

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.06.007

## 表面粗糙度对超薄电解铜箔性能的影响及机理研究

崔反东, 苗莉\*

(兰州博文科技学院 机电工程学院, 甘肃 兰州 730100)

**摘要:** 超薄电解铜箔为覆铜板、印制电路用铜箔, 广泛应用于动力类锂电池、3C消费类锂电池及储能锂电池领域。针对原材料及轧辊导致成箔表面粗糙度较大差异的问题, 研究了表面粗糙度对高品质超薄电解铜箔性能的影响规律并对机理进行了分析。采用同批次、同工艺、不同轧辊条件下所得铜箔为试样, 研究了表面粗糙度对其耐蚀性、耐热性和力学性能的影响, 并借助透射电子显微镜对其影响机理进行了分析。结果表明: 在同批次、同工艺、不同轧辊条件下, 粗糙度有较大差异; 表面粗糙度大的铜箔表面易腐蚀, 并且在表面粗糙度小的基体上, 氯化亚铁会脱落, 形成蚀坑, 而在表面粗糙度大的基体上, 氯化亚铁形成晶粒并镶嵌在基体中; 表面粗糙度对耐热性也有影响, 表面粗糙度越大, 沿晶裂纹越明显, 但不是决定因素; 表面粗糙度对抗拉性能影响不大, 但对其延伸率具有较大的影响; 表面粗糙度对性能的影响主要是由于制造过程中铜的面心立方转变成了 $I=0$ 的四方晶体。

**关键词:** 超薄电解铜箔; 表面粗糙度; 机理; 点阵参数

**中图分类号:** TG146.1      **文献标识码:** A

## Effect of surface roughness on properties of ultra-thin electrolytic copper foil and its mechanism

Cui Fandong, Miao Li\*

(School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou Bowen College of Science and Technology, Lanzhou 730100, China)

**Abstract:** The ultra-thin electrolytic copper foil is used for copper clad laminates and printed circuits, which is also widely used in the fields of power lithium batteries, 3C consumer lithium batteries and energy storage lithium batteries. In view of the large difference of surface roughness caused by raw materials and rollers, the influence of surface roughness on the properties of high-quality ultra-thin electrolytic copper foil was studied and the mechanism was analyzed. The copper foil obtained in the same batch, the same process and different roller conditions was used as samples to study the effect of surface roughness on the corrosion resistance, heat resistance and mechanical properties, and the influence mechanism was analyzed by transmission electron microscopy. The results show that the roughness is quite different under the conditions of the same batch, the same process and different rolls. The surface of copper foil with large surface roughness is easy to corrode, and ferrous chloride will fall off on the substrate with small surface roughness to form corrosion pits, while on the substrate with large surface roughness, ferrous chloride will form grains and be embedded in the substrate. The surface roughness also has an effect on the heat resistance, the greater the surface roughness, the more obvious

收稿日期: 2022-11-10

修回日期: 2022-11-30

作者简介: 崔反东(1989—), 男, 工学硕士, 高级工程师, email: 178291085@qq.com

\*通信作者: 苗莉(1978—), 女, 工学硕士, 副教授, email: 54412794@qq.com

基金项目: 大学生创新训练项目(S202213514009X)

the intergranular cracks, but it is not the decisive factor. The surface roughness has little effect on the tensile properties, but has great influence on the elongation. The influence of surface roughness on the properties is mainly due to the fact that the face-centered cubic crystal of copper is transformed into tetragonal crystal with  $I=0$  during the manufacturing process.

**Keywords:** ultra-thin electrolytic copper foil; surface roughness; mechanism; lattice parameters

电解铜箔的加工过程是在电场作用下水溶液中金属离子转变成原子以及原子堆砌成晶体的金属原子形核/晶体长大的电结晶过程,是覆铜板(CCL)及印制电路板(PCB)、锂离子电池制造的重要材料<sup>[1]</sup>。随着5G、物联网、大数据、汽车电子智能化/自动化、工业智能化及新能源汽车等行业的进一步发展,电解铜箔应用市场容量将会进一步扩大,尤其是锂电池用电解铜箔市场前景非常乐观<sup>[2]</sup>。未来市场需求较大的电解铜箔应用领域主要包括锂离子电池、挠性板、低轮廓度高频电路、HDI板、汽车板、极低轮廓、9  $\mu\text{m}$  及以下附载体等<sup>[3-6]</sup>。然而,目前国内能够批量生产12  $\mu\text{m}$  以下电解铜箔用于PCB行业的生产商并不多,而且生产的薄电解铜箔质量不稳定,产品层次不高,一般成品率只有50%~70%<sup>[7-9]</sup>。在小于9  $\mu\text{m}$  的超薄电解铜箔领域更落后于美国Gould公司、Yates公司、日本三井金属、日矿哥达、福田金属、日本电解以及古河矿业等铜箔生产基地<sup>[10-12]</sup>,由此导致我国普通铜箔产量过剩,而高档电解铜箔主要依赖进口<sup>[13]</sup>。高端(高性能)的电解铜箔将是未来发展趋势,国内对于高端(高性能)铜箔尤其锂离子电池用铜箔的需求与日激增<sup>[14]</sup>。

文雯等<sup>[15]</sup>考察了铜箔粗化对结晶形貌和电化学性能的影响。刘娜娜等<sup>[16]</sup>为得到高表面质量的铜箔,通过控制轧制油运动黏度,得到较好的边界润滑状态。黄友明等<sup>[17]</sup>考察了阴极钛辊表面粗糙度及阴极钛辊的腐蚀对铜箔的性能及表面图像影响。张世超等<sup>[18]</sup>通过电沉积得到理想的粗化层。张丰如等<sup>[19]</sup>考察了杂质对表面粗糙度的影响。樊小伟等<sup>[20]</sup>研究了添加剂及稀土Bi对表面粗糙度和性能的影响。如何提高超薄电解铜箔质量是目前十分迫切的任务,粗糙度为影响超薄电解铜箔性能的最关键因素。为此,本文从表面粗糙度对超薄电解铜箔的性能影响及机理研究入手,以期寻找提高超薄电解铜箔的方法及思路。

## 1 材料与方法

选用使用时长分别为首次使用、使用2年、使用5年和8年的不同表面粗糙度的阴极辊,在其他条件不变的情况下,生产出纯度为99.99%、6  $\mu\text{m}$  的高质量超薄电解铜箔。每种铜箔用剪刀裁剪成20 mm×20 mm的方片,编号为1、2、3、4,用于性能检测。通过BY-2000型原子力显微镜,测量铜箔表面3D图,并用Imager4.7软件分析其表面粗糙度。使用HT7820型透射电子显微镜,观察铜箔的电子衍射花样并选用晶体学软件CaRIne Crystallography 3.1进行标定。将试样在59 g三氯化铁、2 mL盐酸和96 mL无水乙醇的混合液中浸3 s,随即用蒸馏水冲洗并吹干,在Thermo Scientific Apreo 2场发射型扫描电子显微镜下,观察腐蚀情况。使用SVF17SP型显微镜热台,对试样进行加热并记录晶相显现和熔化的温度。通过WHL-1薄材拉伸试验机,参照ASTM E345—2016标准,测量其抗拉强度和延伸率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 表面粗糙度测试

图1为不同阴辊、其他条件相同的情况下生产的6  $\mu\text{m}$  超薄电解铜的原子力显微镜测试3D图。经过软件Imager4.7分析对比发现,同批次、同工艺、不同轧辊条件下生产的铜箔具有一定的差距,1号样品的平均粗糙度为8.8 nm,表面峰度为4.1,最大峰差118 nm,峰密度69.2,分维数2.64;2号样品的平均粗糙度为6.6 nm,表面峰度为5.3,最大峰差116 nm,峰密度273.0,分维数2.89;3号样品的平均粗糙度为23.4 nm,表面峰度为3.5,最大峰差214 nm,峰密度117.0,分维数2.81;4号样品的平均粗糙度为11.2 nm,表面峰度为3.3,最大峰差86 nm,峰密度174.0,分维数2.69。电解铜箔是硫酸铜电解液中的铜离子在直流电作用下发生还原反应,然后在阴极

辊上析出,一般阴极辊为钛辊,形成之后需要进行水洗、剥离、收卷制备成电解铜箔,因此阴极辊质量是影响表面粗糙度最直接的因素。图2原子力显微镜

起伏像粗糙度测试结果表明,2号样品为最优,1号样品和4号样品生产的铜箔表面出现细小颗粒较多,3号样品生产的铜箔表面凹凸起伏更加明显。

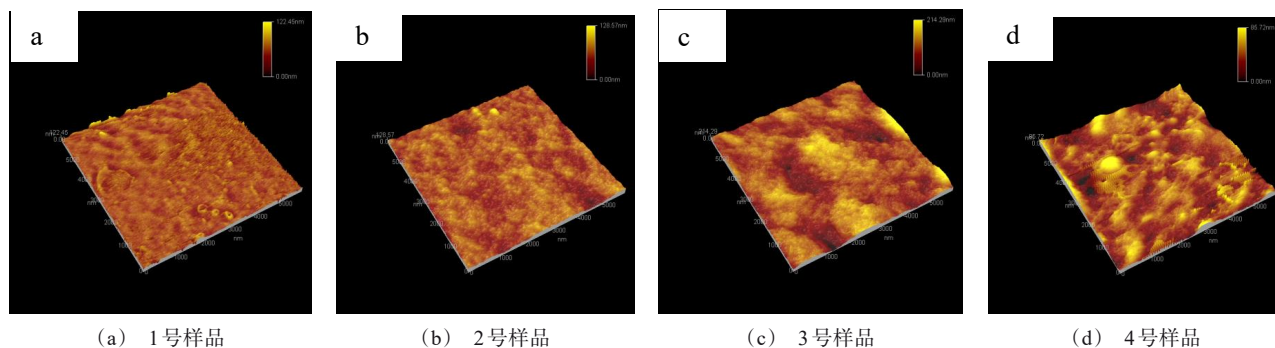


图1 不同表面粗糙度铜箔的3D图

Fig.1 3D images of copper foils with different surface roughness

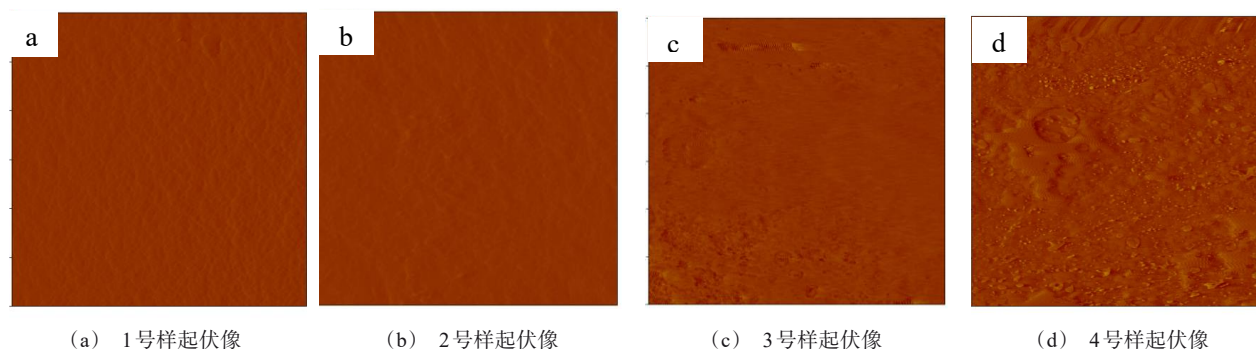


图2 不同表面粗糙度铜箔的起伏像

Fig.2 The relief image of copper foils with different surface roughness

## 2.2 耐腐蚀性能测试

对4种不同粗糙度铜箔进行耐腐蚀性能测试,发生  $\text{Cu} + 2\text{FeCl}_3 = \text{CuCl}_2 + 2\text{FeCl}_2$  反应,致使铜箔逐渐被腐蚀。从腐蚀情况来看,1号和2号样品表面比较平滑,组织密实,腐蚀生成的氯化亚铁晶体形成蚀坑并脱落,3号样品形成的蚀坑较大但数量较少,1号样品大片脱落,有枝晶状脱落现象。而3号和4号样品腐蚀生成的氯化亚铁晶体并未脱落,而是直接镶嵌在铜箔表面的间隙中,4号样品中氯化亚铁晶体的数量明显多于3号样品,也可以看出4号样品表面组织松散,形成明显的晶粒弥散。图4是对图3(a)的面扫描图,从中可以看出凹坑表面分布主要是氯化亚铁残留物,未有蚀坑区域为铜基体。由此可以看出表面粗糙度对电解铜箔表面耐蚀性有一定的影响,表面粗糙度越大,其耐蚀性能越差,原因是粗

糙度越大,增大了腐蚀接触面积,造成晶界腐蚀,也降低了腐蚀电位。随着阴极辊使用年限增加,耐腐蚀性呈现先增后减,主要还是表面粗糙度的影响,因为阴极辊在使用过程中先进行磨合达到最佳状态,之后随着腐蚀等情况表面质量变差。

## 2.3 耐热性能测试

电解铜箔的耐热强度高于铜的熔点( $1083\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),为此选择  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  为观察点,将试样迅速升温至  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,采用激光共聚焦动态原位观察。图5(a)发现在  $1100\text{ }^{\circ}\text{C}$  条件下,铜箔表面凹凸更加明显,晶界突显,有水波纹出现。图5(a)、5(c)出现沿晶裂纹,并且图5(a)中裂纹出现温度明显低于图5(c),图5(b)和5(d)也出现沿晶裂纹,但裂纹不明显。表面粗糙度对耐热性也有影响,表面粗糙度越大,沿晶裂纹越明显,但不是决定因素。主要原因是铜箔的高



温氧化是化学腐蚀过程,介质是大气,属于二相界面,在温度上升过程中氧在表面向内部扩散、氧化,导致在波峰、波谷差值较大区域氧化严重,导致应力集中,产生沿晶裂纹。

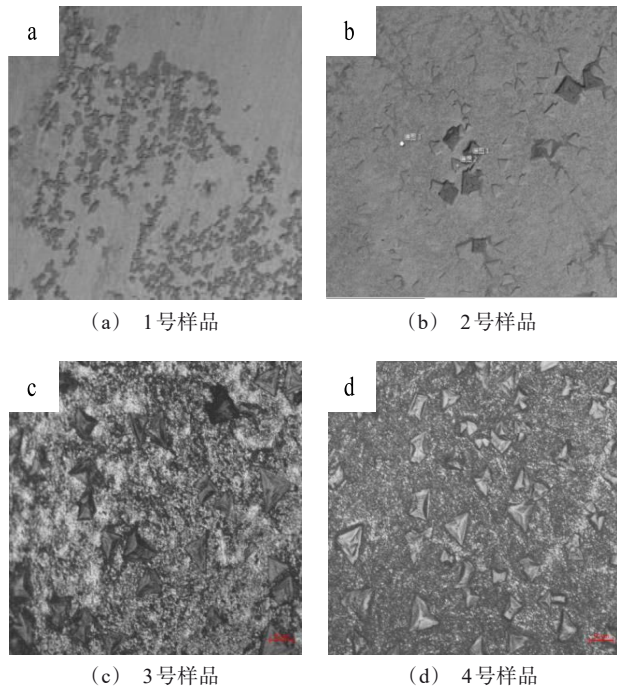


图3 不同表面粗糙度铜箔腐蚀后形貌

Fig.3 Morphology of copper foil with different surface roughness after corrosion

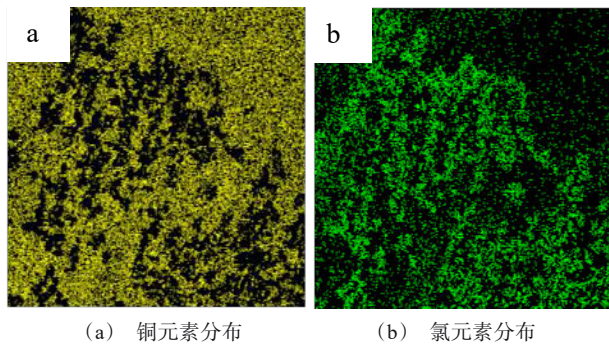


图4 腐蚀后表面形貌能谱图

Fig.4 The energy spectrum of surface morphology after corrosion

## 2.4 力学性能测试

表1为不同粗糙度下铜箔力学性能对比。通过对4种铜箔拉伸性能测试发现,抗拉强度(大于205 MPa)和延伸率(大于2%)均符合GB/T 5230—1995标准。粗糙度23.4 nm的铜箔抗拉强度优于4

种,但延伸率为粗糙度6.6 nm的铜箔较佳,表面粗糙度越低,延伸率越高,但表面粗糙度对抗拉强度影响较弱。

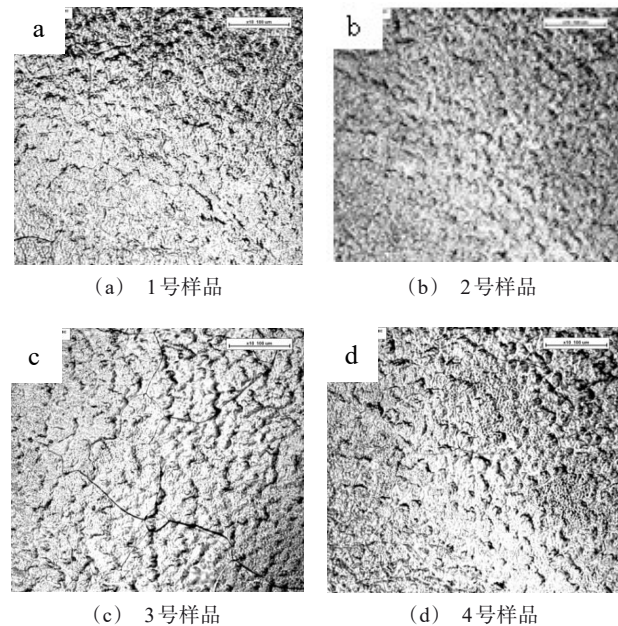


图5 不同表面粗糙度铜箔在1100 °C下的形貌

Fig.5 Morphology of copper foil with different surface roughness at 1100 °C

表1 不同粗糙度下铜箔的力学性能

Tab.1 Mechanical properties of copper foil with different roughness

样品 编号	粗糙 度/nm	拉断力/ N	拉伸强 度/MPa	抗拉强 度/MPa	延伸 率/%
1	8.8	20.91	1.67	278.71	2.5
2	6.6	22.03	1.75	293.19	2.7
3	23.4	23.94	1.91	319.14	2.3
4	11.2	19.86	1.58	264.79	2.2

## 2.5 表面粗糙度对性能影响的机理分析

对表面粗糙度较差的23.4 nm铜箔进行电子衍射花样分析,如图6所示。主要研究平滑处基体和凸起尖锐部分晶格是否发生变化。通过比较发现,两组电子衍射花样都是排列十分整齐的单晶衍射花样。通过Carine软件对单晶电子衍射花样进行标定,标定零阶劳厄带斑点指数,通过斑点指数的消光规律,确定晶格种类。图6(a)  $R^2$  比值为3:4:8:11,为典型的面心立方点阵,和纯铜一样;图6(b)  $R^2$  比

值为 1:2:4:5:8, 为四方晶面体  $I=0$  时的点阵。这说明在铜箔制造过程中, 由于技术或设备原因导致铜箔内部晶型发生转变, 造成表面粗糙度变差。由于面心立方晶体属高级晶族, 对称性高, 所以原子堆积密实, 表面势能低, 晶体稳定性高, 耐腐蚀和延伸率高; 四方晶体属中级晶族, 容易产生点缺陷和线缺陷, 所以导致耐热、耐腐蚀和延伸率降低。

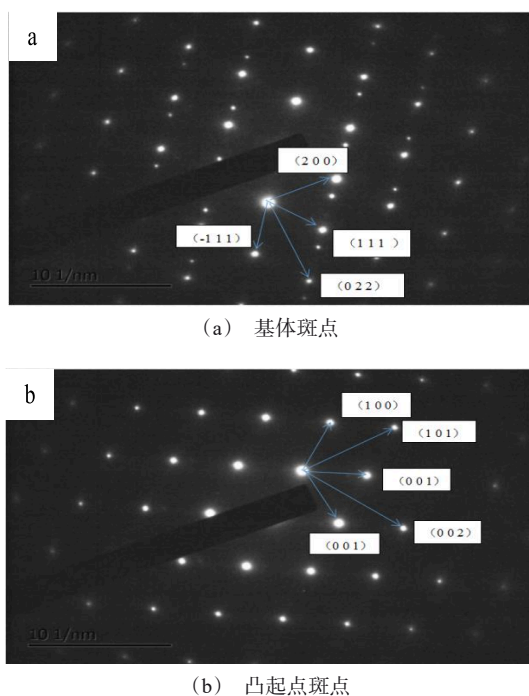


图 6 电子衍射花样标定图

Fig.6 Diagram of calibration of electron diffraction pattern

### 3 结论

(1) 表面粗糙度大的铜箔表面易腐蚀, 在表面粗糙度小的基体上, 氯化亚铁会脱落并形成蚀坑, 表面粗糙度大的基体上, 氯化亚铁形成晶粒并镶嵌在基体中;

(2) 表面粗糙度对耐热性有影响, 表面粗糙度越大, 沿晶裂纹越明显, 但不是决定因素;

(3) 表面粗糙度对铜箔的抗拉性能影响不大, 但对其延伸率具有较大的影响;

(4) 表面粗糙度对铜箔性能的影响主要是由制造过程中铜的面心立方转变为  $I=0$  的四方晶体所致。

### 参考文献

- [1] 邓可. 锂离子电池用电解铜箔生产工艺技术及市场浅析[J]. 有色金属加工, 2021, 50(6): 8-9, 25.
- [2] 刘庆伟. 不同品质电解铜箔质量差异分析及其水波纹的研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2021.
- [3] 袁孚胜. 中国电解铜箔市场现状及发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(5): 19-22.
- [4] 杨森. 锂电池用高性能超薄电解铜箔的研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.
- [5] 张宁, 刘新宽. PDP用压延铜箔表面黑化处理研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2018, 39(3): 59-62.
- [6] 张彪. 高密度互连印制电路板用超低轮廓电解铜箔的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- [7] 袁孚胜. 中国电解铜箔市场现状及发展趋势[J]. 有色冶金设计与研究, 2019, 40(5): 19-22.
- [8] Persson D, Thierry D, Karlsson O. Corrosion and corrosion products of hot dipped galvanized steel during long term atmospheric exposure at different sites world-wide[J]. Corrosion Science, 2017, 126: 152-165.
- [9] 王庆福, 李应恩, 樊斌锋. 锂电池用  $6\mu\text{m}$  电解铜箔添加剂的研究[J]. 电镀与环保, 2020, 40(3): 23-26.
- [10] 彭颂, 廖平元, 叶铭, 等. 一种电解铜箔及其制备方法[P]. 中国: CN112981473B, 2021-11-23.
- [11] 杨森. 锂电池用高性能超薄电解铜箔的研究[D]. 常州: 常州大学, 2022.
- [12] 张永清, 吉毅松, 梁永生, 等. 阴极辊结构和导电分析[J]. 电镀与精饰, 2006, 28(4): 17-19.
- [13] 熊炯辉. 铜箔抗热氧化和防锈处理工艺研究[J]. 电镀与精饰, 1991, 13(1): 23-26.
- [14] 吴佩知. 电解铜箔用阴极辊在线研磨常见技术问题与解决方案[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(15): 1101-1106.
- [15] 文雯, 周国云, 王狮, 等. 面向 5G 通信的电解铜箔表面粗化处理研究[J]. 印制电路信息, 2021, 29(S2): 358-364.
- [16] 刘娜娜, 孙建林, 武迪. 铜箔轧制润滑状态与表面质量的研究[J]. 功能材料, 2012, 43(9): 1181-1184, 1188.
- [17] 黄友明, 王平, 黄永发. 电解铜箔表面结构及性能影响因素[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2010, 41(6): 2162-2166.
- [18] 张世超, 石伟玉, 白致铭. 铜箔表面粗化工艺的研究[J]. 电镀与精饰, 2005, 27(5): 1-3.
- [19] 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, 37.
- [20] 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.