

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.02.011

电解铜箔添加剂的研究进展

代超熠¹, 唐先忠¹, 何为^{1,2}, 皮亦鸣³, 苏元章¹, 唐耀², 陈苑明^{1,2*}

(1. 电子科技大学材料与能源学院, 四川成都 611731; 2. 珠海方正科技高密电子有限公司&珠海方正科技多层电路板有限公司, 广东珠海 519175; 3. 电子科技大学广东电子信息工程研究院, 广东东莞 523808)

摘要: 随着我国电子信息产业的迅速发展, 电子产品对电解铜箔的生产工艺要求越来越高, 如电解铜箔的性能影响着锂电池的使用寿命和电池容量。电解铜箔制备工艺中, 添加剂的种类和含量是决定其性能优劣的重要因素。添加剂的引入可以改变阴极铜电沉积反应电位, 影响镀铜层的表面形貌和微观结构, 合理使用多种添加剂可以提升铜箔的综合性能。根据添加剂作用机理分类, 以特征官能团为切入点, 综述了氯离子、加速剂、整平剂和抑制剂在铜沉积过程中的作用, 并对不同添加剂之间的相互作用机理及相互作用效果进行了归纳。通过了解添加剂的作用机理、添加剂之间的相互作用, 在理论上可以研究添加剂机理与铜箔性能的关联性, 解释添加剂机理与铜箔性能的矛盾; 在生产上可以优化添加剂组合配方, 有效控制电解铜箔性能, 为实际生产提高生产效率和节约成本。

关键词: 电解铜箔; 性能; 添加剂; 作用机理; 效果; 相互作用

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Research progress of electrolytic copper foil additives

Dai Chaoyi¹, Tang Xianzhong¹, He Wei^{1,2}, Pi Yiming³, Su Yuanzhang¹,
Tang Yao², Chen Yuanming^{1,2*}

(1. School of Materials and Energy, University of Electronic Science and Technology, Chengdu 611731, China; 2. Zhuhai Founder Sci-Tech High-Density Electronics Co., Ltd. & Zhuhai Founder Sci-Tech Multilayer Circuit Board Co., Ltd., Zhuhai 519175, China; 3. Institute of Electronic and Information Engineering of UESTC in Guangdong, Dongguan 523808, China)

Abstract: With the rapid development of China's electronic information industry, the production process of electrolytic copper foil for electronic products has become increasingly demanding, as the performance of electrolytic copper foil affects the lifespan and capacity of lithium batteries. In the preparation process of electrolytic copper foil, the type and content of additives are the crucial factors determining its performance. The introduction of additives can change the deposition reaction potential of cathodic copper, affect the surface morphology and microstructure of the copper plating layer, and the rational use of multiple additives can improve the comprehensive performance of copper foil. Based on the classification of the action mechanism of additives and using characteristic functional groups as a starting point, this article reviews the roles of chloride ions, accelerators, leveling agents and suppressors in the copper deposition process, and summarizes the interaction mechanisms and effects among

收稿日期: 2023-03-29

修回日期: 2023-04-10

作者简介: 代超熠(1998—), 男, 在读硕士生, 研究方向: 印制电路电镀铜方向, email: chaoyi_dai@163.com

*通信作者: 陈苑明(1985—), 男, 博士, 副教授, email: ymchen@uestc.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目(No.61974020); 珠海市创新团队项目(No.ZH0405190005PWC); 珠海市产学研合作项目(No.2220004002990)

different additives. By understanding the action mechanism of additives and their interactions, it is possible to study the correlation between the additive mechanism and the performance of copper foil in theory, and explain the contradictions between the additive mechanism and the performance of copper foil. In production, the combination of additives can be optimized to effectively control the performance of electrolytic copper foil, improve production efficiency and save costs.

Keywords: electrolytic copper foil; properties; additives; action mechanism; effects; interaction

电子产品的发展朝着更快、更薄、更小的趋势发展,使印制电路板的生产有了更高集成度的要求^[1],并且印制电路板的质量决定了其相关系列电子产品的可靠性高低和使用寿命的长短^[2]。锂离子电池具有无污染、使用寿命长、比能量高等优点,使其成为目前使用最广泛的二次能源之一^[3]。铜由于其易加工、电导率高、延展性好等优点,被广泛应用于印制电路板领域^[4]及锂离子电池领域^[5-6]。相较于其他铜箔生产方式,电解铜箔制备成本低、生产工艺简单,已渐渐成为主流的铜箔生产工艺^[7]。

需要对电解铜箔的制备工艺进行研究调整和优化^[8],提高铜箔的力学性能,改善铜箔的表面形貌,以此来满足高性能、轻薄化锂离子电池^[9]和小型化、高集成度印制电路板的要求^[10]。

通过调整基本电解参数和改变添加剂配方可以有效改进电解铜箔工艺,提升铜箔性能。电解铜箔的添加剂是指往电解液中加入少量的无机离子或有机物,除氯离子外,添加剂根据其发挥的作用不同主要分为加速剂^[11]、抑制剂^[12]和整平剂^[13]3种。添加剂在电极表面的电化学^[14]、物理化学反应包括金属离子扩散^[15]、与金属离子配位^[16]、阴极吸附等^[17],影响晶粒形核^[18],控制晶粒生长,进而改善铜箔表面形貌^[19]和力学性能^[20]。

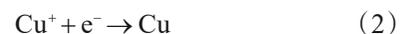
本文根据添加剂作用分类,以官能团为切入点,阐述了添加剂对电解铜箔和添加剂彼此之间的作用机理和作用效果,并分析了添加剂对电解铜箔表面形貌和力学性能的影响。

1 添加剂的作用机理

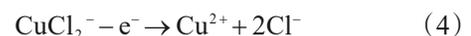
1.1 氯离子

微量的Cl⁻以及不同浓度的CuSO₄·5H₂O、H₂SO₄构成了现在电解铜箔工艺中主要使用的硫酸-硫酸铜电沉积体系^[21]。电解铜箔工艺中,氯离子浓度一般在20~30 mg/L, Cui W^[22]的研究表明氯化物本身

使铜电沉积去极化,当氯离子浓度在20 mg/L时,电极反应在较高的电势下略微去极化;当氯离子浓度在40 mg/L时,可能是由于Cu-Cl络合物的形成,导致电极反应速率增大。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,见反应(1)和反应(2):



无其他有机添加剂存在时,Cl⁻与亚铜离子配位形成的不溶性“Cu(I)-chloride”络合物薄膜会沉积在铜表面从而阻碍铜沉积过程^[23],此时有4个基元步骤[反应(3)~(6)],显示出平衡状态下Cu²⁺与Cu⁺之间的相互转化以及两种Cu⁺络合物。电解液体系中只存在Cl⁻作用且浓度小于40 mg/L时,电极反应发生去极化^[24]。在酸性电解铜箔的低pH条件下的电解液体系中,Cl⁻作为一种无机添加剂,单独作用所制得的铜箔性能不稳定,通常与其他有机添加剂一起使用,并且Cl⁻会与其他添加剂产生协同抑制或协同加速作用^[21]。



当聚二硫二丙烷磺酸钠(Bis-(Sodium Sulfopropyl)-Disulfide, SPS)和3-巯基-1-丙烷磺酸钠(Mercaptopropene Sulfonic Acid, MPS)分别和Cl⁻共存于电解液体系中时,MPS和Cu(I)和氯离子形成Cu(I)-硫醇盐中间体^[16],SPS和体系中的Cu⁺形成稳定的Cu⁺-SPS-Cl⁻中间体,都能改善铜的电沉积过程^[25]。聚乙二醇(Polyethylene Glycol, PEG)与Cl⁻、Cu⁺在电解液体系中形成的PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物,能吸附到阴极表面,降低表面张力^[1],排出析氢反应产生的气体,减少铜箔表面针孔缺陷的产生,使铜箔表面晶粒更加均匀^[26]。类似于Cl⁻与抑制剂的相互作

用,Cl⁻与整平剂也存在协同作用,增加过电位,使电沉积表面晶粒细化,排列紧密达到整平的效果,电解液体系中整平剂和Cl⁻体系能增大阴极极化,加快整平剂的分解^[27],改善铜的电沉积,增强铜箔的综合性能。Cl⁻能与加速剂和铜离子形成桥连,加快铜的电沉积;Cl⁻与整平剂和抑制剂形成稳定的中间体,使两种添加剂易于在阴极表面形成吸附阻挡层,发挥细化晶粒、提升镀层均匀性的作用^[1, 21, 25]。

1.2 加速剂

硫脲是早期使用较多的加速剂,其可以提高铜

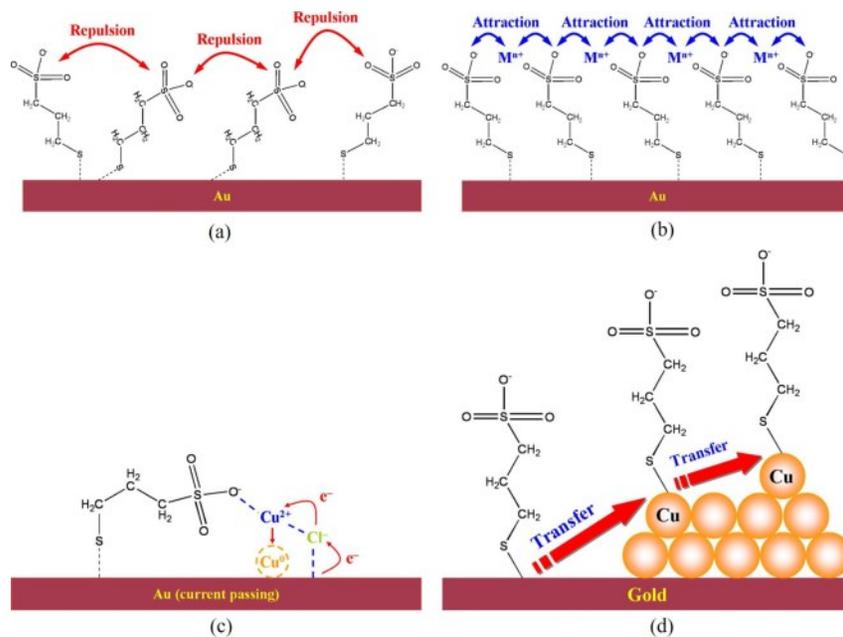


图1 MPS吸附作用机理^[28]

Fig.1 Adsorption mechanism of MPS^[28]

而在Lai Z等^[29]的分子动力学模拟研究中,50℃的镀液环境下,SPS和MPS尾部的二硫键或巯基向溶液延伸,磺酸基团吸附在Cu(111)表面,如图2所示。

图3为含有添加剂SPS的电解液中反应物在电极表面的反应和吸附、解吸过程^[30]。图3中显示出SPS存在的情况下中间体向外扩散和反应物向内扩散的过程,促进Cu²⁺在电极表面的吸附,同时SPS会和Cu⁺相互作用形成Cu⁺-SPS中间体^[31],从而抑制铜的电沉积。有研究表明^[25],加入不同浓度的MPS会增大电沉积过程中阴极极化,MPS在低浓度时会促进铜的电沉积,但当其浓度高于一定值时,MPS表现出抑制作用,抑制铜的电沉积,当电解液中存在Cl⁻时,MPS可以与Cu(I)、Cl⁻形成Cu(I)-硫醇盐^[16],

箔的光泽度,降低表面粗糙度,但会增加铜箔电阻率并使铜箔发脆,近年来硫脲加速剂已被优化。目前主流的加速剂类添加剂为SPS和MPS。

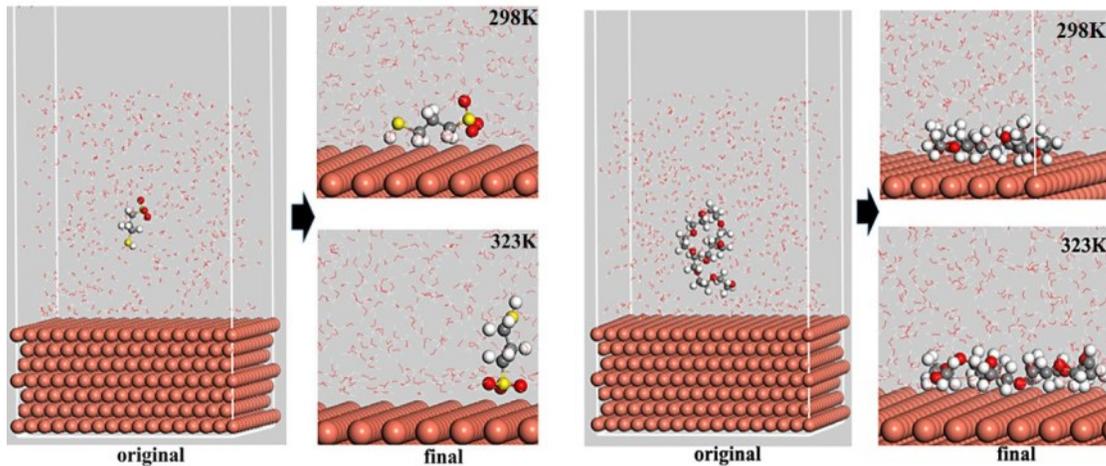
SPS和MPS影响Cu沉积反应的机理主要有两种:吸附和配位。目前有两种不同的吸附机理观点。Dow W P等^[28]认为,SPS在电镀液中分解为两个MPS,然后MPS一端的巯基官能团吸附在阴极表面上(如图1(a)所示),然后靠末端的磺酸根与电解液中的水合铜离子(如图1(b)所示)配位,配位后通过氯离子将电子传递给铜离子(如图1(c)所示)。

这种络合物相对稳定并且能够加速铜的电沉积。

1.3 整平剂

整平剂通常使得铜层基底凸起部分的电化学反应极化被抑制,从而铜箔的整平性得到提升^[32]。健那绿(Janus Green B, JGB)作为含有季铵阳离子的添加剂,是整平剂的典型代表。JGB由于电荷相互吸引,易在电解过程中吸附在负电荷集中的凸起位置,如图4所示。JGB吸附层会对凸起处的沉积起抑制作用,而凹处则不受影响,从而“抑高长低”,达到粗糙度降低和轮廓起伏减小的整平效果。

此外,有研究发现含长链烷基的铵离子,其作用机理有所不同。十二烷基三甲基铵阳离子(DTA⁺)互相之间会先形成聚集体,通过正负电荷相互作用,吸附在带负电荷的阴极表面,如图5所示。



(a) MPS在Cu(111)晶面的分子动力学模拟

(b) SPS在Cu(111)晶面的分子动力学模拟

灰色—碳原子;白色—氢原子;红色—氧原子;橙色—铜原子;黄色—硫原子

图2 MPS和SPS在Cu(111)表面吸附的分子动力学模拟^[29]

Fig.2 Simulation of molecular dynamics of adsorption of MPS and SPS on Cu (111) surface^[29]

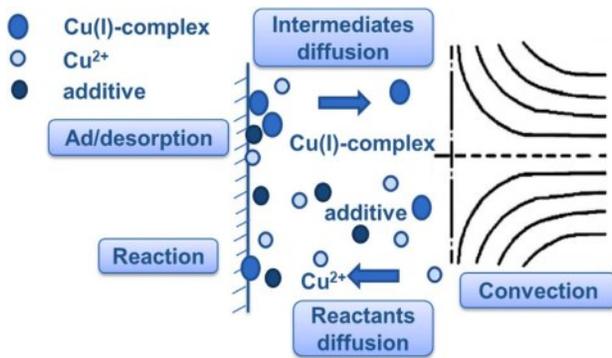


图3 含有SPS电解液中电极/电解液界面^[30]

Fig.3 Electrode/electrolyte interface in an electrolyte containing SPS^[30]

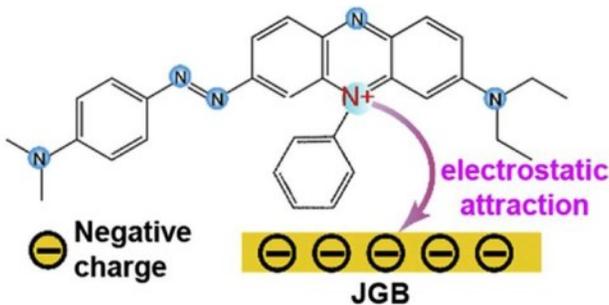


图4 JGB的吸附行为^[17]

Fig.4 Adsorption behavior of JGB^[17]

1.4 抑制剂

抑制剂具有增强电解液在电极表面的润湿效果,也被称为表面活性剂,其与Cl⁻共同作用,在阴极表面吸附,达到抑制铜电沉积的作用。其中使用最

广泛的是聚乙二醇(PEG),搭配Cl⁻使用^[34]。位阻效应是抑制剂主要的作用方式,其分子量大小对铜的沉积影响很大^[35]。

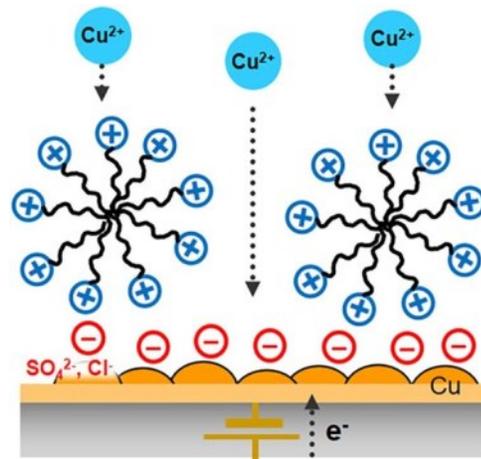
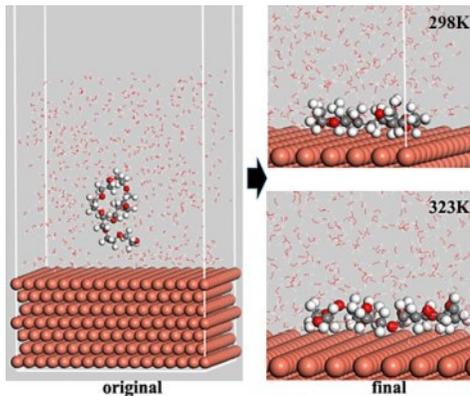


图5 DTA⁺的吸附示意图^[33]

Fig.5 Schematic diagram of adsorption of DTA⁺^[33]

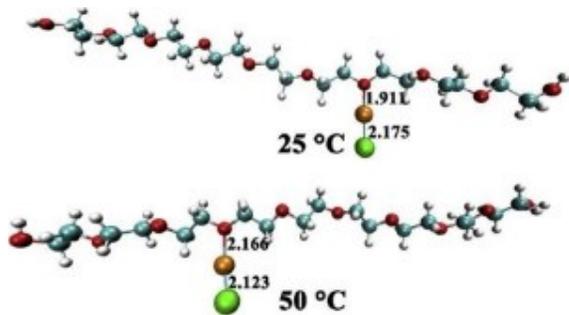
图6是PEG在Cu表面吸附的分子动力学模拟,图7是PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物结构示意图,PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物的形成抑制了铜的电沉积。抑制剂在铜/电解液界面形成的致密聚合物膜会很大程度上影响其抑制效果,在电沉积过程中致密聚合物膜不会沉积到铜层中,而是一个持续的吸附-解吸过程(新铜层吸附,旧铜层解吸),从而抑制铜离子在铜表面的扩散。



灰色-碳原子;白色-氢原子;红色-氧原子

图6 PEG在Cu(111)表面吸附构型的分子动力学模拟^[29]

Fig.6 Molecular dynamics simulation of PEG adsorption configuration on Cu(111) surface^[29]



绿色-氯离子;棕色-铜离子;红色-氧原子;
蓝色-碳原子;白色-氢原子

图7 PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物结构示意图^[26]

Fig.7 Schematic diagram of PEG-Cu⁺-Cl⁻ complex^[26]

2 添加剂之间的相互作用机理

加速剂、整平剂和抑制剂之间的作用有拮抗作用和协同作用,不同添加剂之间因其分子结构,在电解液中所带电荷的不同,相互作用的类型也不同^[36],并且单组分、双组分、三组分添加剂体系对阴极极化效果的影响不同,晶粒成核机理也不同^[25]。

2.1 加速剂和整平剂

在电解液中,加速剂含有带负电的磺酸基团,整平剂一般含有铵阳离子,它们彼此能够发生静电吸引,两者都可以与铜离子配位,形成稳定的中间体。整平剂的分子结构或基团的不同,会导致其与加速剂发生拮抗作用或协同作用,Broeckmann P等^[37]研究发现,当往存在整平剂的电镀液中添加SPS时,阴极过电位增大,说明两者存在协同作用。Hai N T

等^[38]提出的聚乙烯亚胺(Polyethylenimine, PEI)与SPS协同作用机制的理论模型如图8所示。

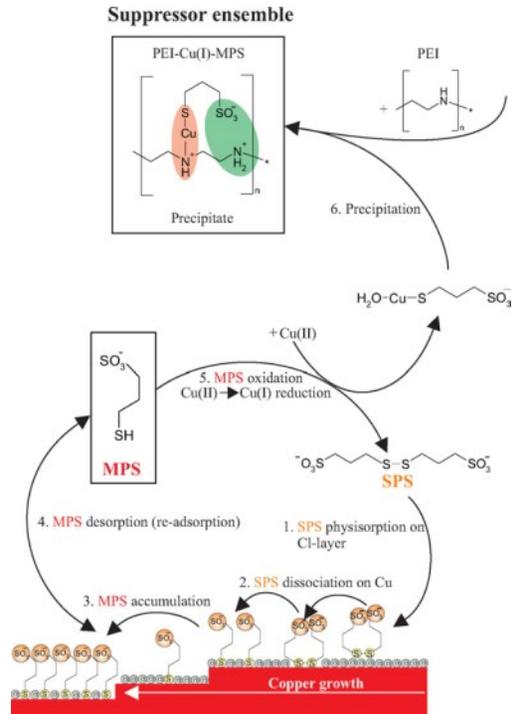


图8 SPS与PEI反应生成PEI-Cu(I)-MPS反应机理示意图^[38]

Fig.8 Schematic diagram of reaction mechanism of SPS and PEI to generate PEI-Cu(I)-MPS^[38]

2.2 加速剂和抑制剂

加速剂对电解铜箔铜沉积过程有加速作用,抑制剂则抑制铜的电沉积过程,两者共同作用时加速剂对抑制剂有去极化作用,Hai N T等^[38-39]用图9来描述SPS对PAG-Cu(I)-Cl⁻抑制剂薄膜的去极化作用。PEG-Cl⁻中间体和SPS-Cl⁻中间体存在明显的竞争吸附,即两者互相有拮抗作用,且PEG分子量越大,对SPS作用效果的抑制更强^[40],同时加速剂易于从抑制剂-Cu⁺-Cl⁻吸附结构夺取Cu(I),破坏抑制剂的吸附层并占有其原有位置^[41]。

2.3 整平剂和抑制剂

整平剂和抑制剂能共同吸附在阴极表面,两者都对铜的电沉积有抑制作用,共同作用时表现出协同作用^[42],对铜沉积的抑制作用效果更强。Kim M J等^[43]的研究发现,一种在分子两端含有两个季铵盐的胆碱添加剂与抑制剂具有协同作用,能增强对铜电沉积的抑制效果,改善镀铜层的表面形貌和综合性能。

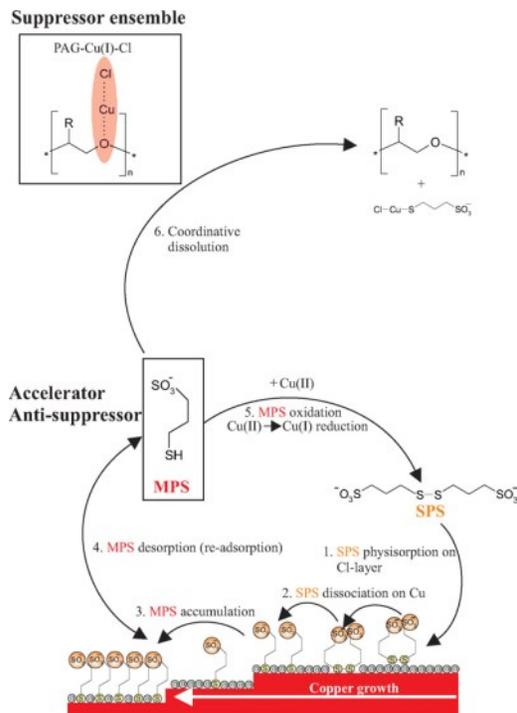


图9 SPS结构上瓦解PAG-Cu(I)-Cl抑制剂薄膜反应机理示意图^[38-39]

Fig.9 Schematic diagram of the reaction mechanism of PAG-Cu (I)-Cl inhibitor films on the structure of SPS^[38-39]

3 添加剂在电解铜箔的应用

以IPC-TM-650 指导的铜箔抗拉强度和延伸率数值为标准,17~18 μm 厚度铜箔达到150 MPa 抗拉强度,2% 以上延伸率为合格,5% 以上延伸率达到高延展铜箔标准;35 μm 厚度铜箔达到300 MPa 抗拉强度,3% 以上延伸率为合格,10% 以上延伸率达到高延展铜箔标准;可以通过铜箔表面形貌平整性、铜晶粒大小、表面粗糙度大小^[44]和铜箔力学性能好坏来评价添加剂间的相互作用效果。

Woo T G 等^[45]研究了酸性硫酸铜电镀液体系下,加入MPS、JGB、胶原蛋白、氯离子组合添加剂,制得12 μm 铜箔的表面形貌如图10所示(其中(a)组不含添加剂,(b)组含有MPS、JGB、胶原蛋白、氯离子4种添加剂,(c)组不含JGB添加剂),粗糙度数值如图11所示。未加入添加剂的图10(a)表面形貌凹凸不平,铜晶粒尺寸偏大,粗糙度数值最大;图10(b)和(c)表面形貌平整,铜晶粒尺寸小,但未加入JGB的(c)组相对于(b)组,铜结晶更大,粗糙度更高,结果表明加入添加剂后铜箔的表面形貌和粗糙

度相较于不含添加剂时有所改善,并且多种添加剂的组合也影响着铜箔的表面质量。

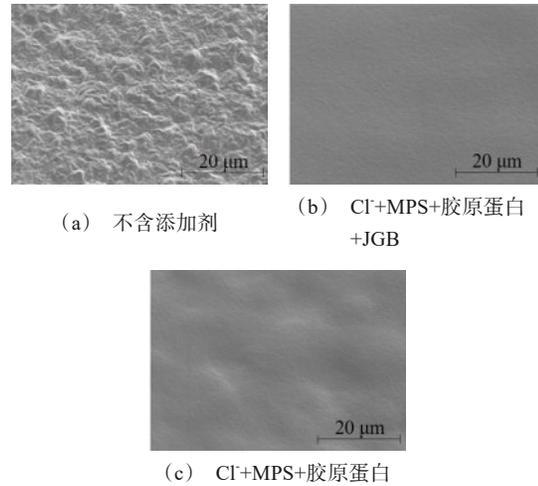


图10 制得的12 μm厚铜箔的表面SEM图^[45]
Fig.10 SEM image of 12 μm thick copper foil^[45]

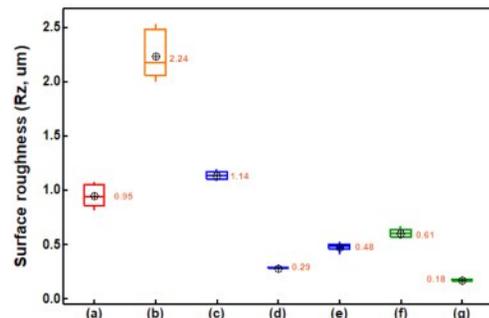


图11 铜箔在各实验条件下的粗糙度^[45]

Fig.11 Roughness of copper foil under various experimental conditions^[45]

Lin C C 等^[16]发现当电解液中不加入任何添加剂时,制得的铜箔表面褶皱很多,表面不平整;单独加入JGB时,褶皱明显减少;最后将PEG(20000)、3-巯基-1-丙烷磺酸钠和JGB组合使用时,其制得了表面非常均匀光滑的铜箔,从不含添加剂到加入一种添加剂,再到三组分添加剂,铜箔表面Rz值从2.256 μm 降低至1.456 μm,最后减小到0.132 μm,合理的多组分添加剂配方制得的铜箔表面形貌良好。Liu L 等^[46]在关于添加剂的研究过程中制得低粗糙度和338 MPa 高抗拉强度的18 μm 厚铜箔,Sun Y 等^[47]在研究双组分添加剂的试验中制得的18 μm 厚铜箔抗拉强度在300~330 MPa 之间,表面粗糙度Ra 在2.3 μm 左右,Wang S P 等^[27]的研究中,使用复合添加剂制得的铜箔表面粗糙度Ra 在1.5 μm 左

右,抗拉强度在240 MPa左右,Woo T G等^[48]的研究指出,单一添加剂的变化对抗拉强度和延伸率影响甚微,而在单一添加剂基础上加入其他添加剂时,铜箔延伸率变化明显;单一添加剂基本只影响铜箔某一种性能,添加剂组合使用才能得到综合性能优异的铜箔^[49];其复合添加剂制得16 μm 厚铜箔表面粗糙度 R_z 在0.52 μm 左右,延伸率在5%以上^[50]。

4 总结与展望

电解铜箔由于其拥有良好的导电性能和力学性能,在锂离子电池领域有着广泛的应用。随着现代电子产品和锂离子电池产业的飞速发展,对阴极电解铜箔性能的要求也越来越高。结合国内目前对电解铜箔添加剂的研究不够深入的实际情况,需要再深入分析国外电解铜箔添加剂的研究基础,不再停留在单组分添加剂的研究上,发掘总体上添加剂各组分之间的关联关系,快速发展更为先进的电解铜箔组合添加剂及生产实践应用,是后续电解铜箔领域一个研究的重点。希望结合国内实际情况,深入分析国外添加剂的研究方向,以便能更好指导电解铜箔领域的研究发展和工业生产,对国内电子产品和锂离子电池工业的研究具有重大意义。

参考文献

- [1] 师慧娟,陆冰沪,樊小伟,等. 电解铜箔表面处理技术及添加剂研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1270-1284.
- [2] 郑莉. 调控铜沉积的有机添加剂体系及其电化学性能研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2020.
- [3] 郑安妮,金磊,杨家强,等. 聚合物材料表面化学镀铜的前处理研究进展[J]. 化学学报, 2022, 80(5): 659-667.
- [4] 周苗淼,张雨,沈喜训,等. 芯片电镀铜添加剂的研究进展[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(2): 60-65.
- [5] Wang C, Yuan W, Chen Y, et al. Plowing-extrusion processes and performance of functional surface structures of copper current collectors for lithium-ion batteries [J]. *Nanomanufacturing and Metrology*, 2022, 5(4): 336-353.
- [6] 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.
- [7] 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.
- [8] 胡增开. 极薄锂电铜箔添加剂效果研究[J]. 福建冶金, 2022, 51(5): 21-24.
- [9] 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.
- [10] 刘书祯. 印制电路板用铜箔的表面处理[J]. 电镀与精饰, 2008(2): 17-20, 23.
- [11] 宋言,朱若林,林毅,等. 光亮剂对锂电铜箔表面质量的影响研究[J]. 铜业工程, 2022(3): 6-9.
- [12] 杜荣斌,刘励响,吴夏,等. 添加剂N, N-二乙基硫脲, PEG, CI对高抗拉电解铜箔电结晶行为的影响[J]. 材料保护, 2021, 54(4): 7-14.
- [13] 朱若林,代泽宇,宋言,等. 含硫有机添加剂对电解铜箔组织性能的影响[J]. 铜业工程, 2021(5): 1-4.
- [14] 向静,阮海波,王翀,等. 添加剂竞争吸附机理研究及冲孔电镀应用[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(11): 85-90.
- [15] Jo Y E, Yu D Y, Cho S K. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2020, 50(2): 245-253.
- [16] Lin C-C, Yen C H, Lin S C, et al. Interactive effects of additives and electrolyte flow rate on the micro structure of electrodeposited copper foils [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2017, 164(13): D810-D817.
- [17] Zhang Y, Hang T, Dong M, et al. Effects of 2-mercapto-pyridine and Janus Green B as levelers on electrical resistance of electrodeposited copper thin film for interconnects [J]. *Thin Solid Films*, 2019, 677: 39-44.
- [18] 王羽,刘励响,杜荣斌,等. 添加剂MPS、DDAC、CI对铜箔电沉积的影响[J]. 电镀与精饰, 2021, 43(5): 1-9.
- [19] 程军,丁莉峰,赵俊亮,等. 连续电解精炼阴极铜过程中添加剂的作用[J]. 电镀与涂饰, 2020, 39(7): 383-389.
- [20] 杨森,王文昌,张然,等. 醇硫基丙烷磺酸钠对电解高性能锂电铜箔的影响[J]. 电化学, 2022, 28(6): 94-105.
- [21] 陆冰沪,师慧娟,李大双,等. 概述氯离子对电解铜箔的影响[J]. 电镀与涂饰, 2019, 38(24): 1324-1328.
- [22] Cui W. Effect and interactions of commercial additives and chloride ion in copper electrowinning [M]. Missouri: Missouri University of Science and Technology, 2014.
- [23] 许程轶,王文昌,陈智栋. 脉冲伏安法测定酸性镀铜液中氯离子[J]. 电镀与精饰, 2020, 42(1): 41-46.
- [24] Cui W, Moats M S, Luyima A, et al. Examination of copper electrowinning smoothing agents. Part III. chloride interaction with hydrostar and cyquest N-900 [J]. *Minerals & Metallurgical Processing*, 2016, 33(1): 31-38.

- [25] 刘励昀. 酸性镀铜高效添加剂的作用机理研究[D]. 安庆: 安庆师范大学, 2021.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] Dow W P, Chiu Y D, Yen M Y. Microvia filling by Cu electroplating over a Au seed layer modified by a disulfide [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2009, 156(4): D155.
- [29] 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.
- [30] 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.
- [31] 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.
- [32] 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.
- [33] Jo Y E, Yu D Y, Cho S K. Revealing the inhibition effect of quaternary ammonium cations on Cu electrodeposition [J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2020, 50: 245-253.
- [34] 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.
- [35] Zhang Y, An M, Yang P, et al. Recent advances in electroplating of through-hole copper interconnection [J]. *Electrocatalysis*, 2021, 12(6): 619-627.
- [36] 纪执敬, 凌惠琴, 吴培林, 等. 玻璃通孔三维互连镀铜填充技术发展现状[J]. *电化学*, 2022, 28(6): 46-65.
- [37] Broekmann P, Fluegel A, Emnet C, et al. Classification of suppressor additives based on synergistic and antagonistic ensemble effects [J]. *Electrochimica Acta*, 2011, 56(13): 4724-4734.
- [38] Hai N T, Krämer K W, Fluegel A, et al. Beyond interfacial anion/cation pairing: The role of Cu (I) coordination chemistry in additive-controlled copper plating [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 83: 367-375.
- [39] Hai N, Huynh T, Fluegel A, et al. Competitive anion/anion interactions on copper surfaces relevant for Damascene electroplating [J]. *Electrochimica Acta*, 2012, 70: 286-295.
- [40] Pasquale M, 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.
- [41] Huynh T M, Weiss F, Hai N T, et al. On the role of halides and thiols in additive-assisted copper electroplating [J]. *Electrochimica Acta*, 2013, 89: 537-548.
- [42] Dow W P, Huang H S, Yen M Y, et al. Influence of convection-dependent adsorption of additives on microvia filling by copper electroplating [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2005, 152(6): C425.
- [43] 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.
- [44] 朱若林, 宋言, 代泽宇, 等. 聚乙二醇对锂电铜箔组织性能的影响[J]. *铜业工程*, 2022(4): 9-11, 20.
- [45] Woo T G, Park I S. Effects of JGB additives on the microstructures and electrical properties of electroplated copper foil [J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2021, 59(6): 404-411.
- [46] Liu L, Bu Y, Sun Y, et al. Trace bis-(3-sulfopropyl)-disulfide enhanced electrodeposited copper foils [J]. *Journal of Materials Science & Technology*, 2021, 74: 237-245.
- [47] 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, 52: 1219-1230.
- [48] Woo T G, Park I S, Seol K W. The effect of additives and current density on mechanical properties of cathode metal for secondary battery [J]. *Electronic Materials Letters*, 2013, 9(4): 535-539.
- [49] 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.
- [50] Woo T G. The effects of bis (3-sulfo-propyl) di-sulfide (SPS) additives on the surface morphology and mechanical properties of electrolytic copper foil [J]. *Korean Journal of Metals and Materials*, 2016, 54(9): 681-687.