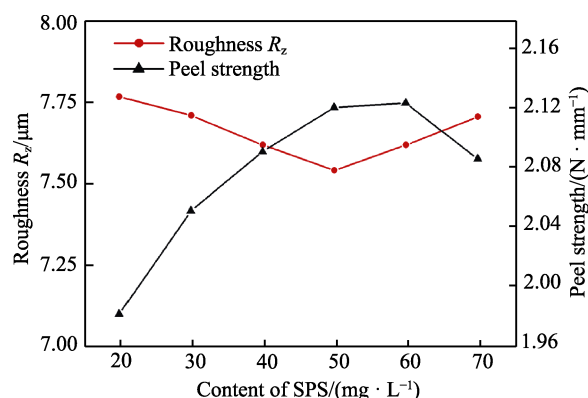


图 4 SPS 含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响

Fig.4 Effect of SPS content on the roughness and peel strength of copper foil

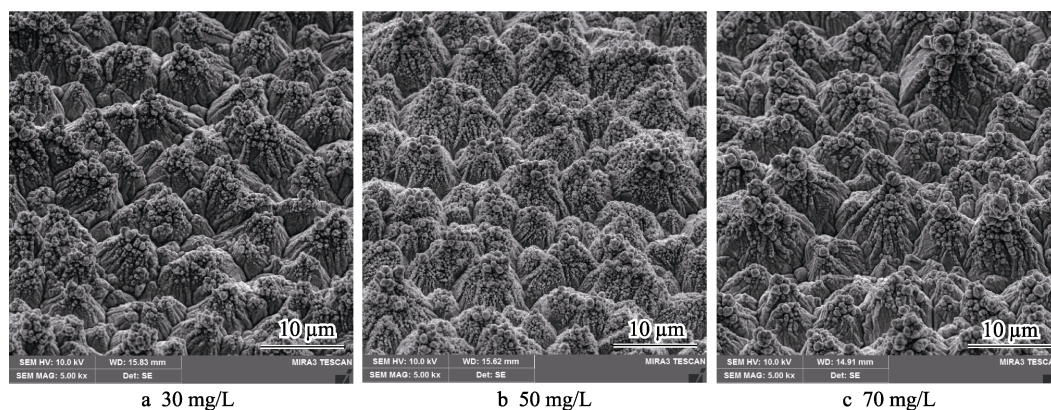


图 5 SPS 含量对铜箔表面形貌的影响

Fig.5 Effect of SPS content on the surface morphology of copper foil



### 2.3 钨酸钠含量对铜电沉积的影响

进一步以粗化液中钨酸钠含量为变量, HEC 含量为 5 mg/L, SPS 含量为 50 mg/L, 研究钨酸钠含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响, 如图 6 所示。可以看出, 剥离强度随着钨酸钠含量的增加而上升, 当钨酸钠含量为 60 mg/L 时, 达到峰值, 约为 2.13 N/mm, 随后有所下降, 但是表面粗糙度  $R_z$  一直随着钨酸钠含量的增加而上升。

图 7 为钨酸钠含量对铜箔表面形貌的影响。可以看出, 钨酸钠含量为 30 mg/L 时, 钨酸络合作用对铜晶粒电沉积的深镀效果有限, 沉积在峰中部和底部的晶粒比较少; 当钨酸钠含量为 60 mg/L 时, 在铜峰的峰中部和底部沉积了一层较为均匀的晶粒, 峰顶形成较为圆润的瘤点; 当钨酸钠含量继续上升至 70 mg/L 时, 铜峰顶瘤点尺寸有所减小, 峰中部和底部晶粒数量有所减少。这是过量的钨酸根产生的络合作用显著, 导致铜离子沉积受到阻碍所致。因此, 当钨酸钠含量为

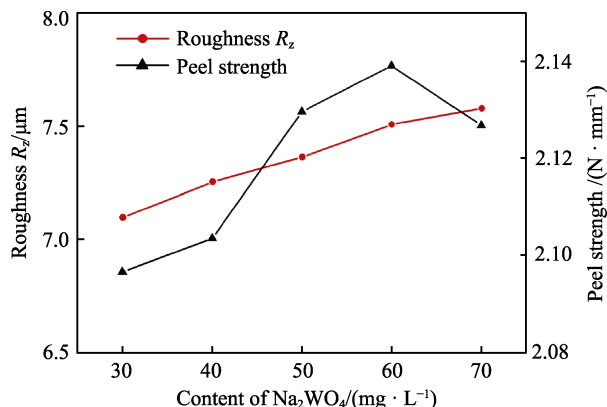


图 6 钨酸钠含量对铜箔粗糙度和剥离强度的影响  
Fig.6 Effect of sodium tungstate content on roughness and peel strength of copper foil

60 mg/L 时, 综合深镀处理效果最佳,  $R_z$  和剥离强度分别为 7.50  $\mu\text{m}$  和 2.14 N/mm。非常值得一提的是, 无论从粗糙度还是从剥离强度等性能指标来看, 本研究的深镀效果在同类文献报道中处于领先水平<sup>[30-32]</sup>。

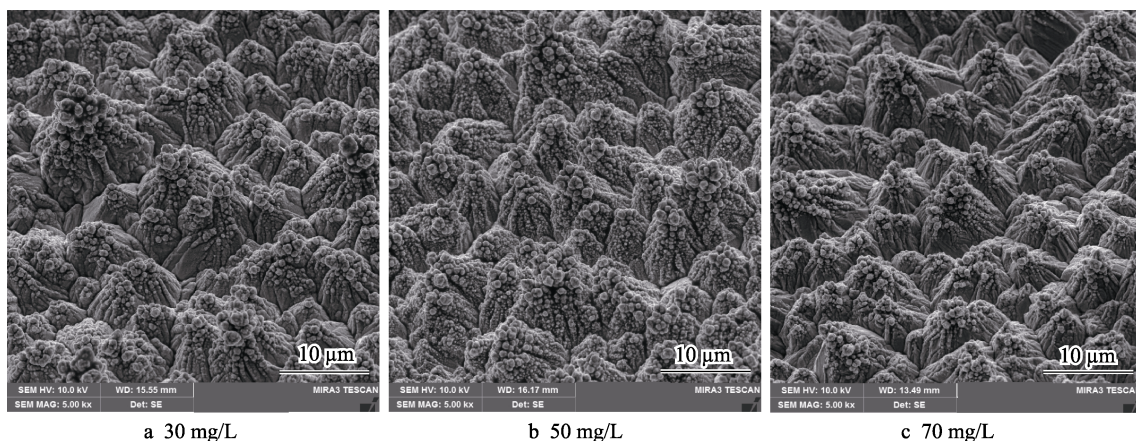


图 7 钨酸钠含量对铜箔表面形貌的影响

Fig.7 Effect of sodium tungstate content on the surface morphology of copper foil

### 2.4 HEC-SPS-钨酸钠复合添加剂对镀铜液的电位及电沉积速率的影响

结合前面三种添加剂独立变量的效果, 考察了同时添加 HEC-SPS-钨酸钠复合添加剂对电位及电沉积的效果, 实验以 HEC、SPS 与钨酸钠添加量分别为 5、50、60 mg/L 作为镀液配液。图 8 为添加复合添加剂的粗化液与粗化原液的循环伏安曲线图。由图可知, 粗化原液的还原电位为 -0.644 V。与粗化原液比较, HEC-SPS-钨酸钠复合添加剂使粗化液的还原峰向电位更负的方向移动, 由 -0.644 V 下降至 -0.674 V, 显著提升了电极极化能力, 表明钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂对粗化液中铜的电沉积起到抑制作用。

图 9a 为添加钨酸钠-HEC-SPS 的粗化液与粗化原液电沉积质量随时间的变化图, 可以看出, 随着电沉积时间的延长, 沉积在铜箔表面的微米级铜晶粒数量

增多, 表现为铜箔的质量增量增大。由于钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂有增大电极极化、抑制电沉积速率的

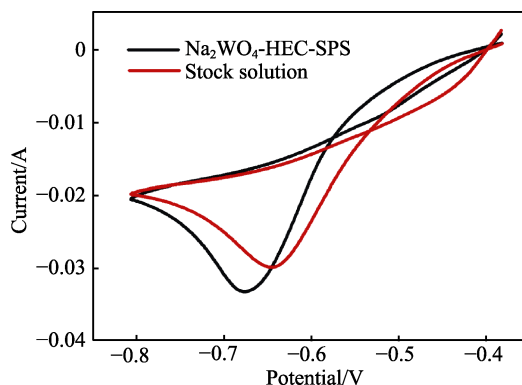


图 8 添加钨酸钠-HEC-SPS 的粗化液与粗化原液循环伏安测试

Fig.8 Cyclic voltammetry of sodium tungstate-HEC-SPS additive and coarsening solution

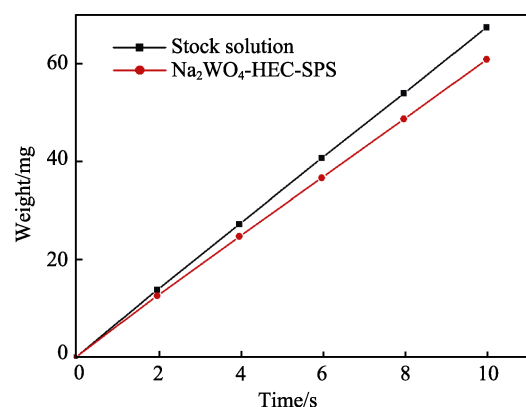
作用,随着电沉积时间的延长,铜箔质量增量显著低于粗化原液处理试样。

沉积速率根据公式(1)计算<sup>[15]</sup>:

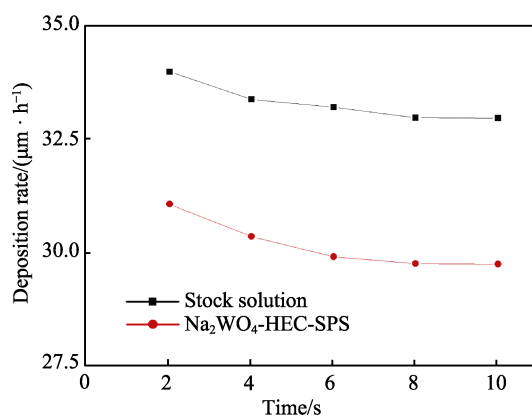
$$V = \frac{10\,000\Delta m}{\rho St} \quad (1)$$

式中,  $V$  为沉积速率,  $\Delta m$  为质量增量,  $t$  为电沉积时间(取值为 0~10 s),  $S$  为电沉积面积(实测值 3.38 dm<sup>2</sup>),  $\rho$  为沉积元素的密度(铜密度 8.9 g/cm<sup>3</sup>)。

将图 9a 数据代入与公式(1)中, 计算钨酸钠-HEC-SPS 与粗化原液对电沉积速率的影响, 如图 9b 所示。由图可知, 随着电沉积时间的延长, 沉积速率呈平缓下降趋势, 电沉积时间为 8 s 时趋于稳定, 粗化原液与钨酸钠-HEC-SPS 添加剂电沉积速率分别为 33.0  $\mu\text{m}/\text{h}$  和 29.8  $\mu\text{m}/\text{h}$ 。这是由于在电流不变的情况下, 随着电沉积时间的延长, 铜离子在阴极电沉积, 由于添加剂与  $\text{Cu}^{2+}$  形成络合物在铜箔沉积界面吸附, 阻挡了沉积过程, 导致电沉积效率下降, 电镀速率缓慢下降<sup>[33]</sup>。相对粗化原液, 钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂对电沉积效率具有显著抑制作用, 这与前面测试循环伏安曲线(图 8)的结果一致。



a 样品质量随时间的变化

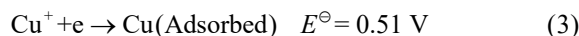
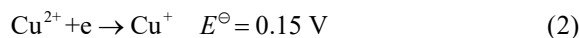


b 电沉积速率

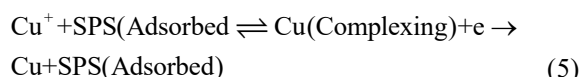
图 9 添加钨酸钠-HEC-SPS 的粗化液与粗化原液中电沉积效率的对比

Fig.9 Effect of sodium tungstate-HEC-SPS and coarsening solution on electrodeposition efficiency: a) change of sample quality with time; b) electro-deposition rate

根据以往的报道,在强酸介质中,  $\text{Cu}^{2+}$  还原由连续的两步放电反应和一个结晶过程组成, 反应过程如式(2)所示<sup>[6]</sup>。



由上述公式可知, 钨酸钠对铜电沉积的影响机制主要包括以下两方面: 一方面, 在电沉积过程中形成中间体  $\text{Cu}^+$ , 当镀液中含有一定量  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  时, 根据软硬酸碱原理<sup>[34]</sup>,  $\text{Cu}^+$  与  $\text{WO}_4^{2-}$  形成酸碱配体络合物, 减小中心离子放电速度, 提高阴极极化; 另一方面,  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  弱氧化及钝化作用使电极表面形成  $\text{Cu}_2\text{O}$ <sup>[35]</sup>, 进一步导致阴极极化增大, 阻抗增加, 阻碍电沉积过程。此外, SPS 与  $\text{Cu}^+$  发生络合反应, 形成络合物, 从而降低  $\text{Cu}^+$  的扩散系数, 显著抑制  $\text{Cu}^+$  的放电, 增加电沉积铜的过电位, 提高沉积反应活化能, 阻止铜离子放电, 控制阴极反应速率, 反应过程如式(5)所示<sup>[36]</sup>。而 HEC 主要作用是影响铜的结晶过程<sup>[37]</sup>。因此, 本文中硫酸镀铜体系的电沉积, 主要是在钨酸钠、SPS 二元络合共同作用下, 显著提高了电沉积铜的阴极极化, 表现为还原峰电位与电流均发生负移。



## 2.5 钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂对表面形貌及结构的影响

为了更好地从微观的角度展示和分析粗化处理效果, 通过三维原子力显微镜考察了铜箔表面微观形貌。如图 10a 所示, 当镀液中为粗化原液时, 电沉积后, 铜箔表面铜峰上晶粒呈现为较多杂乱无章的树枝状, 这是由于晶粒沉积不均匀导致。而在镀液中电镀添加剂的作用下, 经表面处理后, 沉积的晶粒更为均匀, 铜峰尖端上形貌显著改善, 由尖刺状向光滑圆润的形貌转变<sup>[38]</sup>, 如图 10b 所示。这是由于在相同电沉积参数下, 钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂的络合作用, 有利于提高深镀效果, 抑制铜峰顶部的树枝状晶粒产生。

为了深入考察复合添加剂对铜箔表面晶面结构及取向的影响, 对样品做了 X 射线衍射分析。图 11 为添加剂与粗化原液处理试样的 X 射线衍射谱图, 由图可以看出, 在  $2\theta$  为  $43.4^\circ \pm 0.1^\circ$ 、 $50.5^\circ \pm 0.1^\circ$  和  $74.2^\circ \pm 0.1^\circ$  处出现了衍射峰, 与标准 PDF 卡片<sup>[39]</sup>面心立方铜的  $43.297^\circ$ 、 $50.433^\circ$  和  $74.140^\circ$  相对应的 (111)、(200) 和 (220) 衍射峰接近, 没有其他的杂质衍射峰, 表明粗化层为纯铜颗粒粗化层。表 2 为添加剂与粗化原液试样 X 射线衍射强度占比。由表可知, 与原液粗化试样相比, 复合添加剂粗化液粗化试样 (111) 与 (200) 晶面的衍射强度有所下降, 而 (220) 晶面衍射强度显著增强, 占比由 83.72% 提升至 89.03%。此外,

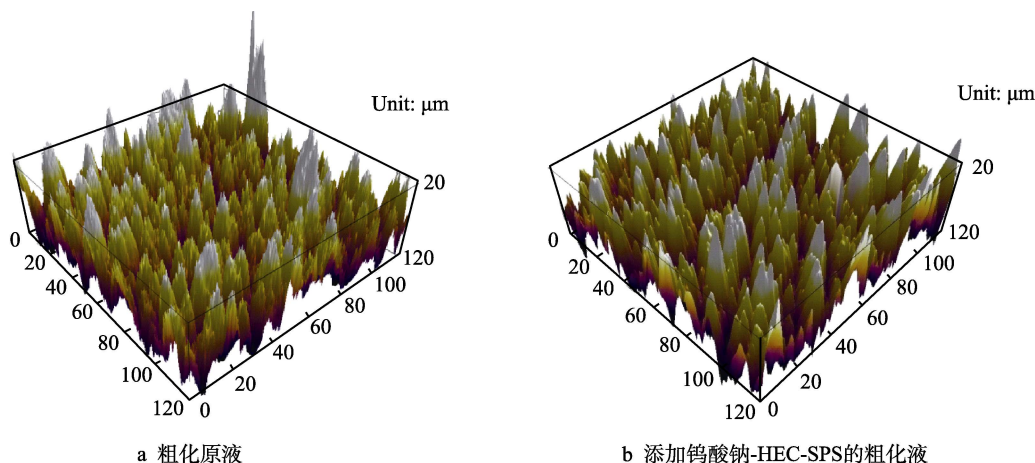


图10 铜箔表面三维原子力显微镜形貌

Fig.10 Three dimensional AFM image of copper foil surface: a) coarsening solution; b) sodium tungstate-HEC-SPS

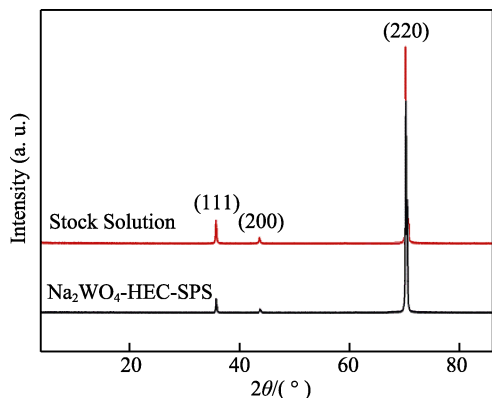
图11 添加剂粗化液与粗化原液处理试样X射线衍射谱图  
Fig.11 X-ray diffraction pattern of additives and coarsening solution

表2 添加剂粗化液与粗化原液粗化试样X射线衍射强度占比

Tab.2 Ratio of X-ray diffraction intensity of additive and coarsening solution sample

Sample	X-ray diffraction intensity/%		
	(111)	(200)	(220)
Stock solution	12.00	4.28	83.72
Na <sub>2</sub> WO <sub>4</sub> -HEC-SPS	7.56	3.41	89.03

经钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂粗化液粗化后,粗化层有(220)晶面择优取向的趋势,与文献[29,40]报道的一致。

### 3 结论

1) 粗化液中加入钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂,在  $30 \text{ A/dm}^2$  大电流密度下对  $35 \text{ μm}$  电解铜箔进行表面处理,通过 SEM 与 AFM 成像结果发现,该复合添加剂具有促进镀层均匀致密,显著改善深镀粗化等效果。当 HEC、SPS 和钨酸钠添加量分别为 5、50、60 mg/L 时,深镀处理效果最佳,粗糙度  $R_z$  和剥离强

度分别为  $7.50 \text{ μm}$  和  $2.14 \text{ N/mm}$ 。

2) 钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂促使粗化液还原峰电位由  $-0.644 \text{ V}$  负移至  $-0.674 \text{ V}$ ,表明复合添加剂具有促进电极极化的作用,可以显著抑制电沉积,电沉积速率由  $33.0 \text{ μm/h}$  下降至  $29.8 \text{ μm/h}$ ,峰顶瘤点形貌明显改善,由尖刺状向光滑圆润的形貌转变。

3) 粗化液加入钨酸钠-HEC-SPS 复合添加剂后,促进了铜箔粗化层晶面由(111)、(200)向(220)择优取向。

### 参考文献:

- [1] LI Xue-song, CAI Wei-wei, AN Jin-bo, et al. Large-area synthesis of high-quality and uniform graphene films on copper foils[J]. Science, 2009, 324(5932): 1312-1314.
- [2] XIA Lun-peng, GUO Peng, WANG Yan, et al. Multi-laminated copper nanoparticles deposited on conductive substrates for electrocatalytic oxidation of methanol in alkaline electrolytes[J]. Journal of power sources, 2014, 262(15): 232-238.
- [3] XIAO Ze-en, CHEN Jun, LIU Jiang, et al. Microcrystalline copper foil as a high performance collector for lithium-ion batteries[J]. Journal of power sources, 2019, 438: 226973.
- [4] DAI Cui-ying, WANG Zhuo, LIU Ke, et al. Effects of cycle times and C-rate on mechanical properties of copper foil and adhesive strength of electrodes in commercial LiCoO<sub>2</sub> LIBs[J]. Engineering failure analysis, 2019, 101: 193-205.
- [5] 金荣涛. 电解铜箔生产[M]. 长沙: 中南大学出版社, 2010.  
JIN Rong-tao. Production of electrolytic copper foil[M]. Changsha: Central South University Press, 2010.
- [6] 汪松. 印制板深孔酸性电镀铜添加剂的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011: 4-11.



- WANG Song. Research on compound additives used for copper electroplating on printed circuit board[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2011: 4-11.
- [7] CHANG Ting-ru, JIN Ying, WEN Lei, et al. Synergistic effects of gelatin and convection on copper foil electrodeposition[J]. *Electrochimica acta*, 2016, 211: 245-254.
- [8] MEUDURE C, RICQ L, HIHN J Y, et al. Adsorption of gelatin during electrodeposition of copper and tin-copper alloys from acid sulfate electrolyte[J]. *Surface & coatings technology*, 2014, 252: 93-101.
- [9] HSUAN L, TASI S T, WU Ping-heng, et al. Influence of additives on electroplated copper films and their solder joints[J]. *Materials characterization*, 2019, 147: 57-63.
- [10] CHOE S, KIM M, KIM H, et al. Degradation of poly(ethylene glycol-propylene glycol) copolymer and its influences on copper electrodeposition[J]. *Journal of electroanalytical chemistry*, 2014, 714-715: 85-91.
- [11] SEKAR R. Synergistic effect of additives on electrodeposition of copper from cyanide-free electrolytes and its structural and morphological characteristics[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2017, 27(7): 1665-1676.
- [12] DOW W, YEN M, LIU C, et al. Enhancement of filling performance of a copper plating formula at low chloride concentration[J]. *Electrochimica acta*, 2008, 53(10): 3610-3619.
- [13] 孙云飞, 王其伶, 徐策, 等. 挠性板用电解铜箔的黑色表面处理及其性能研究[J]. *贵州师范大学学报(自然科学版)*, 2017, 35(3): 107-110.
- SUN Yun-fei, WANG Qi-ling, XU Ce, et al. Black surface treatment and performance of electrolytic copper foil used for flexible printed circuit[J]. *Journal of Guizhou Normal University (natural sciences)*, 2017, 35(3): 107-110.
- [14] 苏世栋, 聂合贤, 何雪梅, 等. 挠性板通孔电镀配方与工艺优化研究[J]. *电镀与精饰*, 2017, 39(11): 12-17.
- SU Shi-dong, NIE He-xian, HE Xue-mei, et al. Optimization of plating formula and process for the electroplating of through hole of flexible plate[J]. *Plating & finishing*, 2017, 39(11): 12-17.
- [15] 卢建红, 焦汉东, 焦树强. 聚二硫二丙烷磺酸钠在二元络合化学镀铜体系中的作用[J]. *工程科学学报*, 2017, 39(9): 1380-1385.
- LU Jian-hong, JIAO Han-dong, JIAO Shu-qiang. Effect of sodium 3,3'-dithiodipropene sulfonate in a dual-ligand electroless copper system[J]. *Chinese journal of engineering*, 2017, 39(9): 1380-1385.
- [16] 易光斌, 杨湘杰, 彭文屹, 等. 电解铜箔翘曲原因分析[J]. *特种铸造及有色合金*, 2015(3): 244-247.
- YI Guang-bin, YANG Xiang-jie, PENG Wen-yi, et al. Analysis of bending of electrolytic copper foils[J]. *Special casting & nonferrous alloys*, 2015(3): 244-247.
- [17] 李立清, 安文娟, 王义. MPS 和氯离子在电镀铜盲孔填充工艺中的作用机理[J]. *表面技术*, 2018, 47(5): 122-129.
- LI Li-qing, AN Wen-juan, WANG Yi. Action mechanism of MPS and chloride ions in electroplating copper microvia filling[J]. *Surface technology*, 2018, 47(5): 122-129.
- [18] MOFFAT T P, WHEELER D, JOSELL D. Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system-I. Kinetic measurements: Influence of SPS[J]. *Journal of the electrochemical society*, 2004, 151(4): 262-271.
- [19] CHEN Yuan-ming, HE Wei, CHEN Xian-ming, et al. Plating uniformity of bottom-up copper pillars and patterns for IC substrates with additive-assisted electrodeposition[J]. *Electrochimica acta*, 2014, 120: 293-301.
- [20] 袁智斌. 锂电池用 8 微米超薄双面光电解铜箔工艺研究[D]. 南昌: 南昌大学, 2014: 34-35.
- YUAN Zhi-bin. Production technology of 8  $\mu\text{m}$  ultra-thin electrolytic copper foils with double shining used in lithium battery[D]. Nanchang: Nanchang University, 2014: 34-35.
- [21] 王海振, 胡旭日. 酸性镀铜添加剂对生产锂离子电池用双面光电解铜箔的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2019, 38(8): 4-6.
- WANG Hai-zhen, HU Xu-ri. Effects of additives for acid copper plating on electrolytic copper foils being bright on both sides for fabrication of lithium-ion batteries[J]. *Electroplating & finishing*, 2019, 38(8): 4-6.
- [22] 蒋堃, 卢建树. 钨酸钠含量对镁合金镍钨镀层性能的影响[J]. *材料保护*, 2018(7): 63-67.
- JIANG Kun, LU Jian-shu. Influence of  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  content on properties of electrodeposited Ni-W alloy coatings on magnesium alloy[J]. *Materials protection*, 2018(7): 63-67.
- [23] 李林超, 胡会利, 刘爽. 硫酸盐体系电沉积镍钨合金工艺研究[J]. *表面技术*, 2017(7): 85-90.
- LI Lin-chao, HU Hui-li, LIU Shuang. Electrodeposition of Ni-W alloy in sulphate system[J]. *Surface technology*, 2017(7): 85-90.
- [24] 谭育慧, 王艳, 章朦, 等. 电解铜箔表面电沉积 Zn-Ni-P-La 合金工艺[J]. *应用化学*, 2015, 32(4): 458-463.
- TAN Yu-hui, WANG Yan, ZHANG Meng, et al. Electrodeposited Zn-Ni-P-La alloys coating for electrolytic copper foil[J]. *Chinese journal of applied chemistry*, 2015, 32(4): 458-463.
- [25] 李立清, 安文娟, 刘锦茂, 等. 电镀铜层表面粗糙度的形成机理及影响因素研究[J]. *材料保护*, 2018(4): 89-93.
- LI Li-qing, AN Wen-juan, LIU Jin-mao, et al. Formation



- mechanism and influencing factors for surface roughness of copper plating coating[J]. *Materials protection*, 2018 (4): 89-93.
- [26] 张丰如, 赖俐超, 唐春保. 杂质离子对电解铜箔生产质量的影响[J]. *电镀与精饰*, 2015, 37(6): 31-33.  
ZHANG Feng-ru, LAI Li-chao, TANG Chun-bao. Influences of impurity ions on the production quality of electrolytic copper foil[J]. *Plating & finishing*, 2015, 37(6): 31-33.
- [27] 易光斌, 杨湘杰, 彭文屹, 等. 铜离子浓度对电解铜箔组织性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2015, 34(7): 371-374.  
YI Guang-bin, YANG Xiang-jie, PENG Wen-yi, et al. Influence of copper ion concentration on microstructure and performance of electrolytic copper foil[J]. *Electroplating & finishing*, 2015, 34(7): 371-374.
- [28] WOO T G, PARK I S, SEOL K W. Main effects of plating parameters on mechanical and surface properties of electroplated copper[J]. *Journal of Korean institute of metal and materials*, 2018, 56(6): 459-464.
- [29] WOO T G, PARK I S. Changes in electrical properties of copper-plated layer by organic additives on high current density[J]. *Journal of Korean institute of metal and materials*, 2020, 58(1): 41-48.
- [30] 简志超, 彭永忠. 用于 PCB 基板的高耐热性电解铜箔的表面处理[J]. *有色金属工程*, 2015, 5(2): 20-22.  
JIAN Zhi-chao, PENG Yong-zhong. Surface treatment of high heat resistance electrolytic copper foil used for PCB [J]. *Nonferrous metals engineering*, 2015, 5(2): 20-22.
- [31] 冯绍彬, 李振兴, 胡芳红, 等. 铜箔表面电镀铜粗化工艺[J]. *材料保护*, 2010, 43(7): 24-26.  
FENG Shao-bin, LI Zhen-xing, HU Fang-hong, et al. Copper electroplating technology for roughening of copper foil[J]. *Materials protection*, 2010, 43(7): 24-26.
- [32] 陈程. 电解铜箔高温耐热镀层表面处理工艺及性能研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2015: 40-41.  
CHEN Cheng. Study for surface treatment technology and properties on electrolytic copper foil[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2015: 40-41.
- [33] 付丽敏, 柴欣生, 胡立新, 等. 新型柠檬碱性镀铜工艺中镀层厚度的预测模型[J]. *化工学报*, 2010(11): 144-149.  
FU Li-min, CHAI Xin-sheng, HU Li-xin, et al. A model for predicting plating thickness during citrate alkaline copper-electroplating process[J]. *Journal of chemical industry and engineering*, 2010(11): 144-149.
- [34] 陈文亮, 曾令全. 多配体络合物在电沉积过程中的互补作用[J]. *电镀与涂饰*, 1988(3): 7-13.  
CHEN Wen-liang, ZENG Ling-quan. Complementary role of multi-ligand complexes in electrodeposition[J]. *Electroplating & finishing*, 1988(3): 7-13.
- [35] 徐群杰, 周国定, 陆柱, 等. 复方钨酸盐对铜缓蚀协同作用的光电化学和 SERS 研究[J]. *化学学报*, 2001, 59(6): 950-955.  
XU Qun-jie, ZHOU Guo-ding, LU Zhu, et al. Study of the complex of tungstate and benzotriazole as inhibitor for copper corrosion by photoelectrochemical and SERS methods[J]. *Acta chimica sinica*, 2001, 59(6): 950-955.
- [36] 李权. 聚二硫二丙烷磺酸钠对铜电沉积过程的表面作用机理研究[J]. *四川师范大学学报(自然科学版)*, 1999 (1): 73-75.  
LI Quan. Study on surface action mechanism of sodium polydithio-dipropyl sulfonate for copper electrodeposition [J]. *Journal of Sichuan Normal University (natural science)*, 1999(1): 73-75.
- [37] MURESAN L, VARVARA S, MAURIN G, et al. The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes[J]. *Hydrometallurgy*, 2000, 54(2-3): 161-169.
- [38] OISHI T, YAGUCHI M, KOYAMA K, et al. Effect of additives on monovalent copper electrodeposition in ammoniacal alkaline solutions[J]. *Hydrometallurgy*, 2013, 133: 58-63.
- [39] HU Feng-tian, YANG Shan, WANG Hao-zhe, et al. Electroless silver coating on copper microcones for low-temperature solid-state bonding[J]. *Journal of electronic materials*, 2015, 44(11): 4516-4524.
- [40] 张世超, 蒋涛, 白致铭. 电解铜箔材料中晶面择优取向[J]. *北京航空航天大学学报*, 2004, 30(10): 1008-1012.  
ZHANG Shi-chao, JIANG Tao, BAI Zhi-min. Preferred orientation of electrolytic copper foil[J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2004, 30(10): 1008-1012.