

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2024.05.014

硫酸钛-钨酸钠复合添加剂对电解铜箔后处理形貌及抗剥离强度的影响

张锦园¹, 张杰^{1,3}, 白忠波², 彭肖林², 刘二勇^{1*}, 张菁丽¹, 焦阳⁴

(1. 西安科技大学材料科学与工程学院, 陕西 西安 710054; 2. 灵宝华鑫铜箔有限责任公司, 河南 灵宝 472599; 3. 南京龙电华鑫新能源材料产业技术研究院有限公司, 江苏 南京 211200; 4. 陕煤集团神南产业发展有限公司, 陕西 榆林 719300)

摘要: 随着电子信息技术的高速发展, 高端且精细的电子产品日益增多, 对印制电路板(PCB)用电路板铜箔提出了更高的要求, 要求铜箔兼有低粗糙度和高抗剥离强度。针对此问题, 采用调控电解铜箔后处理添加剂含量的方法, 研究了后处理添加剂对铜箔抗剥离强度的影响。采用预处理过的毛箔, 在自制的方形电解槽中通直流电, 用配制的不同粗化电解液进行微粗化试验。结果表明: 硫酸钛浓度增高, 铜箔表面瘤点状颗粒的成核趋势会增大。当浓度为0.7 g/L时, 抑制晶粒成核, 表面粗糙度先降低后升高。0.3 g/L的硫酸钛可以更好的促进成核, 抑制晶粒生长, 提高抗剥离强度。加入0.05 g/L钨酸钠和0.3 g/L硫酸钛时, 深镀能力最优, 其抗剥离性能最高可达到0.7 N/mm。与单纯的钨酸钠体系相比, 铜箔的抗剥离强度提高了约30.7%, 粗糙度提高了约1.9%。钨酸钠和硫酸钛复合会起到一定的深镀能力, 随着钨酸钠的加入, 铜箔的抗剥落强度提升, 粗糙度呈现下降趋势。

关键词: 电解铜箔; 后处理; 添加剂; 微观形貌; 抗剥离性能; 电化学性能

中图分类号: TG147

文献标识码: A

Effect of titanium sulfate and sodium tungstate composite additive on morphology and performance of electrolytic copper foil posttreatment

Zhang Jinyuan¹, Zhang Jie^{1,3}, Bai Zhongbo², Peng Xiaolin², Liu Eryong^{1*},
Zhang Jingli¹, Jiao Yang⁴

(1. School of Materials Science and Engineering, Xi'an University of Science and Technology, Xi'an 710054, China; 2. Lingbao Huaxin Copper Foil Co., Ltd., Lingbao 472599, China; 3. Nanjing Longdian Huaxin New Energy Materials Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Nanjing 211200, China; 4. Shanxi Coal Group Shennan Industrial Development Co., Ltd., Yulin 719300, China)

Abstract: With the rapid development of electronic information technology, premium and fine electronic products are increasing, which puts higher requirements on copper foil for printed circuit boards (PCBs), requiring both low roughness and high peel strength. To address this issue, a method involving the post-treatment of electrolytic copper foil with controlled additions of additives was used to study

收稿日期: 2023-09-21

修回日期: 2024-01-05

作者简介: 张锦园(1999—), 女, 硕士, email: 654781195@qq.com

*通信作者: 刘二勇, email: liueryong@xust.edu.cn

基金项目: 陕西省重点研发计划项目(2021SF-469); 陕西省自然科学基金基础研究计划(2023-JC-QN-0507); 国家自然科学基金项目(52175184、51805442); 陕西省教育厅服务地方专项计划项目(23JC051)

the impact of post-treatment additives on the peel strength of copper foils. In the study, pretreated rough copper foil was used, and a DC current was applied in a custom-made square electrolytic cell for micro-roughening tests using various roughening electrolytes. The results indicate that as the concentration of titanium sulfate increases, the nucleation tendency of nodular particles on the copper foil surface increases. When the concentration is 0.7 g/L, it inhibits grain nucleation, causing surface roughness to initially decrease and then increase. An optimal concentration for promoting nucleation and inhibiting grain growth is found at 0.3 g/L of titanium sulfate. When 0.05 g/L of sodium tungstate and 0.3 g/L of titanium sulfate are added, the deep plating capability is optimized, and the peel strength of copper foil reaches a maximum of 0.7 N/mm. This represents a 30.7% improvement in peel strength compared to the sodium tungstate system alone, and roughness increases by approximately 1.9%. In conclusion, the combination of sodium tungstate and titanium sulfate does enhance the deep plating capability. The addition of sodium tungstate in the post-treatment process improves the peel strength of copper foils, while roughness exhibits a decreasing trend.

Keywords: electrolytic copper foil; post-treatment; additives; micro-morphology; anti-stripping properties; electrochemical properties

铜箔具有良好的导电性、抗氧化性、延展性和耐腐蚀性能,是制备覆铜板(CCL)、印制电路板(PCB)和新能源电池的重要原材料^[1-3]。电解铜箔的制备方法简单、工艺成本较低,更适合大规模生产^[4-5]。PCB铜箔也被称为电子元器件上的神经网络^[6]。随着5G时代的来临,高精度设备要求电子元器件向着更小、更轻、更多功能的方向发展^[7],这对覆铜层压板提出了更高的性能要求^[8-9]。铜箔的性能主要受微观组织结构、制备过程中的沉积工艺参数(包括电流密度^[10-11]、铜离子含量^[12]、溶液酸碱度^[13]、电镀时间^[14]、电镀温度^[15]及阴极辊表面粗糙度^[16-17])和添加剂种类^[18-21]及使用量^[22-24]的影响。想要获得性能优异的PCB铜箔,需要探究工艺参数、添加剂等对铜箔微观结构的影响,再通过优化工艺制备出具有目标性能的铜箔。

刚制备出来的电路板铜箔的抗剥离强度极低。若要将其用于电路板制备,必须进行后处理以增加铜箔的抗剥离强度。粗化是将铜箔作为阴极,钛镀铈板作为阳极,通过电解使铜箔表面形成一层微小的铜颗粒,从而增大铜箔与树脂之间的接触面积,提高铜箔的抗剥离强度。粗化是后处理过程中最为重要的一步。为了改善铜颗粒的深镀能力,避免脱粉现象的发生,通常会在电解液中添加微量离子。这些离子在不影响电解液本身的条件下,能够改变镀层的形貌和结构,从而提升粗化层的性能。粗化添

加剂在电解铜箔的生产及后处理过程中起到了关键的作用。添加剂的作用机理主要包括:添加剂中的阴离子与铜离子络合成金属络合物,降低阴极辊表面张力,占据阴极还原电位,均匀分布溶液中的铜离子等。因此,即便添加少量的添加剂,在不改变工艺参数的情况下,也能通过改变铜离子的沉积过程,极大地改善铜箔的性能。樊小伟^[25]发现钨酸钠及稀土硫酸盐可对铜箔进行粗化,铜箔光面的粗化瘤点颗粒与稀土浓度呈反比。胡旭日等^[26]研究了粗化工艺对电解铜箔表面铜粉的影响,发现添加剂镍对铜箔剥离强度几乎无影响,但对铜粉的形成有很大影响。当镍离子含量为0.5 g/L时,铜箔表面基本无铜粉,可制得高端CCL和PCB。孙玉梅^[27]对压延银铜箔进行了粗化处理,发现电流密度对铜箔表面粗化晶粒尺寸的影响很大,电流密度与晶粒尺寸呈反比。由上可知,添加剂^[28-29]可显著改善铜箔的微观组织和性能。但目前针对电解铜箔粗化添加剂的研究比较有限,因此深入研究粗化添加剂对铜箔形貌及性能的影响、阐明粗化添加剂的作用机理十分必要。

本文研究了电解技术对铜箔后处理的影响,选取电解铜箔作为基材,钨酸钠和硫酸钛为粗化剂。通过复合添加剂的运用,成功实现了在实验室制备低粗糙度、高抗剥离性能的铜箔。基于电解液电化学的演变,阐述了单一和复合添加剂的作用机理以

及它们之间的交互作用。

1 实验

1.1 实验流程

将厚12 μm、面积30 cm×10 cm的长方条状毛箔,毛面朝外固定在绝缘板上,浸入15 wt.%的硫酸溶液中清洗3 s,取出用蒸馏水反复冲洗吹干,去除表面的氧化物和杂质。电解液组成为:Cu²⁺浓度12 g/L、浓H₂SO₄浓度100 g/L、适量浓度的添加剂。

采用自制的方形电解槽开展电解铜箔后处理实验。本文使用的电解槽模仿了实际生产的后处理设备,为后续投入生产制造提供了理论及实践基础。将钛镀铍板作为阳极,设备生箔试样作为阴极,阴阳极间距为5 cm。基础电解液为CuSO₄/H₂SO₄溶液,其中Cu²⁺浓度为12 g/L,浓H₂SO₄浓度为100 g/L,溶液体积为2.3 L。在配制的不同浓度硫酸钛-钨酸钠复合添加剂电解液中,通以直流电进行粗化,从而使铜箔表面形成一层粗化的铜颗粒。完成粗化后,将铜箔毛面多次用去离子水冲洗,然后迅速用冷风吹干。

1.2 检测设备与方法

采用三丰精密量仪(上海)有限公司的SJ-301粗糙度测试仪测量铜箔毛面粗糙度Ra(表面上每个点的高度偏离平均高度的平均值)和Rz(在取样长度内5个最大的轮廓峰高的平均值与5个最大的轮廓谷深的平均值之和)。用场发射扫描电子显微镜(SEM, JSM-7900F)观察铜箔表面微观组织与形貌,测试条件:工作电压20 kV,视场为2000×、5000×、10000×和30000×,样品倾斜0°。采用PHASER型X射线衍射仪(XRD)进行物相表征及晶粒晶面取向分析。测试条件为:工作电压30 kV,工作电流10 mA,扫描范围20°~90°,扫描速度为0.02°/s。将测得的XRD图谱与标准图谱PDF#04-0836对比进行物相分析,采用公式(1)计算各晶面织构系数(TC)。

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\frac{\sum I(hkl)}{\sum I_0(hkl)}} \times 100\% \quad (1)$$

式中:TC(hkl)为hkl晶面的TC;I₀(hkl)为hkl标准峰的衍射强度;I(hkl)为hkl测量峰的衍射强度;n为测量的衍射峰的数量。

采用科斯特双单元型号为CS2350电化学工作站,将1 cm×1 cm的铂电极设置为对电极(CE),将直径3 mm的铂电极设置为工作电极,参比电极(RE)采用饱和氯化银盐桥式电极。温度控制在30℃,扫描电压区间-2~2 V,扫描速率50 mV/s,循环圈数一圈。

采用昆山市超声仪器有限公司的MD400-100T型号的压板试验机,将铜箔和胶片压制成铜板。将铜板裁成10 mm×100 mm的条状,采用英斯特朗(上海)试验设备贸易有限公司的INSTRON3343-70012型号电子万能试验机,测试铜箔的抗剥离性能。每组铜箔测试3组数据,取平均值。抗剥离拉伸示意图如图1所示(测试标准:GB/T13542.2-2009)。采用公式(2)计算方差S₂:

$$S_2 = \frac{(x_1 - \bar{x})^2 + (x_2 - \bar{x})^2 + \dots + (x_n - \bar{x})^2}{n} \quad (2)$$

式中: \bar{x} 为平均值;n为测试次数;x_i(i=1,2,...,n)为每个抗剥离值。

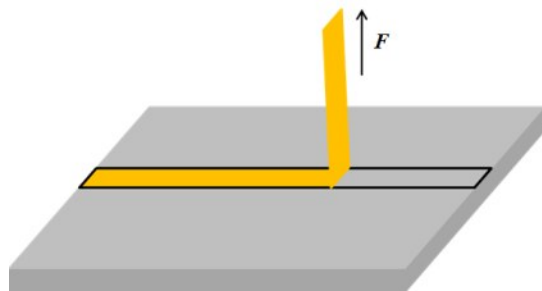


图1 抗剥离拉伸示意图

Fig.1 Schematic diagram of anti-peel stretching

2 结果与讨论

2.1 单一添加剂硫酸钛对铜箔后处理组织形貌的影响

电解铜箔后处理过程中使用添加剂,是为了影响后处理铜箔表面晶粒的生长,改变铜箔表面的微观形态,实现粗糙度的调控。本文选择了不同浓度的硫酸钛作为铜箔后处理添加剂,研究了添加剂浓度对铜箔后处理形貌及性能的影响。

2.1.1 表面形貌和粗糙度

图2是电流密度为20 A/dm²、电沉积时间为7 s时,对铜箔进行粗化处理后的SEM图。图2(a)的硫酸钛含量为0 g/L,铜箔表面形成了多层堆叠分布的圆形状颗粒,且晶粒分布不均匀,铜谷(铜箔表面低

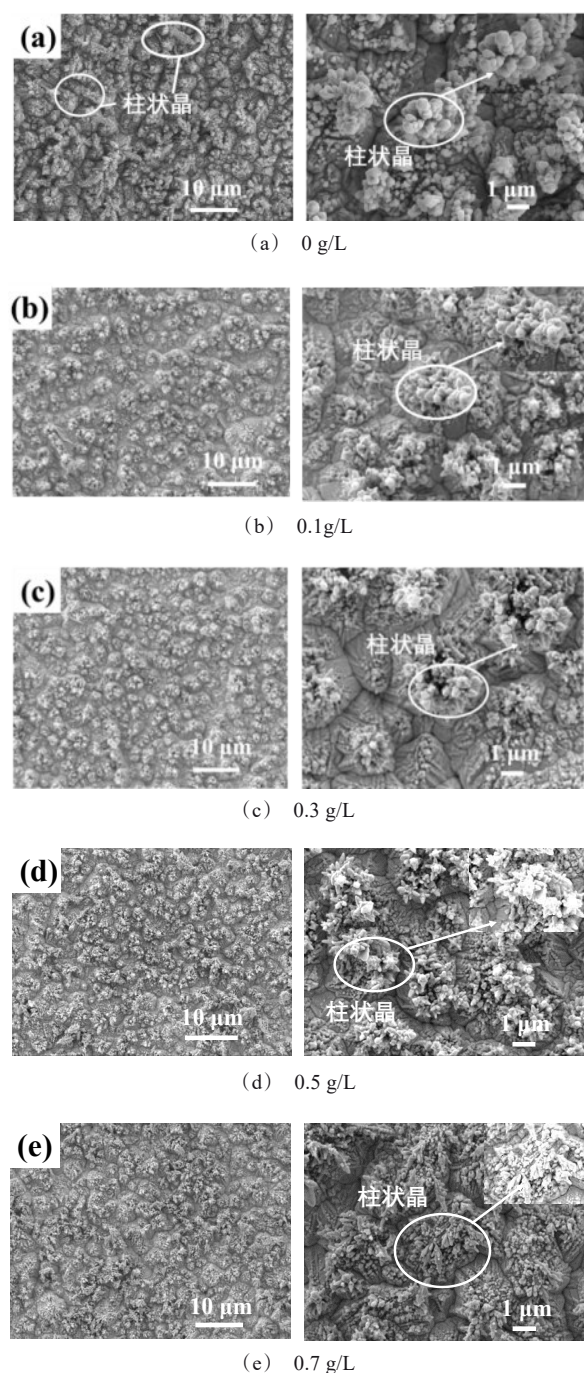


图2 硫酸钛粗化铜箔的SEM图

Fig.2 SEM images of copper foil roughened by titanium sulfate

洼处)未生长任何晶粒。加入0.1 g/L的硫酸钛后,其晶粒仍然是一种多层堆叠的结构,但颗粒显著变粗大,见图2(b)。当硫酸钛浓度增大到0.3 g/L,铜箔表面晶粒变得细小,并且存在着细碎的粒状晶粒,

这时硫酸钛对结晶成核有促进作用,见图2(c)。将硫酸钛含量提高至0.5 g/L,这时一些晶粒已逐渐生长为树枝状晶体,如图2(d)所示。从图2(e)可以看出,硫酸钛的含量上升到0.7 g/L时,铜箔表面出现了晶粒的异常生长,并且出现了脱粉的情况。

综上,硫酸钛浓度越高,会先对瘤点颗粒的成核产生促进作用。当硫酸钛达到0.7 g/L,则会阻碍结晶成核,促使结晶的异常生长。这时极限电流大,大量的 Ti^{4+} 和 Cu^{2+} 在电流的作用下会向阴极移动,促进 Cu^{2+} 大量沉淀,并成长为粗大的粒状晶粒。根据SEM,硫酸钛浓度为0.3 g/L时,沉积的颗粒最多最细。

图3为经过不同浓度硫酸钛的作用后铜箔毛面粗糙度 R_a 和 R_z 。由图3可知,表面粗糙度先降低后升高。硫酸钛浓度达到0.5 g/L时,粗糙度最高($R_a=0.430 \mu\text{m}$, $R_z=2.360 \mu\text{m}$)。硫酸钛浓度最优参数为0.3 g/L时, $R_a=0.427 \mu\text{m}$, $R_z=2.170 \mu\text{m}$ 。这是由于硫酸钛浓度过高, Ti^{4+} 会占据阴极表面,导致晶粒的异常生长。随着硫酸钛浓度的提高,铜箔表面晶粒分布不均匀,并且在存在异常生长的柱状晶。

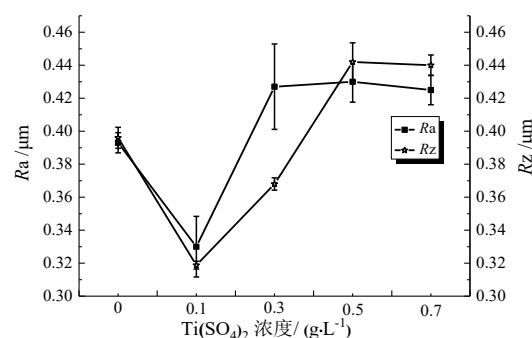


图3 硫酸钛粗化铜箔的粗糙度

Fig.3 Roughness of titanium sulfate roughened copper foil

2.1.2 晶体学特征

硫酸钛粗化铜箔的XRD图谱如图4所示。当硫酸钛浓度增加时,铜箔(111)和(200)晶面峰出现了先增长后下降的趋势,而(220)晶面峰则出现下降的趋势。表1是硫酸钛粗化铜箔的TC。根据表1,当电解液中硫酸钛浓度达到0.1 g/L时,TC(220)最高。与对照组相比,晶面(111)和(200)的TC有所提升,这时呈现为(220)晶面定向。在(111)、(200)两个晶面上,由于硫酸钛含量升高,使得其TC也随之

升高,从而促使(111)、(200)晶面上 Cu 的沉积。结合图 4 粗糙度测试结果,硫酸钛浓度较低时,对晶面 TC(111)和 TC(200)产生促进沉积作用。硫酸钛浓度达到 0.3 g/L 时,(111)晶面增多,铜箔表面粗糙度也随之增大;(200)晶面开始下降,铜箔粗糙度显著提高。随着硫酸钛浓度的不断提高,硫酸钛开始对(200)晶面的沉积产生促进作用。这时铜箔表面的晶粒沉积不均匀,粗糙度反而增大,表明在硫酸钛浓度为 0.3 g/L 时,促进(111)晶面的晶粒沉积。

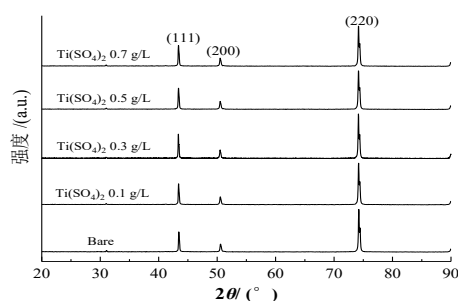


图 4 硫酸钛粗化铜箔的 XRD 图

Fig.4 XRD patterns of titanium sulfate roughened copper foil

表 1 硫酸钛粗化铜箔的 TC

Tab.1 The texture coefficient of titanium sulfate roughened copper foil

Ti(SO ₄) ₂ 浓度/(mg·L ⁻¹)	TC ₍₁₁₁₎	TC ₍₂₀₀₎	TC ₍₂₂₀₎
0	30.2	10.9	58.9
0.1	30.7	10.9	58.4
0.3	31.4	10.9	57.7
0.5	32.5	11.5	56.1
0.7	31.8	11.3	56.9

2.2 硫酸钛-钨酸钠复合添加剂对铜箔组织形貌的影响

上述单一添加剂的研究表明,硫酸钛可使溶液中的 Cu²⁺ 分散更均匀,从而抑制铜箔表面晶粒生长。但在实际工程使用中,单一添加剂硫酸钛无法较显著地改善铜箔表面的粗糙度,并提高其力学性能。因此,在单一添加剂研究基础上,进一步研究了硫酸钛-钨酸钠复合添加剂对粗化处理后铜箔表面形貌及性能的影响。

2.2.1 表面形貌和粗糙度

图 5 是电流密度为 20 A/dm²,电沉积时间为 7 s、

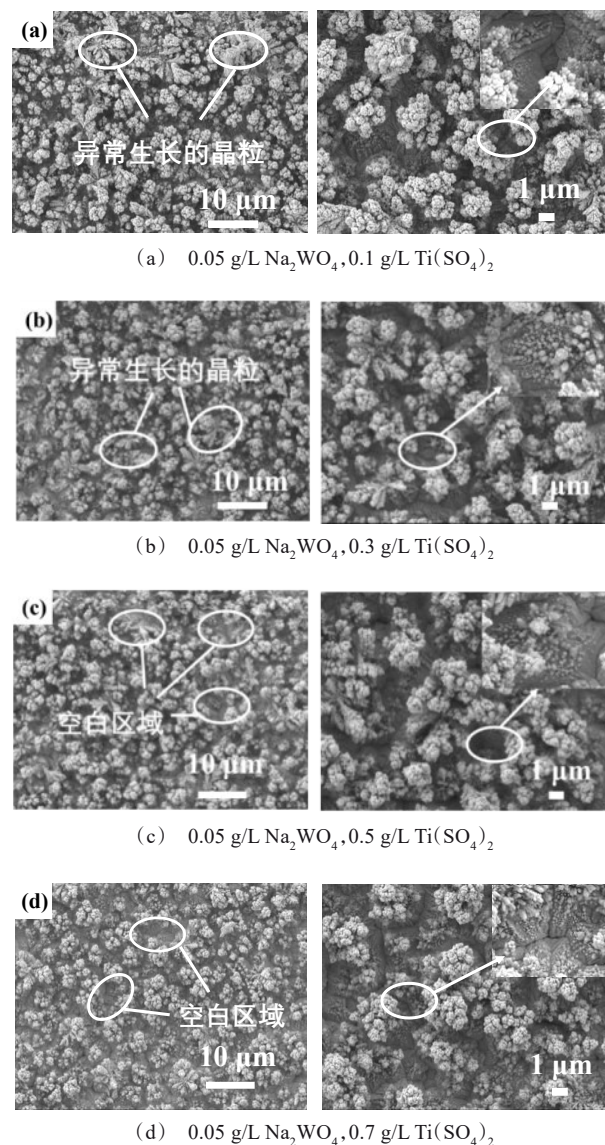


图 5 钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的 SEM 图

Fig.5 SEM images of copper foil roughened by sodium tungstate and titanium sulfate

钨酸钠-硫酸钛复合添加剂对铜箔毛面进行粗化电沉积的 SEM 图。图 5(a) 的添加剂为 0.05 g/L 的钨酸钠和 0.1 g/L 的硫酸钛,此时铜箔存在树枝晶的局部生长,显著减少了铜箔的比表面积。硫酸钛浓度提高到 0.3 g/L 时(图 5(b)),树枝晶逐步降低,并且在铜箔的铜谷处形成了细小的晶粒。此时钨酸钠和硫酸钛的复合作用抑制晶粒生长,促进了晶粒成核。硫酸钛的浓度为 0.5 g/L 时(图 5(c)),在铜箔的表面上并没有形成细小的晶体颗粒,部分区域为空白,没有晶粒长大。硫酸钛浓度为 0.7 g/L 时(图 5

(d)),从低倍形貌可看出,铜箔表面晶粒生长的更为疏松,空白区域增多。可以得出,钨酸钠和硫酸钛进行复合,会起到一定的深镀效果。在添加 0.05 g/L 钨酸钠和 0.3 g/L 硫酸钛时,深镀效果最好。这时复合添加剂会对晶粒生长产生抑制作用,并对晶粒成核产生影响。在硫酸钛含量过高的时候,对 Cu^{2+} 还原有抑制作用。初始沉积电位负移,沉积不均匀,从而造成树枝状晶结构生长、瘤点异常生长至粗大以及部分区域没有任何晶粒沉积。

图6为硫酸钛-钨酸钠粗化后的铜箔毛面粗糙度。由图6可知,铜箔毛面粗糙度随硫酸钛浓度的升高而逐渐减小。在硫酸钛浓度为 0.3 g/L 时,粗糙度最小($R_a=0.35 \mu\text{m}$, $R_z=2.18 \mu\text{m}$)。随着硫酸钛浓度的提高,粗糙度显著增加。结合图5的SEM图可知,过量的硫酸钛会导致铜晶粒生长不均匀,局部区域无晶粒长大。

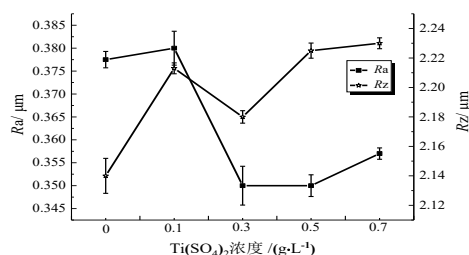


图6 钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的粗糙度

Fig.6 Roughness of copper foil roughened by sodium tungstate and titanium sulfate

2.2.2 晶体学特征

图7和表2分别为钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的XRD图和织构系数。由图7可知,铜箔表面晶峰的主峰为(220),随着硫酸钛浓度的提高,晶面(111)和(200)呈现先增长后下降的趋势。由表2可知,硫酸钛浓度为 0.1 g/L 时,(111)晶面的TC增大,而(200)和(220)晶面的TC减小。综合图6,与单一添加剂钨酸钠相比,钨酸钠-硫酸钛复合添加剂粗化后,铜箔的粗糙度上升。从图5(a)可以看出,这时铜箔的表面形成了大量树枝晶。硫酸钛浓度为 0.3 g/L 时,(200)晶面的TC下降,(220)晶面的TC上升,铜箔的表面粗糙度上升。结合图5(b),此时铜箔表面的晶粒生长比较致密,树枝晶变小。随着硫酸钛浓度的增加,(200)晶面的TC增加,然而从SEM图可以看出, Cu^{2+} 沉积不均匀,铜箔粗糙度增加。

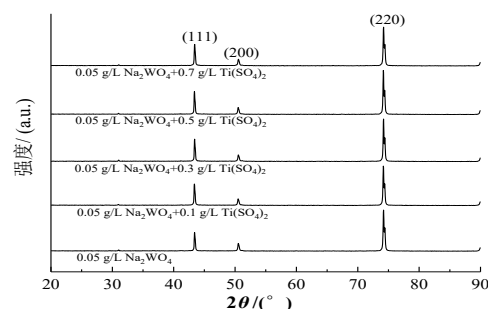


图7 钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的XRD图

Fig.7 XRD patterns of copper foil roughened by sodium tungstate and titanium sulfate

表2 钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的TC

Tab.2 Texture coefficient of copper foil roughened by sodium tungstate and titanium sulfate

Ti(SO ₄) ₂ 浓度 / (mg·L ⁻¹)	TC ₍₁₁₁₎	TC ₍₂₀₀₎	TC ₍₂₂₀₎
0	27.3	11.3	61.3
0.1	32.4	9.6	58.0
0.3	32.0	8.5	59.6
0.5	31.1	9.4	59.5
0.7	32.9	9.3	57.9

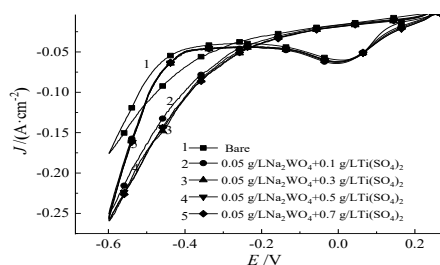
2.3 硫酸钛-钨酸钠复合添加剂对电解铜箔后处理性能的影响

2.3.1 电化学分析

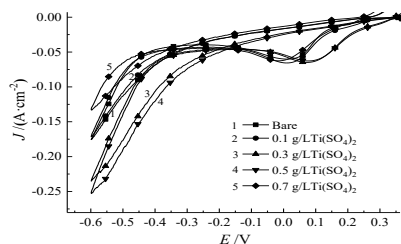
采用三电极体系,在粗化基础电解液中添加不同含量的硫酸钛,测试循环伏安CV曲线。扫描速度 20 mV/s,结果见图8。添加 0.5 g/L 硫酸钛时,沉积起始电位正移最大。硫酸钛浓度为 0.7 g/L 时,起始沉积点位正移最小。说明随着硫酸钛浓度的升高,硫酸钛先促进 Cu^{2+} 沉积。当浓度过高时,过量的 Ti^{4+} 会占据阴极上的 Cu^{2+} 沉积点位。 Cu^{2+} 沉积点位减少,导致大量的 Cu^{2+} 在铜瘤点颗粒上继续沉积,造成了晶粒的异常长大。从CV曲线图来看,0.3 g/L 硫酸钛在 -3.5 V 处已转化为纯传质控制的扩散区,而未加硫酸钛的对照组在 -0.42 V 处还处于平稳电流区。最优参数 0.3 g/L 的硫酸钛能更好的促进形核,抑制晶粒生长。当硫酸钛浓度达到 0.7 g/L 时,此时的平稳电流区相较于基础镀液负移,硫酸钛开始抑制晶粒形核,促进晶粒生长。

图8(b)为不同浓度硫酸钛时,加入 0.05 g/L 钨酸钠的CV曲线。加入 0.5 g/L 硫酸钛的初始沉积电

位正移动幅度最大,加入0.1 g/L 硫酸钛的初始沉积电位正移动幅度最小。表明随着硫酸钛浓度的增加,复合添加剂的促进沉积作用会加强。硫酸钛浓度为0.5 g/L时,其对沉积的促进作用减小。当硫酸钛含量不足时,微量 Ti^{4+} 将会占领铜峰上极化作用最强的区域,将与钨酸根络合的 Cu^{2+} 引入非铜峰处,增加了电解液的深镀能力及Cu的比表面积。而过多的 Ti^{4+} 会占据Cu的表层,导致Cu的异常生长和粗糙度减小。综合CV曲线结果,0.3 g/L 硫酸钛和0.05 g/L 钨酸钠复合效果最佳。相较于其它组,0.3 g/L 硫酸钛的起始沉积电位正移较小,且极限电流变化较小。极限电流较大,有利于粗化瘤点的形成。



(a) 硫酸钛浓度循环伏安曲线



(b) 钨酸钠-硫酸钛复合循环伏安曲线

Fig.8 硫酸钛-钨酸钠复合添加剂的循环伏安曲线

Fig.8 Cyclic voltammograms of titanium sulfate and sodium tungstate complex additive

2.3.2 抗剥离性能

图9为经不同硫酸钛粗化处理后铜箔的耐剥离性能。由图可知,硫酸钛浓度为0.1 g/L,因其晶体晶粒多层状分布且均匀性较差,抗剥离强度较低。硫酸钛浓度增大为0.3 g/L时,其抗剥离强度增加。这是由于铜箔晶粒上出现了细小晶粒,且颗粒状晶粒向粒状晶粒转变。此时硫酸钛添加剂的作用效果

为促进晶粒成核。在硫酸钛浓度超过0.5 g/L后,铜箔的抗剥离强度降低,在其表面生成粗大的枝状晶体,粗糙度增加。

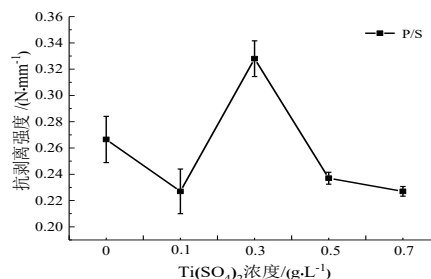


图9 硫酸钛粗化铜箔的抗剥离强度

Fig.9 Peel strength of copper foil roughened by titanium sulfate

图10为钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的抗剥离强度。由图可知,硫酸钛的浓度为0.3 g/L时,其抗剥离性能达到了最大值0.690 N/mm。这是由于在铜箔表面的铜谷中形成了一层微小的米粒状晶粒,从而增加了铜箔的比表面积,提高了铜箔的抗剥离能力。硫酸钛浓度增加到0.5 g/L~0.7 g/L时,铜箔的抗剥离能力有所降低。这是由于硫酸钛对 Cu^{2+} 的沉积有一定的抑制作用。结合SEM(图5)可知,随着硫酸钛浓度的增加,铜箔颗粒在基体上的分散程度逐渐变得不均匀,出现了异常生长现象,从而导致抗剥离强度下降。

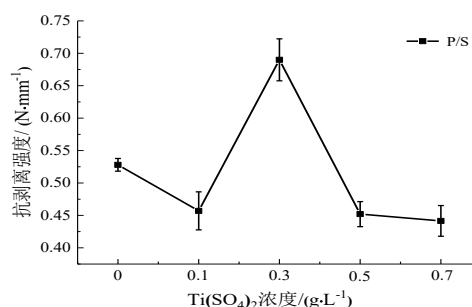


图10 钨酸钠-硫酸钛粗化铜箔的抗剥离强度

Fig.10 Peel resistance of copper foil roughened by sodium tungstate and titanium sulfate composite

2.4 硫酸钛-钨酸盐添加剂对铜箔的粗化机制

通过上述单一添加剂及复合添加剂的铜箔粗化处理,分析得出添加剂沉积粗化机制。

图11是添加剂沉积示意图。图11(a)所示,反应开始时,由于钨酸根是弱酸根,与 Cu^{2+} 络合成金属

络合物^[30-31]。络合物在电流的作用下向阴极均匀移动并还原成Cu,促进Cu²⁺成核并沉积在铜箔表面。铜箔表面本身凹凸不平,铜牙(铜箔表面突起处)处电流较大,故大多数Cu²⁺会沉积在铜牙处,导致铜箔表面晶粒生长不均匀。硫酸钛浓度为0.7 g/L时,起始沉积电位正移最小,说明硫酸钛浓度的提高使得硫酸钛先促进Cu²⁺沉积。硫酸钛浓度过高时,过量的Ti⁴⁺会占据阴极上的Cu²⁺沉积点位,使得Cu²⁺沉积点位变少,从而导致促进作用降低,大量的Cu²⁺在铜瘤点上继续沉积形成了晶粒的异常长大,如图11(b)所示。

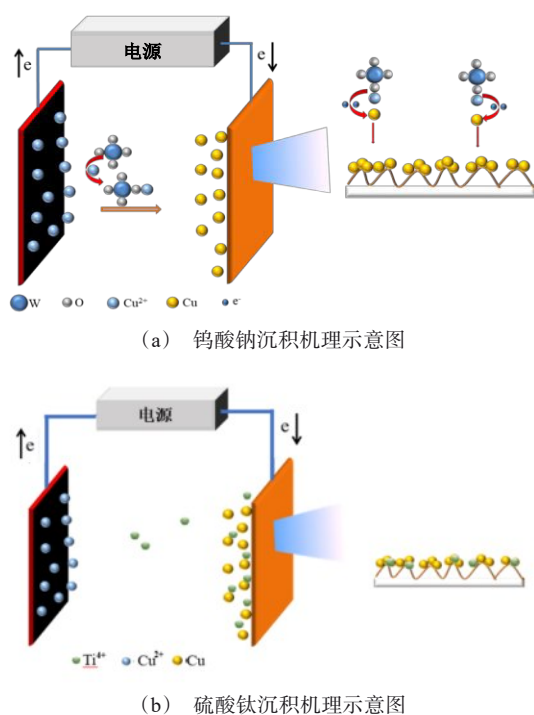


图11 沉积机理示意图

Fig.11 Schematic deposition mechanism

3 结论

本文通过有机/无机添加剂的复合,实现了兼有低粗糙度、高抗剥离性能的铜箔的实验室制备及应用验证。基于镀液电化学特性演变,阐明了单一及复合添加剂的作用机理,揭示了复合添加剂的交互作用,结论如下:

(1) 随着硫酸钛含量的增加,铜箔后处理的表面形貌从圆球状颗粒转变为平面生长的晶粒,铜箔粗糙度上升。当硫酸钛为0.3 g/L时,和不含添加剂

的镀液体系相比,后处理铜箔抗剥离强度提高23.1%,粗糙度降低3.1%。硫酸钛的加入可以起到促进沉积和形核的双重作用,且促进了(200)晶面的沉积。添加硫酸钛有助于提升晶粒的细化程度和表面平整度,提升了铜箔的抗剥离强度,降低了铜箔粗糙度。

(2) 当钨酸钠体系加入硫酸钛,随着硫酸钛浓度的升高,后处理铜箔粗糙度呈上升趋势,抗剥离强度呈先上升后下降的趋势。当硫酸钛浓度0.3 g/L时,铜箔的抗剥离强度较单一钨酸钠体系提高约30.7%,粗糙度提升约1.9%。这是由于复合添加剂促进了铜离子的沉积和形核,并促进了(200)晶面的沉积,导致铜箔表面沉积了大量的平面晶,晶粒沉积不均匀。

参考文献

- [1] Wang X Y, Liu X F, Shi L X, et al. Characteristic and formation mechanism of matt surface of double-rolled copper foil[J]. Journal of Materials Processing Technology, 2015, 216: 463-471.
- [2] Tae G W, Isong P, Kyeongwon S. Effect of additives on the elongation and surface properties of copper foils[J]. Electronic Materials Letters, 2013, 9(3): 341-345.
- [3] 丁杰. 高电流密度下电解铜箔添加剂的研究[D]. 江西: 南昌大学物理与材料学院, 2022.
- [4] 文雯. 高频超薄载体铜箔制作及应用研究[D]. 四川: 电子科技大学材料与能源学院, 2022.
- [5] Yin X Q, Peng L J, Saif K, et al. Mechanical properties and microstructure of rolled and electrodeposited thin copper foil[J]. Rare Metals, 2016, 35(12): 909-914.
- [6] 周文木, 胡智宏. 电解铜箔在印制电路板端的评估方法研究[J]. 印制电路信息, 2021, 29(12): 6-12.
- [7] 刘耀. 极薄载体铜箔制备及高抗剥离表面处理技术研究[D]. 江西: 江西理工大学稀土学院, 2021.
- [8] Dong Z C, Fei X Y, Gong B K, et al. Effects of deep cryogenic treatment on the microstructure and properties of rolled Cu foil[J]. Materials, 2021, 14(19): 5498.
- [9] Zhao W C, Feng R, Wang X W, et al. Relationship between microstructure and etching performance of 12 mm thick rolled copper foil[J]. Journal of Materials Research and Technology, 2022(21): 1666-1681.
- [10] Yu W Y, Lin C Y, Li Q Y, et al. A novel strategy to electrodeposit high-quality copper foils using composite additive and pulse superimposed on direct current[J]. Jour-

- nal of Applied Electrochemistry, 2021, 51(3): 489-501.
- [11] Cao Q D, Liang F, Lv J M, et al. Effects of pulse reverse electroforming parameters on the thickness uniformity of electroformed copper foil[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2018, 96(2): 108-112.
- [12] Zhao K, Wang Y W, Peng J P, et al. Electrochemical preparation of titanium and titanium-copper alloys with $K_2Ti_6O_{13}$ in KF-KCl melts[J]. Rare Metals, 2017, 36(6): 527-532.
- [13] Liang X Y, Ren X F, He R, et al. Theoretical and experimental study of the influence of PEG and PEI on copper electrodeposition[J]. New Journal of Chemistry, 2021, 45(42): 19655-19659.
- [14] 马秀玲, 李永贞, 姚恩东, 等. 不同厚度电解铜箔的组织与性能研究[J]. 稀有金属材料与工程, 2019, 48(9): 2905-2909.
- [15] Cheng H Y, Tran D P, Tu K N, et al. Effect of deposition temperature on mechanical properties of nanotwinned Cu fabricated by rotary electroplating[J]. Materials Science and Engineering, 2021, 811: 141065.
- [16] Getrouw M, Dutra A. The influence of some parameters on the surface roughness of thin copper foils using statistical analysis[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2001, 31(12): 1359-1366.
- [17] Hiroaki K, Kazuo K, Yasuyuki O. 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.
- [18] 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-Applications and Materials Science, 2021, 219(5): 2100735.
- [19] 宋言, 朱若林, 林毅, 等. N-烯丙基硫脲在电解铜箔制备中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(3): 197-202.
- [20] 程庆, 李宁, 潘钦敏, 等. 电解铜箔添加剂的研究进展及应用现状[J]. 电镀与精饰, 2022, 44(12): 69-79.
- [21] 孙玥, 刘玲玲, 李鑫泉, 等. 添加剂对电解铜箔作用机理及作用效果的研究进展[J]. 化工进展, 2021, 40(11): 5861-5874.
- [22] Tae G T, Ilsong P, Kyeongwon S. 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.
- [23] Byoungyong I, Sunjung K, Soo-Hyun K. Influence of additives upon Cu thin film growth on atomic-layer-deposited Ru layer and trench-filling by direct electrodeposition[J]. Thin Solid Films, 2017(636): 251-256.
- [24] James B M, Chukwudi A O, Obeng Y S, et al. The impact of organic additives on copper trench microstructure[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(9): 543-550.
- [25] 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]. 江西: 江西理工大学稀土学院, 2021.
- [26] 胡旭日, 王海振, 徐好强, 等. 无添加剂体系中电解铜箔的多步粗化[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(1): 20-24.
- [27] 孙玉梅. 退火工艺和粗化处理对压延银铜箔组织及性能的影响[D]. 山东: 山东理工大学材料科学与工程学院, 2021.
- [28] Im B, Kim S. Influence of additives on Cu thin films electrodeposited directly on Ti diffusion barrier in Cl⁻-free electrolytes for Cu interconnect[J]. Microelectronic Engineering, 2017(172): 8-12.
- [29] Ryan R, Jha H, Dirk R, et al. Suppression of copper electrodeposition by PEG in methanesulfonic acid electrolytes[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2019, 166(13): 551-558.
- [30] 李如珍, 张敏华, 余英哲. Cu 催化剂上酸碱中心的密度泛函理论研究[J]. 计算机与应用化学, 2012, 29(9): 1131-1134.
- [31] 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 and Design, 2015, 15(9): 4448-4458.