

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2022.12.010

电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状

程 庆¹, 李 宁¹, 潘钦敏^{1*}, 吴 波¹, 王和义²

(1. 哈尔滨工业大学 化工与化学学院, 黑龙江 哈尔滨 150001;

2. 哈尔滨市银光电镀有限公司, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 随着锂离子电池用阴极铜箔对其性能要求的提高, 迫切需要制造出厚度在 6 μm 以下、抗拉强度在 300~350 MPa 同时延伸率在 10 % 以上的双光铜箔来满足锂电池的需要。已有的研究发现, 通过向电解液中添加适合的添加剂可有效提升铜箔的各项性能。阐述了三种有机添加剂及 Cl^- 在铜沉积过程中的作用, 又对不同添加剂之间产生的协同作用进行了归纳。因此, 合理利用各类添加剂之间的协同作用, 可有效控制铜箔性能, 为设计组合添加剂提供了思路与依据。

关键词: 电解铜箔; 添加剂; 协同作用; 抗拉强度; 延伸率

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Research Progress and Application Status of Electrolytic Copper Foil Additives

CHENG Qing¹, LI Ning¹, PAN Qinmin^{1*}, WU Bo¹, WANG Heyi²

(1. School of Chemical Engineering and Chemistry, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China; 2. Harbin Yinguang Electroplating Co. Ltd., Harbin 150001, China)

Abstract: With the improvement of performance requirements for cathode Cu foils used in lithium ion batteries, it is expected to produce dual-optical Cu foils with thickness of less than 6 μm , tensile strength of 300-350 MPa and elongation of more than 10% to meet the needs of lithium ion batteries. Previous studies have found that the properties of copper foil can be effectively improved by adding appropriate additives to the electrolyte. The roles of three organic additives and Cl^- in copper deposition are described. Synergies between different additives are induced. Rational use of the synergistic effect of various additives can effectively control the properties of copper foil, which provides ideas and basis for the design of composite additives.

Keywords: electrolytic Cu foil; additive; synergy; tensile strength; elongation

铜具有延展性好、电导率高且易于加工等特点, 在锂离子电池及印刷电路板等领域中具有广泛的应用^[1-4]。铜箔生产方式主要包含轧制法和电沉积法, 其中使用电沉积法制备铜箔的工艺称为电解铜箔^[5-6]。轧制铜箔工艺的工序多、流程长, 工艺复杂,

同时需要轧机以及一些辅助设备, 因此具有较高的生产成本。相比之下电解铜箔工艺成本较低, 制备过程简单, 厚度可控且生产效率高, 故此成为市场上主流的铜箔生产工艺^[7-9]。

铜箔作为锂离子电池的负极集流体, 其抗拉强

收稿日期: 2022-11-01

修回日期: 2022-11-17

作者简介: 程庆(1996—), 男, 博士研究生, email: 364429831@qq.com

*通信作者: 潘钦敏, email: panqm@hit.edu.cn

度、延伸率等性能直接影响到锂离子电池的性能。目前锂离子电池主要向着“轻薄化”的趋势发展,对铜箔厚度也有更高的要求。然而,较薄的铜箔延伸率和抗拉强度不足以满足锂离子电池的需求^[10-11]。如何使电解铜箔在厚度较低的同时具备良好的延伸率和抗拉强度,依旧是亟待研究的问题。通过调整添加剂体系可有效改进电解铜箔工艺,进而提升铜箔性能^[12]。电解铜箔的添加剂根据其不同的作用主要分为光亮剂、整平剂和润湿剂三种。在铜的电沉积过程中,加入合适的添加剂可有效改善铜层结晶情况,控制晶粒生长,从而降低铜箔厚度,改善铜箔表面性能,得到更薄、成本更低且力学性能更好的铜箔^[13-14]。

综上所述,电解铜箔工艺发展至今已经逐渐趋于成熟,但在添加剂的使用上仍有很大的突破空间,本文总结了不同添加剂对电解铜箔的过程及铜箔性能的影响,在此基础上讨论了各类添加剂之间的协同作用,并展望了电解铜箔所用添加剂未来的研究及发展方向。

1 各类添加剂的作用机理及效果

1.1 Cl^- 的作用

在电解铜箔工艺中,主要使用硫酸-硫酸铜电沉积体系,体系由不同浓度的 H_2SO_4 、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 以及微量的 Cl^- 组成。体系中的 Cl^- 可增大阴极极化,抑制Cu的电沉积过程,细化晶粒,从而提升铜箔表面性能^[15]。另外, Cl^- 的作用效果易受到电位影响,当电位较正时, Cl^- 与 Cu^+ 配位能促使 Cu^{2+} 还原为 Cu^+ ,形成 CuCl 吸附在阴极表面,阻止 Cu^+ 还原为Cu,最终抑制Cu的还原;而当电位较负时, Cl^- 与 Cu^+ 可形成 Cl^- - Cu^+ 络合物,促进Cu的还原,此时 Cl^- 的作用类似于加速剂^[16]。

另外, Cl^- 在体系中作为一种无机添加剂,通常与其他有机添加剂搭配使用。当体系中存在其他添加剂时, Cl^- 会与其他添加剂产生协同作用,主要为抑制剂和 Cl^- 的协同抑制以及促进剂和 Cl^- 协同加速作用^[17]。

Wang Q等人^[18]通过电化学实验证实了 Cl^- 对添加剂作用效果的影响。当体系中没有 Cl^- 时,PEG以分子状态吸附到阴极表面上,并且在正向扫描期间发生析氢。相比之下,加入 Cl^- 可有效增强聚乙二醇

(PEG)的吸附和抑制作用,使PEG在阴极铜表面达到稳定的吸附状态,有助于提高铜层的表面质量。 Cl^- 促进了SH110的加速效应和吸附稳定,显著提高了整平剂NBT的吸附和抑制作用,还原过程也受到影响。这表明 Cl^- 有助于添加剂产生显著的效果,并进一步影响铜电镀工艺,提升镀层质量。

综上所述,在生产过程中,需综合考虑 Cl^- 在添加剂中起到的作用,应与其他有机添加剂共同使用,发挥其“氯桥”的作用。例如,与SPS搭配使用时,可在体系中形成 $\text{SPS}-\text{Cu}^+-\text{Cl}^-$ 络合物,促进Cu的电沉积过程;或与PEG搭配使用时,形成 $\text{PEG}-\text{Cu}^+-\text{Cl}^-$ 络合物,吸附在阴极表面,降低表面张力的同时抑制Cu的电沉积。

1.2 光亮剂

在电解铜箔工艺中,光亮剂通常为具有含硫基团的化合物,目前主流的光亮剂为聚二硫二丙烷磺酸钠(SPS)及其衍生物等。

Lai Z等^[19]人的研究表明常温下SPS和3-巯基丙烷磺酸钠(MPS)在Cu表面保持平铺吸附取向,当温度升高到50℃时,MPS和SPS即加速剂的吸附构型发生了显著变化,结构中单键的 SO_3 基团取代了阴极表面的吸附位点。SPS在Cu表面的吸附能比MPS的更负,表明SPS更容易吸附Cu的表面,对体系的加速效果更加明显。

Zhi C C^[20]研究了不同添加剂对体系的影响。可以看出当体系中仅存在 Cl^- 时,对阴极的极化没有抑制作用;向体系中加入PEG可增大阴极的极化,抑制Cu的沉积,但此时的沉积速度较慢,需要再加入光亮剂提升沉积速度和镀层光亮性。向体系中加入N,N-二甲基二硫代羧基丙烷磺酸钠(DPS)和SPS后,可有效减小阴极极化,加速Cu的电沉积过程,而加入异硫脲丙基硫酸盐(UPS)后,对阴极极化没有明显的影响。对比加入不同光亮剂的LSV曲线可知,SPS加速效果最为良好,DPS较差,而UPS几乎没有起到加速作用。

根据以上各类有机含硫光亮剂作用效果的对比可知,SPS由于其良好的电化学性能成为目前电解铜箔工艺中主流的光亮剂。SPS作为顶层光亮剂应用于装饰性电镀和电子电镀中,可与聚乙烯醇、非离子表面活性剂、胺类聚合物、染料以及其他含硫化合

物一起结合使用^[21-22]。SPS 在镀层表面会具有选择性地吸附在特定的晶体表面,阻碍晶体的单向生长,细化晶粒,并与整平剂协同作用于沉积层,得到延展性好、整平性高且十分光亮的镀层^[23-24]。

通常在平衡条件下,铜的电沉积过程含有以下两个单电子还原步骤:



当体系中无添加剂时,反应(1)发生的速度远大于反应(2)的速度。因此 Cu^{2+} 直接还原成 Cu 的情况下,得到的镀层较为粗糙。

图 1 为添加 SPS 的镀铜溶液中电极/电解液界面示意图,表示体系中的反应物质在电极表面的吸附/解吸和反应过程^[25]。从中可看出扩散层内反应物的向内扩散和游离中间体向外扩散过程。可以看出,可以当体系中含有 SPS 时,可促进镀液中的 Cu^{2+} 吸附在电极表面,提高沉积速率,同时还可以跟 Cu^+ 的会和 SPS 相互作用形成 Cu^+ -SPS 中间体^[26],进而对铜的电沉积起到抑制的作用。

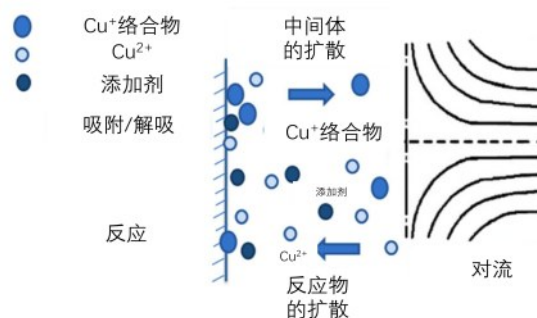


图 1 含有 SPS 的镀铜溶液中电极/电解液界面示意图^[25]

Fig.1 Schematics of the electrode/electrolyte interface in copper plating solution with additives^[25]

图 2 为使用不同浓度 SPS 制备的电解铜箔毛面的扫描电镜 (SEM) 图像^[27]。由图 2(a)可发现,无 SPS 时镀层的铜颗粒较大,约为 $5\ \mu\text{m}$,表面较为粗糙且存在针孔缺陷。添加 SPS 后,镀层表面的廓起伏随 SPS 浓度的升高而明显减弱,晶粒也逐渐细化。当 SPS 浓度为 $7\ \text{mg/L}$ 时,镀层表面结晶细致,无明显颗粒,此时铜箔表面情况满足了平滑细晶理论的光亮条件,其光泽度良好。

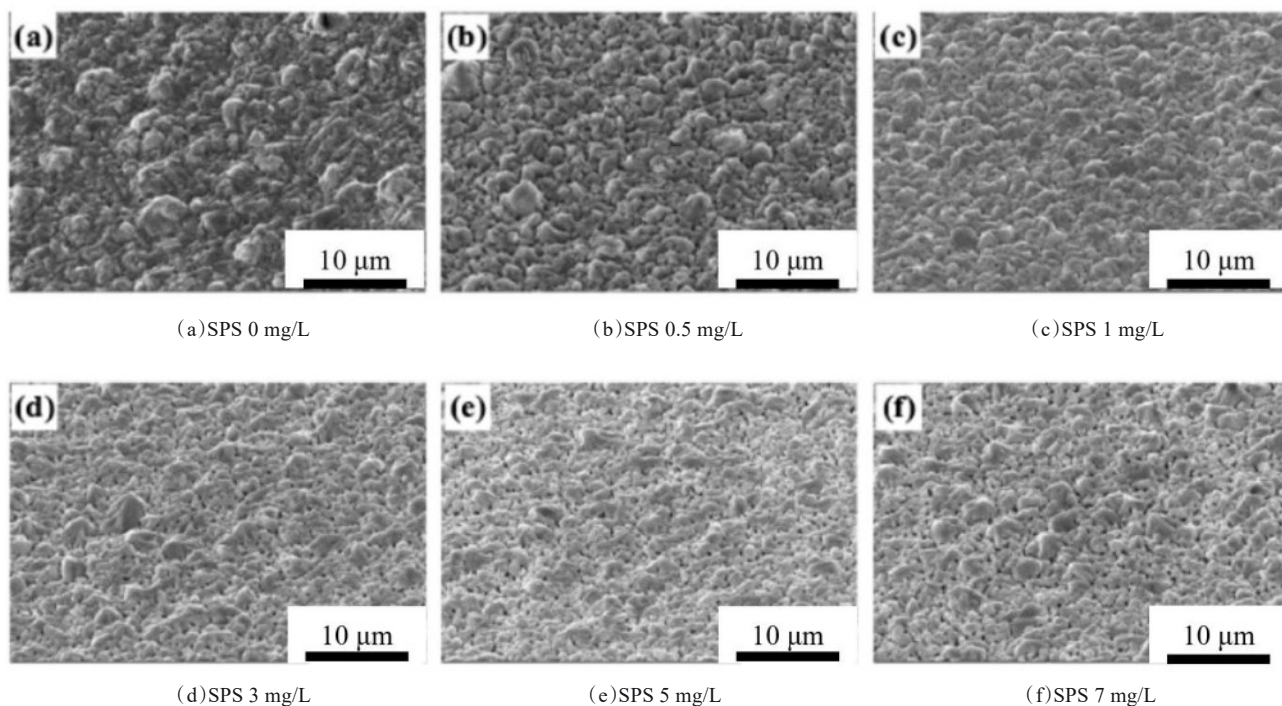


图 2 不同浓度 SPS 制备的电解铜箔毛面 SEM 图^[27]

Fig.2 SEM images of electrolytic Cu foil prepared with different concentrations of SPS^[27]

综上所述,在镀铜体系中添加SPS可对 Cu^{2+} 的吸附起加速作用,提升铜的电沉积效率,增强镀层表面的光泽度和抗拉强度,得到表面光亮、平整且抗拉强度较高的铜箔。

1.3 整平剂

在电沉积过程中,整平剂的主要作用为抑制基底表面突出部分电极反应的极化,抑制铜晶粒沉积,进而提升铜层的整平性^[28]。在电解铜箔工艺中,常用的整平剂包含胶原蛋白类聚合物^[29-30]、聚醚类添加剂、胺类添加剂^[31]和纤维素类添加剂^[32]。

明胶通过分子中含氮的氨基酸基团在体系中形成胶膜吸附在阴极表面,增大阴极极化,使阴极上的铜沉积均匀且结晶致密,进而提升镀液的整平能力,得到均匀、平整的镀层^[33-34]。Meudre C等人^[35]研究了明胶对铜的电沉积过程的影响。在无添加剂溶液中,阴极电流密度在 -0.48 V 的电位下开始增加,并在约 -0.71 V 时达到最大值,为 -1.3 mA/cm^2 。添加明胶后,电流密度降低至 -0.9 mA/cm^2 。 Cu 的还原

反应电位和析氢反应过电位均向着更负的方向移动,表明向体系中添加明胶可增加阴极过电位,抑制铜离子的还原反应和析氢反应,使镀层更加均匀、平整。

图3为无添加剂和添加明胶的两种镀液在不同转速下得到的铜箔表明SEM图^[36]。图3(a)显示了在不添加明胶的镀液中以 100 r/min 的转速制备的铜箔,其表面存在大量孔隙,且均匀性较差,在图3(c)中可看出,随着转速上升,铜箔沉积的均匀性得到了改善,空隙的数量减少。添加 2×10^{-6} 的明胶后,镀层表面粗糙度明显降低(图3(b)),但当转速为 1000 r/min 时(图3(d)),得到的沉积层表面较为均匀,显示出沿着旋转圆盘电极中转动的螺旋形图案。总体来看,明胶的存在明显细化了光泽面的晶粒尺寸,这反映了其在铜的初始沉积阶段具有抑制晶粒横向生长的能力,由此可知向酸性镀铜体系中加入明胶后可有效改善镀层粗糙度,提高镀层均匀性,使镀层更加平整。

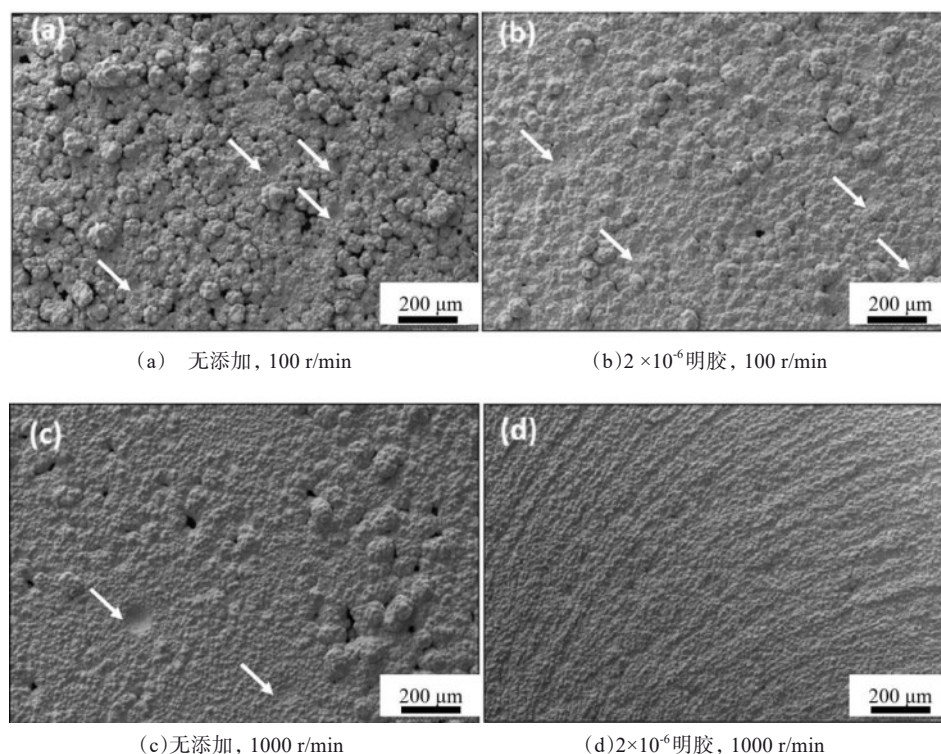


图3 不同条件下所得铜箔的SEM图^[36]

Fig.3 SEM images of copper foils obtained under different conditions^[36]

余威懿^[37]研究了不同羟乙基纤维素(HEC)浓度下铜箔的毛面粗糙度、抗拉强度以及延伸率。加入

HEC可有效降低铜箔的毛面粗糙度,提升其抗拉强度和延伸率,随着HEC浓度的上升,铜箔的粗糙度

变化较小。HEC 的浓度为 0.05 g/L 时,铜箔的抗拉强度最大,HEC 浓度为 0.10 g/L 时,铜箔的延伸率最佳。故此可知,在电解铜箔工艺中使用 HEC 作为整平剂的最佳浓度区间为 0.05~0.10 g/L。

综上所述,向酸性镀铜体系添加整平剂均可降低铜的晶粒尺寸,抑制尖端放电,降低铜层的表面粗糙度,提高镀层均匀性,使镀层更加平整,同时还可以改善铜箔的抗拉强度和延伸率,提升铜箔质量。

1.4 润湿剂

润湿剂在体系中主要作用为增强溶液在电极上的润湿效果,也称为表面活性剂,多为聚醚类添加剂,其中以聚乙二醇(PEG)使用最为广泛,一般在酸性镀铜体系中与 Cl^- 搭配使用^[38-40]。PEG 具有细化晶粒、整平、消除镀层针孔以及提升镀层均匀性等作用,同时还可改善铜箔的力学性能。当 PEG 和 Cl^- 共存于体系中时,PEG 更容易吸附在电解铜表面,有利于球形团簇的形成,增加阴极极化,进而降低表面张力,使镀层结晶更为细致,减少针孔,同时可调节镀层的抗拉强度和延伸率^[41-42]。

聚醚类添加剂主要通过位阻效应作用于电沉积过

程中,所以分子量显著影响到添加剂对铜沉积的作用效果^[43]。加入 PEG 可明显增大阴极极化,抑制 Cu^{2+} 的电沉积过程,且随着 PEG 分子的增大,在大约 -150 mA 处的第一个峰移动到更负的电位;在高电位区域也可看出峰值电流的绝对值随着 PEG 分子量的增加而变小,表明 PEG 的作用效果随着分子量的增大而增强。Dow W P 等^[45]的研究也表明 PEG 的分子量在小于 2000 的情况下几乎不具备去极化作用,在 PEG 分子量处于 6000~8000 时,润湿效果最佳。

图 4 为在电流密度 3 A/cm² 下不同体系中电沉积所得铜层的 SEM 图^[46]。如图所示,在不含 PEG 的体系中进行电沉积得到的镀层结晶粗大,表面较为粗糙。加入 PEG 后,由于 PEG 具有润湿作用,使镀液中的 Cu^{2+} 分散的更为均匀,同时可增大阴极极化,一直铜的电沉积,因此得到的镀层表面结晶更为细致、平整。

综上所述,PEG 作为表面活性剂,可降低表面张力,均匀分散镀液中的 Cu^{2+} ,具有良好的润湿效果,进而细化晶粒,使铜箔表面更为平整,进而提升铜箔的抗拉强度和延伸率。

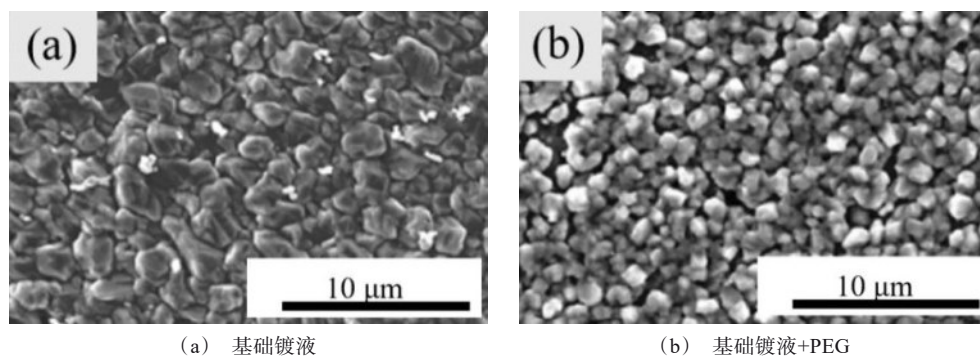


图 4 不同 PEG 浓度制备的电解铜箔的 SEM 图^[46]

Fig.4 SEM of electrolytic Cu foils prepared with different PEG concentrations^[46]

2 各类添加剂之间的协同作用

在电解铜箔的工业生产中,通常使用多种添加剂进行复配,进而得到综合性能更好的铜箔^[47-48]。由于不同添加剂之间可能存在协同作用或拮抗作用,多种添加剂的共同使用可有效改善铜的电沉积工艺,改善添加剂的作用效果,进而提高铜箔的性能和生产效率,降低生产成本^[49]。

2.1 有机添加剂和 Cl^- 的协同作用

2.1.1 光亮剂和 Cl^- 的协同作用

SPS 和 Cl^- 分别存在于体系中对 Cu 的电沉积过程起到不同程度的加速作用;当二者共存时,会与体系中的 Cu^+ 形成足够稳定的 $\text{Cu}^+-\text{SPS}-\text{Cl}^-$ 中间体,改善铜的电沉积过程^[40,50]。

Ren P 等^[51]分析了 Cl^- 和 SPS 的协同作用,图 5 分别为两种体系中电沉积不同时间所得镀层表面的

SEM图。如图5(a)所示,在0.2 s时,电极表面有大量吸附位点,但只有一部分吸附位点形成铜晶粒。如图5(b)所示,在0.8 s时,随着铜晶粒的生长,扩散区域开始在不同的铜晶粒周围重叠。如图5(c)所示,而添加Cl⁻后,与单独添加SPS相比,阴极表面的吸附位点数量显著上升,且0.8 s后进一步聚结形

成更大的铜晶粒并覆盖表面(图5(d)),表明含Cl⁻的体系中Cu²⁺和Cu⁺的还原速率更快。这是由于SPS和Cl⁻不仅通过形成更多的SPS-Cl⁻-Cu⁺来加速铜的还原,而且通过形成稳定的中间产物来稳定生成的Cu²⁺,使铜在沉积过程中的成核位点增多,进而提升铜箔的光亮性和力学性能。

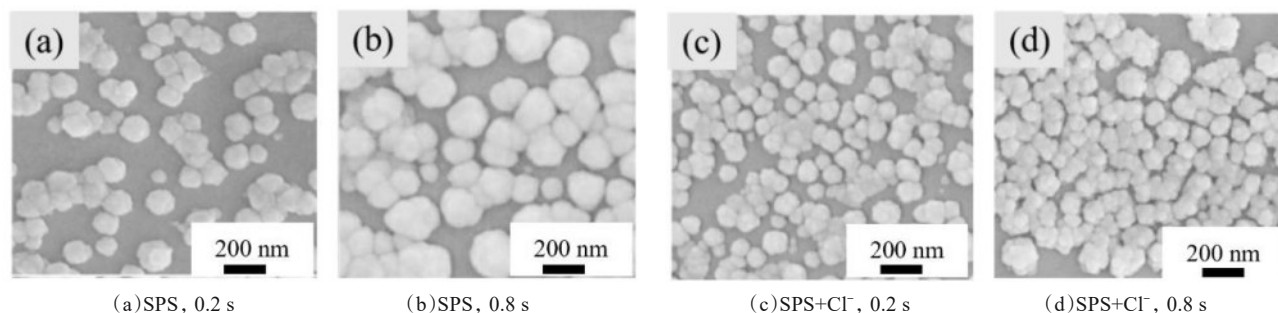


图5 加入不同添加剂后进行不同时间的电沉积所得镀层SEM图^[51]

Fig.5 SEM images of the coating surface obtained by electrodeposition at different times in the two systems^[51]

2.1.2 整平剂和Cl⁻的协同作用

当电解铜箔体系中含有明胶和Cl⁻时,由于阴极表面吸附的Cl⁻与明胶中的胺基相互作用,加速明胶的分解,增强明胶的吸附能力^[52]。体系中含有40 mg/L的Cl⁻和不同浓度明胶下的阴极电位曲线^[53]表明,与空白样相比,明胶-Cl⁻体系对阴极极化曲线具有很强的极化作用,且随着明胶浓度的增加,极化效应明显增强,所以体系中含Cl⁻时,可增大明胶的使用量,改善铜的电沉积过程。

2.1.3 润湿剂和Cl⁻的协同作用

PEG可与Cl⁻产生协同作用,与体系中Cu⁺络合形成PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物,该络合物更容易吸附在阴极表面,降低表面张力,进而减少镀层表面的针孔缺陷^[54]。电解铜箔工艺参数多为高温、大电流,因此PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物在体系中能按照图6的结构定向排列后吸附在阴极表面,使镀层表面晶粒更加均匀^[55]。



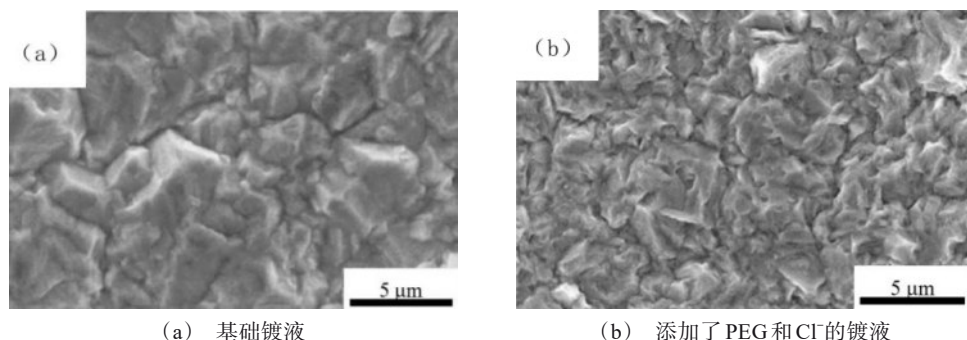
图6 PEG-Cu-Cl⁻络合物在50 °C下的结构示意图^[55]

Fig.6 Schematic diagram of the structure of the complex PEG-Cu⁺-Cl⁻ at 50 °C^[55]

图7为在50 °C下于两种镀液中所获得铜箔的表面形貌图,从中可以看出,使用基础镀液(75 g/L CuSO₄·5H₂O、220 g/L H₂SO₄)电解铜箔时,铜的晶粒粗大,粒径尺寸为2.80 μm,镀层表面粗糙,而添加PEG和Cl⁻后,镀层表明晶粒明显变小,晶粒尺寸从2.80 μm大幅减小到2.25 μm(减少百分比为19.60%),颗粒明显细化,这表明PEG和Cl⁻在体系

中形成的PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物可显著抑制Cu的电沉积过程,具有较强的细化晶粒及提升镀层表面均匀性的作用。

综上所述,Cl⁻的桥连作用可与光亮剂、润湿剂等生成稳定的中间体,进而放大三种有机添加剂的作用效果,避免了含硫光亮剂对铜沉积的抑制作用,同时增强整平剂和润湿剂的吸附能力。

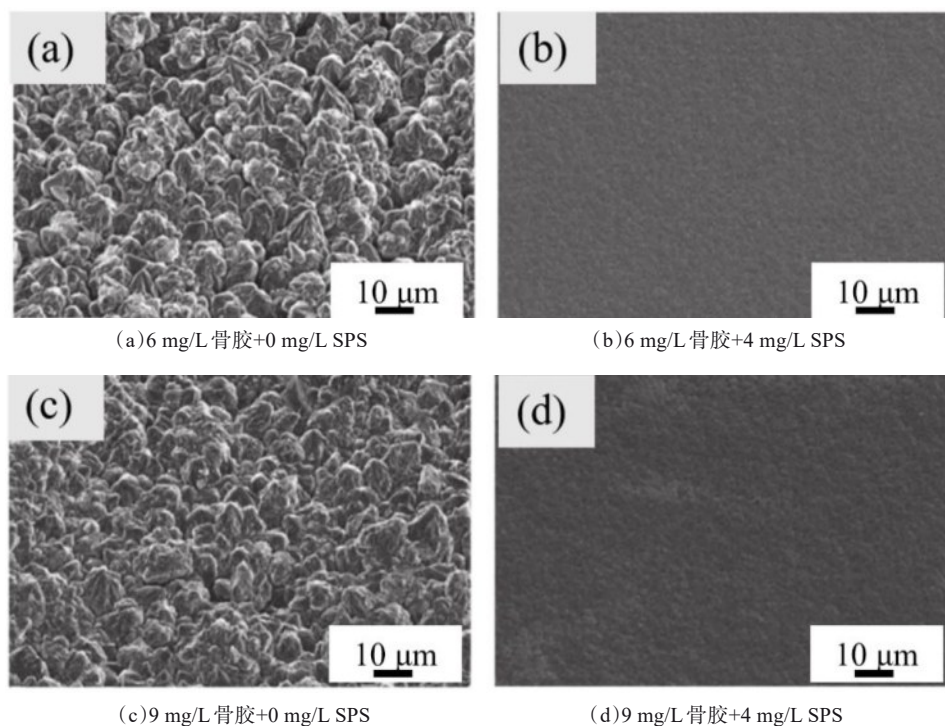
图 7 50 °C 下不同镀液中制备铜箔 SEM 图^[55]Fig.7 SEM images of Cu films obtained in different plating solutions at 50 °C^[55]

2.2 三种有机添加剂之间的相互作用

前文已经阐述了 Cl^- 与三种主要有机添加剂的协同作用,接下来将介绍三种有机添加剂之间的相互作用。加速剂、整平剂和润湿剂之间的作用可分为协同作用和拮抗作用,不同的添加剂之间由于其分子结构等原因,相互作用的类型也不一样,以下分别讨论几种添加剂之间的相互作用。

图 8 为添加不同浓度的骨胶以及同时添加 SPS

和骨胶所得铜箔的 SEM 图^[56]。从图 8(a)和(c)可以看出,只添加骨胶时所得铜箔表面晶粒粒径较大,晶粒呈现出金字塔形,此时表面较为粗糙,再向体系中加入 SPS 后可明显改善镀层表面的结晶状况,使镀层结晶细致,提升镀层表面的均匀性和光亮性,由此可见 SPS 和骨胶之间具有协同作用,共同使用时可有效提升电解铜箔质量。

图 8 不同镀液中制备铜箔 SEM 图^[56]Fig.8 SEM images of Cu films obtained in different plating solutions^[56]

含硫光亮剂与聚醚类表面活性剂之间存在拮抗作用,前者表现为对电沉积铜的加速作用,后者则吸附在阴极表面,抑制铜的电沉积过程。目前在酸性电解铜箔领域中,多为含 Cl^- 的硫酸盐体系。当体系中同时含有SPS、PEG和 Cl^- 时,三种添加剂在阴极表面的吸附情况如图9所示^[46]。不难看出PEG- Cl^- 中间体和SPS- Cl^- 中间体之间在阴极表面存在明显的竞争吸附,PEG对SPS在阴极表面的吸附起到了抑制作用,且抑制效果受PEG分子量的影响。当PEG分子量较低时,对SPS的吸附抑制作用不大,而当PEG分子量较大时,则会显著抑制SPS在阴极表面的吸附过程。

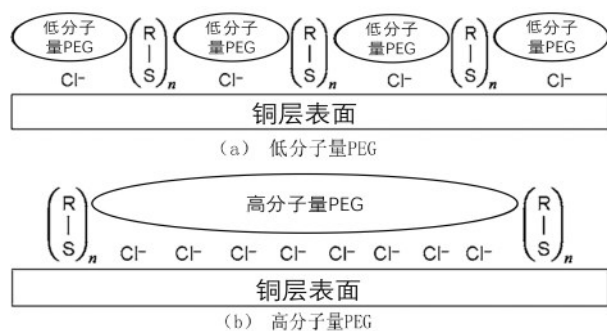


图9 阴极电流通过前添加剂在铜表面的吸附示意图^[46]

Fig.9 Illustrations of additive adsorption on copper surface before passage of cathodic current^[46]

另外,有研究表明整平剂与润湿剂之间存在共同吸附的协同作用, Kim等人^[57]以戊二酸为原料,合成了一种在分子两端含有两个季铵盐的胆碱整平剂,并研究了该整平剂和聚醚类润湿剂之间的协同作用,两者可在体系中共同吸附在金属表面,改善镀层的表面性能。

Lyu J等^[58]研究了引入不同整平剂的电解质对接触角的影响。接触角测量是在含有三种不同整平剂体系中进行的。结果表明,在只含有SPS和PEG的体系中,铜的表面的接触角较大,为 68° ,加入季铵盐类的整平剂BZC可显著降低接触角。一般情况下,接触角越小,电解液和铜表面之间的界面能量就越高,越容易被润湿^[59]。测试结果表明,向含有SPS和PEG的镀液中加入BZC,由于季铵盐类整平剂和PEG的协同作用,可有效提升镀液的润湿性。

3 结论与展望

电解铜箔由于具有良好的力学和电学性能而在

锂离子电池中有着广泛应用,随着锂离子电池工业的发展,对阴极电解铜箔的性能要求也不断提升。然而,生产电解铜箔过程中的添加剂并没有一个统一、完全的体系,导致在实际生产和科研工作中仍然存在许多问题。

目前国内对电解铜箔添加剂的研究还不够深入,尤其是对添加剂之间的作用机理研究较少,独立性不强,对外依赖很高。大多数文献只停留在研究单独组分对于电解铜箔生产的影响,对于添加剂之间的协同作用并没有明确研究。考虑到镀液是一个复杂系统,必须要从总体上对添加剂各组分之间的关联进行把握,所以这是后续电解铜箔添加剂领域的一个研究重点。

现在锂离子电池进一步向高比能量、高延展性的方向发展,对于电解铜箔的电学性能和力学性能也提出了更高的要求。如何选用合适的添加剂使得生产出厚度在 $6\text{ }\mu\text{m}$ 以下、抗拉强度在 $300\sim 350\text{ MPa}$ 且延伸率在 10% 以上的双光电解铜箔,是添加剂研究领域主要的发展方向。

参考文献

- [1] Wang C, Yuan W, Chen Y, et al. Plowing-extrusion processes and performance of functional surface structures of copper current collectors for Li-ion batteries[J]. *Nanomanufacturing and Metrology*, 2022(2): 1-18.
- [2] Shin D J, Kim Y K, Yoon J M, et al. Discoloration resistance of electrolytic copper foil following 1, 2, 3-benzotriazole surface treatment with sodium molybdate[J]. *Coatings*, 2018, 8(12): 427.
- [3] Pavithra C L P, Sarada B V, Rajulapati K V, et al. Controllable crystallographic texture in copper foils exhibiting enhanced mechanical and electrical properties by pulse reverse electrodeposition[J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(9): 4448-4458.
- [4] Chan P F, Ren R H, Wen S I, et al. Effects of additives and convection on Cu foil fabrication with a low surface roughness[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(9): D660.
- [5] Wang X, Liu X, Shi L, et al. Characteristic and formation mechanism of matt surface of double-rolled copper foil[J]. *Journal of Materials Processing Technology*, 2015, 216: 463-471.
- [6] Kurihara H, Kondo K, Okamoto Y. Effect of titanium cathode surface condition on initial copper deposition

- during electrolytic fabrication of copper foil[J]. *Journal of Chemical Engineering of Japan*, 2010, 43(7): 612-617.
- [7] Li Y, Huang G, Yin X, et al. Effect of copper ion concentration on microstructure and mechanical properties of electrolytic copper foil[C]//*IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. London: IOP Publishing, 2018, 381(1): 012166.
- [8] Zhang J, Chen H, Fan B, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 884: 161044.
- [9] Balasubramanian A, Srikumar D S, Raja G, et al. Effect of pulse parameter on pulsed electrodeposition of copper on stainless steel[J]. *Surface Engineering*, 2009, 25(5): 389-392.
- [10] Shu J, Shui M, Huang F, et al. Comparative study on surface behaviors of copper current collector in electrolyte for Li-ion batteries[J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(8): 3006-3014.
- [11] Woo T G, Park J J, Park I S. Initial behavior of additives and mechanical properties of copper foils on high current density[J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2021, 59(5): 304-313.
- [12] Gu C, Xu H, Zhang T Y. Fabrication of high aspect ratio through-wafer copper interconnects by reverse pulse electroplating[J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2009, 19(6): 065011.
- [13] Li S, Zhu Q, Zheng B, et al. Nano-scale twinned Cu with ultrahigh strength prepared by direct current electrodeposition[J]. *Materials Science and Engineering: A*, 2019, 758: 1-6.
- [14] Chan T C, Chueh Y L, Liao C N. Manipulating the crystallographic texture of nanotwinned Cu films by electrodeposition[J]. *Crystal Growth & Design*, 2011, 11(11): 4970-4974.
- [15] Cui W. Effect and Interactions of Commercial Additives and Chloride Ion in Copper Electrowinning[M]. Rolla: Missouri University of Science and Technology, 2014.
- [16] Song J M, Zou Y S, Kuo C C, et al. Orientation dependence of the electrochemical corrosion properties of electrodeposited Cu foils[J]. *Corrosion Science*, 2013, 74: 223-231.
- [17] Vanfleteren J, Gonzalez M, Bossuyt F, et al. Printed circuit board technology inspired stretchable circuits[J]. *MRS Bulletin*, 2012, 37(3): 254-260.
- [18] Wang Q, Peng Y, Mou Y, et al. Promotion of high-speed copper-filling performance for interconnections with increasing aspect-ratio using compound additives[J]. *Micro machines*, 2022, 13(9): 1539.
- [19] Lai Z, Wang S, Wang C, et al. A comparison of typical additives for copper electroplating based on theoretical computation[J]. *Computational Materials Science*, 2018, 147: 95-102.
- [20] Zhi C C. Effects of Thiols and Their Aging on Copper Electrodeposition for ULSI Interconnects[D]. Portland: Oregon Health & Science University, 2002.
- [21] Wang W, Li Y B, Li Y L. Invalidating mechanism of bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS) during copper via-filling process[J]. *Applied Surface Science*, 2009, 255(8): 4389-4392.
- [22] Lee C H, Lee S C, Kim J J. Bottom-up filling in Cu electroless deposition using bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS) [J]. *Electrochimica Acta*, 2005, 50(16-17): 3563-3568.
- [23] Nagayama T, Yoshida H, Shohji I. Effect of additives in an electrolyte on mechanical properties of electrolytic copper foil[C]//*International Electronic Packaging Technical Conference and Exhibition*. New York: American Society of Mechanical Engineers, 2013, :73172.
- [24] Zhang W, Lu X, Liu Y, et al. Synergistic effect of ethylene thiourea and bis-(3-sulfopropyl)-disulfide on acid Cu electrodeposition[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2007, 154(10): D526.
- [25] Yin L, Pan J, Leygraf C, et al. Experimental and simulation investigations of copper reduction mechanism with and without addition of SPS[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2018, 165(13): D604.
- [26] Vereecken P M, Binstead R A, Deligianni H, et al. The chemistry of additives in damascene copper plating[J]. *IBM Journal of Research and Development*, 2005, 49(1): 3-18.
- [27] 樊小伟. 超薄电解铜箔组织结构与力学性能调控及其表面处理技术研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2021.
- [28] Lai Z, Wang S, Wang C, et al. Computational analysis and experimental evidence of two typical levelers for acid copper electroplating[J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 273: 318-326.
- [29] Yu R, Liu Q, Qiu G, et al. Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2008, 18(5): 1280-1284.
- [30] Safizadeh F, Lafront A M, Ghali E, et al. Monitoring the

- quality of copper deposition by statistical and frequency analyses of electrochemical noise[J]. *Hydrometallurgy*, 2010, 100(3-4): 87-94.
- [31] Wang C, Zhang J, Yang P, et al. Electrochemical behaviors of Janus green B in through-hole copper electroplating: An insight by experiment and density functional theory calculation using Safranin T as a comparison[J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 92: 356-364.
- [32] Pan Y, Liu Y, Lu X, et al. The role of hydroxyethyl cellulose (HEC) in the chemical mechanical planarization of copper[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2012, 159(3): H329.
- [33] Sun M, O'Keefe T J. The effect of additives on the nucleation and growth of copper onto stainless steel cathodes [J]. *Metallurgical Transactions B*, 1992, 23(5): 591-599.
- [34] Turner D R, Johnson G R. The effect of some addition agents on the kinetics of copper electrodeposition from a sulfate solution: I. Cathode potential-current density relation[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 1962, 109 (9): 798.
- [35] Meudre 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 and Coatings Technology*, 2014, 252: 93-101.
- [36] Chang T, Jin Y, Wen L, et al. Synergistic effects of gelatin and convection on copper foil electrodeposition[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 211: 245-254.
- [37] 余威懿. 锂离子电池用电解铜箔的制备工艺与性能研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2019.
- [38] Gallaway J W, West A C. PEG, PPG, and their triblock copolymers as suppressors in copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(10): D632.
- [39] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the interaction of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced Raman study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(35): 9415-9423.
- [40] Yokoi M, Konishi S, Hayashi T. Adsorption behavior of polyoxyethyleneglycole on the copper surface in an acid copper sulfate bath[J]. *Denki Kagaku oyobi Kogyo Butsuri Kagaku*, 1984, 52(4): 218-223.
- [41] Schmidt R, Knaup J M, von Horsten H F. Computational investigation of the adsorption of polyalkylene glycols on copper surfaces for copper electrodeposition[J]. *Advanced Theory and Simulations*, 2020, 3(1): 1900160.
- [42] Lin C C, Yen C H, Lin S C, et al. Interactive effects of additives and electrolyte flow rate on the microstructure of electrodeposited copper foils[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): D810.
- [43] Zhang Y, An M, Yang P, et al. Recent advances in electroplating of through-hole copper interconnection[J]. *Electrocatalysis*, 2021, 12(6): 619-627.
- [44] Song S J, Choi S R, Kim J G, et al. Effect of molecular weight of polyethylene glycol on copper electrodeposition in the presence of bis-3-sulfopropyl-disulfide[J]. *International Journal of Electrochemical Science*, 2016, 151: 10067-10079.
- [45] Dow W P, Yen M Y, Lin W B, et al. Influence of molecular weight of polyethylene glycol on microvia filling by copper electroplating[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(11): C769.
- [46] Pasquale M A, Gassa L M, Arvia A J. Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives[J]. *Electrochimica Acta*, 2008, 53(20): 5891-5904.
- [47] Woo T G, Park I S, Seol K W. Effect of additives on the elongation and surface properties of copper foils[J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(3): 341-345.
- [48] Wang W, Li Y B. Effect of Cl^- on the adsorption-desorption behavior of PEG[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2008, 155(4): D263.
- [49] Sun Y, Pan J, Liu L, et al. Improvement of performance stability of electrolytic copper foils by bi-component additives[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2022: 1-12.
- [50] Lakshmanan V I, Mackinnon D J, Brannen J M. The effect of chloride ion in the electrowinning of copper[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 1977, 7(1): 81-90.
- [51] Ren P, An M, Yang P, et al. Revealing the acceleration effect of SPS and Cl^- on copper surface: Instantaneous nucleation and multi-step energy change[J]. *Applied Surface Science*, 2022, 583: 152523.
- [52] Wang S P, Wei K X, Wei W, et al. Enhancing surface roughness and tensile strength of electrodeposited copper foils by composite additives[J]. *Physica Status Solidi (A)*, 2022, 219(5): 2100735.
- [53] Veilleux B, Lafront A M, Ghali E. Influence of gelatin on deposit morphology during copper electrorefining using scaled industrial cells[J]. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 2002, 41(1): 47-62.
- [54] Feng Z V, Li X, Gewirth A A. Inhibition due to the inter-

- action of polyethylene glycol, chloride, and copper in plating baths: A surface-enhanced Raman study[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107(35): 9415-9423.
- [55] Lai Z, Wang C, Huang Y, et al. Temperature-dependent inhibition of PEG in acid copper plating: Theoretical analysis and experiment evidence[J]. *Materials Today Communications*, 2020, 24: 100973.
- [56] 朱若林, 宋言, 代泽宇, 等. 骨胶和聚二硫二丙烷磺酸钠对厚电解铜箔性能的影响[J]. *电镀与涂饰*, 2021, 40(13): 1027-1030.
- [57] Kim M J, Seo Y, Kim H C, et al. Galvanostatic bottom-up filling of TSV-like trenches: Choline-based leveler containing two quaternary ammoniums[J]. *Electrochimica Acta*, 2015, 163: 174-181.
- [58] Lyu J, Zhao X, Jie X, et al. Fatty acid quaternary ammonium surfactants based on renewable resources as a leveler for copper electroplating[J]. *Chem Electro Chem*, 2019, 6(13): 3254-3263.
- [59] Meng Y, Zhou M, Huang W, et al. Benzyl-containing quaternary ammonium salt as a new leveling agent for microporous copper plating[J]. *Chinese Journal of Electrochemistry*, 2022, 429: 141013.