

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.01.001

噻唑及氨基脲衍生物与氯离子作用于电沉积铜的研究

王庆福, 王丽娜*, 樊斌锋, 侯格格, 王旭阳

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

摘要: 本文利用自制的电镀装置对三种新型未知添加剂 (NT、DT 和 HP-200) 在铜电沉积过程中与 Cl^- 的作用及对铜箔性能的影响进行了探究。结果表明, NT 和 DT 与 Cl^- 之间存在着相互作用, 而 HP-200 与 Cl^- 几乎无相互作用。在电沉积过程中促进铜箔表面的平整性方面, DT 最佳, HP-200 次之, NT 最差。DT 对铜箔物性指标呈现出低浓度抑制、高浓度促进的影响, 整体具有提高铜箔物性指标的效果, 可使高温抗拉强度达到 456.76 MPa, 同时延伸率可达到 5.43%。

关键词: 添加剂; 电解铜箔; 氯离子; 共同作用; 晶体结构

中图分类号: TQ153.2 **文献标识码:** A

Study on the interaction between thiazole and aminourea derivatives and chloride ions in the electrodeposition of copper

Wang Qingfu, Wang Lina*, Fan Binfeng, Hou Gege, Wang Xuyang
(Henan Gaojing Copper Foil Industrial Technology Research Institute Co., Ltd.,
Lingbao 472500, China)

Abstract: The interaction between three novel unknown additives (NT, DT, and HP-200) and Cl^- during copper electrodeposition, as well as their impact on the properties of copper foil were explored using self-made electroplating equipment. The results show that there is an interaction between NT and DT with Cl^- , while HP-200 has almost no interaction with Cl^- . In terms of promoting the flatness of the copper foil surface during the electrodeposition process, DT is the best, followed by HP-200, and NT is the worst. DT exhibits a low concentration inhibition and high concentration promotion effect on the physical properties of copper foil, and has an overall effect on improving the physical properties of copper foil. It can achieve a high-temperature tensile strength of 456.76 MPa and a high-temperature elongation of 5.43%.

Keywords: additives; electrolytic copper foil; Cl^- ; combined action; crystal structure

近年来, 随着铜箔制造产品的不断更新换代以及相关技术的不断发展, 市场对高性能铜箔的需求越来越多, 对电解铜箔的研究也越来越广泛^[1-4], 如对电解溶液参数、生产运行参数、添加剂等的研

究^[5-7]。虽然铜箔制造的工艺技术正逐渐趋于稳定和成熟, 但在添加剂的使用与各种添加剂的调配方面仍存在较大的突破和上升空间。为了探索一些特殊性能铜箔, 各种添加剂及其相关作用的研究不断涌

收稿日期: 2024-02-23

修回日期: 2024-05-14

作者简介: 王庆福 (1987—), 男, 硕士, 工程师, 研究方向为铜箔材料的制造研发, email:

wangqf@londianwason.com

通信作者: 王丽娜, email: ln1212810dd@163.com

基金项目: 河南省锂电池用极薄双面光电解铜箔关键技术研发与应用资助项目(NO.231111241000)

现^[8]。研究发现,少量甚至微量的添加剂加入电解液即可影响铜箔电沉积过程中铜晶体的成核状态和铜晶粒的密度,从而影响铜箔的厚度、表面性能和物理性能^[9-12]。此外,不同种类的添加剂在电沉积过程中会存在着相互协同或拮抗或共同作用,如钟琴^[13]和王义^[14]的研究结果表明,3-巯基-1-丙烷磺酸钠(MPS)在铜电沉积过程中单独作用时起抑制作用,而与 Cl^- 共存时则呈现明显的促进作用。然而,不同种类添加剂在铜电沉积过程中不一定均存在相互作用,如Zhi C C^[15]研究了不同添加剂对酸性硫酸铜镀铜体系的影响,当在体系中加入PEG时,明显增大了阴极极化,继续加入N,N-二甲基二硫代羧基丙烷磺酸钠(DPS)和SPS时,阴极极化反而减弱,而加入异硫脲丙基硫酸盐(UPS)后,阴极极化未发生明显变化。

目前铜箔生产中主要使用的无机添加剂为 Cl^- ,因为 Cl^- 会以多种形式影响铜电沉积^[16-19],其影响机理如下^[20]:(1) Cl^- 占据阴极表面铜沉积的活性位点,增加铜沉积的过电位,从而抑制铜离子在活性位点上的沉积作用;(2)铜离子在电沉积中先被还原为 Cu^+ ,再被还原为Cu,其中 Cu^+ 与 Cl^- 形成产物覆盖于阴极表面从而降低铜的沉积速率;(3) Cl^- 在一些添加剂与 Cu^{2+} 之间形成“桥联”作用,形成X-Cl-Cu的络合物来调控铜沉积速度。

综上所述,为探索更多新型添加剂对铜电沉积的影响,本文对新型添加剂噻唑类衍生物(HP-200)、氨基脲类衍生物(DT和NT)在铜电沉积过

程中与氯离子的相互作用情况,以及添加剂浓度对铜箔物理性能指标的影响进行了研究。

1 实验方法

1.1 实验材料

五水合硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),浓硫酸(H_2SO_4 , 98 wt.%),盐酸(HCl , 38 wt.%),噻唑类衍生物(HP-200,固体粉末,配置浓度为6 g/L),氨基脲类衍生物(DT和NT,液体状态,按照水和添加剂的体积比例为1:4配制)。小型电镀装置,包括:旋转电机、底座、直流电源、纯钛阴极辊(有效沉积面积为 1.5 dm^2)、钛涂铱阳极板和自制反应槽,电化学工作站。

1.2 实验过程与设备

根据实际生产,电解铜箔的制备采用直流电沉积法。原始电解液组成为: Cu^{2+} 浓度为70 g/L, H_2SO_4 浓度为60 g/L。在自制电解槽中加入1.0 L原始电解液,电解装置如图1所示,利用恒温水浴方式先将电解液加热至 50°C ,之后,将圆柱型阴极辊放入电解槽中,在这之前需先将阴极辊打磨并固定在旋转电机上,阴极辊与电解槽周围的阳极板之间的间距保持一致,电沉积电流密度为 40 A/dm^2 ,沉积时间为1.5 min。在原始电解液中先加入0.03 g/L的氯离子进行电沉积实验(空白对照实验),然后加入配制好的单一添加剂,依次分别进行电沉积实验,得到的铜箔用纯水冲洗干净表面后吹干,经剥离后放入密封样品袋,以防过快氧化。

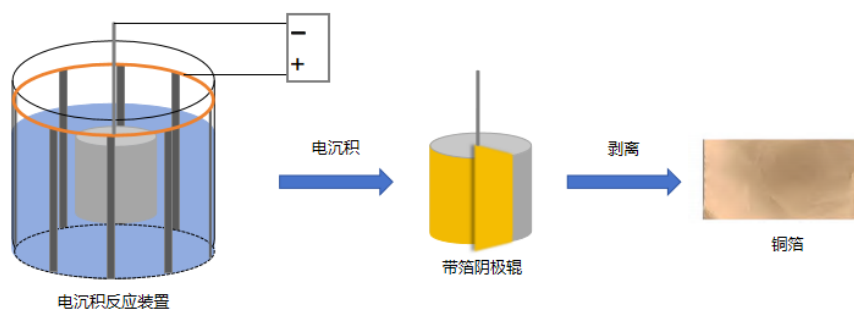


图1 实验装置与铜箔制备流程

Fig.1 Experimental setup and preparation process of copper foils

1.3 实验分析方法

1.3.1 电化学分析

电化学测试采用三电极体系,其中工作电极为铂电极,对电极为铂丝,参比电极为饱和甘汞电极,测试均在室温条件下进行。采用线性伏安扫描法(LSV),通过测试阴极极化曲线研究阴极表面上

铜离子还原过程的电位变化,静置时间5 s,扫描电位范围:开路电位 $\sim -0.7 \text{ V}$,扫描速度 2 mV/s 。采用计时电位法($E \sim t$)探究加入添加剂和 Cl^- 后平衡电位的变化量,分析二者之间是否存在着相互作用及其对电沉积过程的影响,测试电流密度为 80 mA/cm^2 ,每阶段测试周期为500 s。

1.3.2 其他分析

铜箔的力学性能采用美国英斯特朗电子万能材料试验机 (Instron 3365) 进行测试, 高温测试方式为: 将箔放入温度为 $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的鼓风烘箱中, 恒温加热 1 min 后冷却至室温, 然后再裁剪为 $12.7\text{ mm}\times 150\text{ mm}$ 的矩型样品箔条 (最大可能避开缺陷部位) 进行测试, 常温抗拉强度样品条裁剪与高温一致。采用扫描电子显微镜对铜箔电沉积层的表面微观形貌进行表征。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 对不同条件下制备的铜箔进行晶面取向测试分析。

2 结果与讨论

2.1 添加剂与氯离子的电化作用

2.1.1 线性伏安扫描测试

在原始电解液中添加不同添加剂和 0.03 g/L 的 Cl^- , 不同添加剂体系的线性伏安曲线如图 2 所示。图 2 (a) ~ (c) 分别代表 NT、DT 和 HP-200 的线性伏安曲线, 图中电流变化平缓阶段是电沉积初始阶段到沉积阶段的过渡区, 过渡区电位正方向为初始阶段, 过渡区电位负方向为沉积阶段。从图 2 中可以看出, 随着电流的增大, 三种添加剂体系中铜离子

的沉积电位均出现负移的情况, 且负移幅度均不断增大, 说明三种添加剂均起到了增大铜电沉积极化的作用, 抑制了铜的沉积。从图 2 (a) 中可以看出, 在相同电流条件下, 原始电解液中加入添加剂 NT 后, 起始电位和沉积电位均出现负移情况; 加入 Cl^- 后, 两个电位继续向负的方向移动, 负移幅度与加 Cl^- 前相同。图 2 (b) 显示, 在同一电流条件下, 原始电解液中加入 DT 后, 铜离子的起始电位未发生变化, 沉积电位出现了明显负移且幅度不断增大, 加入 Cl^- 后, 起始电位出现微幅度的负移, 沉积电位出现进一步的明显负移。从图 2 (c) 中可知, 在同一电流条件下, 原始电解液中依次加入 HP-200 和 Cl^- 后, 铜离子的起始电位出现同样程度的微小幅度负移, 从 -0.05 V 左右开始, 沉积电位负移幅度开始不断增大, 而在 -0.09 V 左右, 以原始电解液电位为参考, 在同一作用电流条件下, 加入 Cl^- 前后的铜离子沉积电位负移幅度相差较小。综上所述, 以 -0.35 A 的电流为基准, NT、DT 和 HP-200 三种体系的铜离子沉积电位负移幅度分别为 $-0.386\sim -0.444\text{ V}$, $-0.384\sim -0.667\text{ V}$, $-0.384\sim -0.470\text{ V}$, 即三种体系对铜离子的电沉积极化增强效果为: $\text{DT} > \text{HP-200} > \text{NT}$ 。

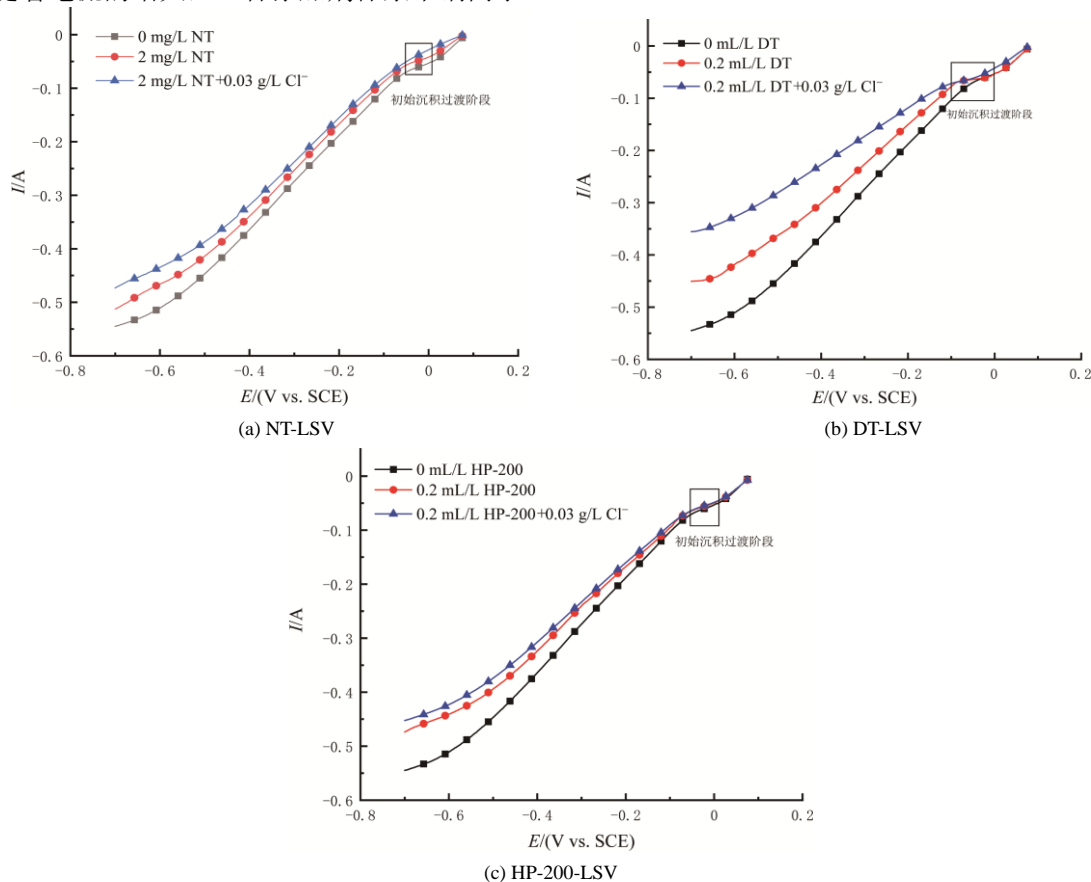


图 2 不同添加剂体系的线性伏安扫描曲线

Fig.2 Linear voltammetry scan curves of different additive systems

2.1.2 计时电位测试

对三种添加剂进行了计时电位曲线测试,结果如图3所示。从图3(a)中可以看到,在原始电解液中单独加入2 mg/L NT后,平衡电位出现明显负移,从-0.105 V附近负移到-0.12 V,继续加入0.03 g/L的氯离子后,平衡电位继续负移了0.023 V左右。从图3(b)中可以看到,在原始电解液中单独加入0.2 mL/L DT后,平衡电位从-0.075 V附近负移到-0.170 V,继续加入氯离子后,平衡电位继续负移至-0.26 V左右。从图3(c)中可以看到,在原始电解液中单独加入0.2 mL/L HP-200后,平衡电位同样出现明显

负移,从-0.07 V附近负移到-0.12 V,继续加入0.03 g/L的氯离子后,平衡电位只出现微小幅度负移,其与线性伏安曲线变化趋势一致。综上所述,DT和NT均提高了铜电沉积的过电位,增强了极化作用,代表两种添加剂对铜电沉积具有一定的抑制作用,其中DT的抑制作用较强,两种添加剂与氯离子之间存在着协同效果,促使抑制作用更强,有利于使获得的铜晶粒更细致;HP-200也能够提高铜电沉积的过电位,具有抑制作用,但其与氯离子协同作用较弱。三种添加剂体系下,恒电流的电位跃迁变化趋势与其线性伏安测试的电位负移变化趋势相似。

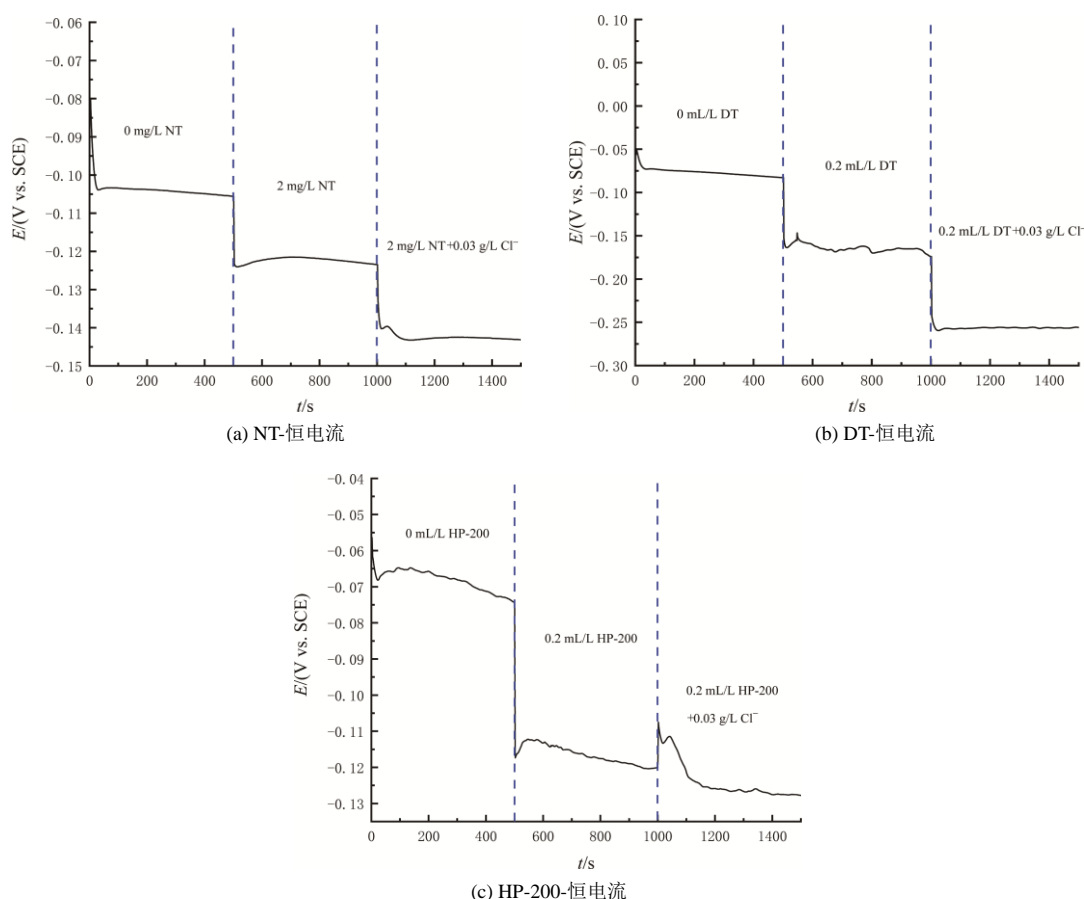


图3 恒电流条件下,三种添加剂和 Cl^- 依次加入电解液中的电位变化曲线

Fig.3 $E \sim t$ curves of additives and Cl^- added sequentially to the electrolyte under constant current conditions

2.2 铜箔形貌与晶体结构分析

对实验电沉积的铜箔进行了表观形貌的表征,结果如图4所示。图4(a)显示了原始电解液中获得铜箔形貌,可以看出铜箔表面具有明显的大小不一的颗粒,且颗粒较小处存在着孔洞。图4(b)~(d)显示了在原始电解液中分别加入NT、DT和HP-200后的铜箔形貌,可以看出,DT和HP-200作用的

铜箔表面孔洞消失,颗粒尺寸均明显降低且数量大幅度减少(见图4(c)和(d)),而NT作用的铜箔表面孔洞仍存在但明显减少,且颗粒减小,但颗粒较明显且比原液作用的表面增多(见图4(b))。图4(e)~(f)显示了在三种添加剂基础上加入 Cl^- 后的铜箔表观情况, Cl^- 加入后的铜箔表面均得到进一步的改善,DT+ Cl^- 体系(图4(f))的铜箔表面

颗粒消失且较细腻平整; 而 NT+Cl⁻ 体系 (图 4(e)) 的铜箔表面孔洞消失, 颗粒大小更加均匀且数量减少, 但依旧可看出明显的颗粒; HP-200+Cl⁻ (图 4(g))

体系的铜箔表面平整性增强, 颗粒进一步减少, 但依旧存在少量不均匀颗粒。综合来说, DT 对铜晶粒的细化及铜箔表面的整平作用最佳。

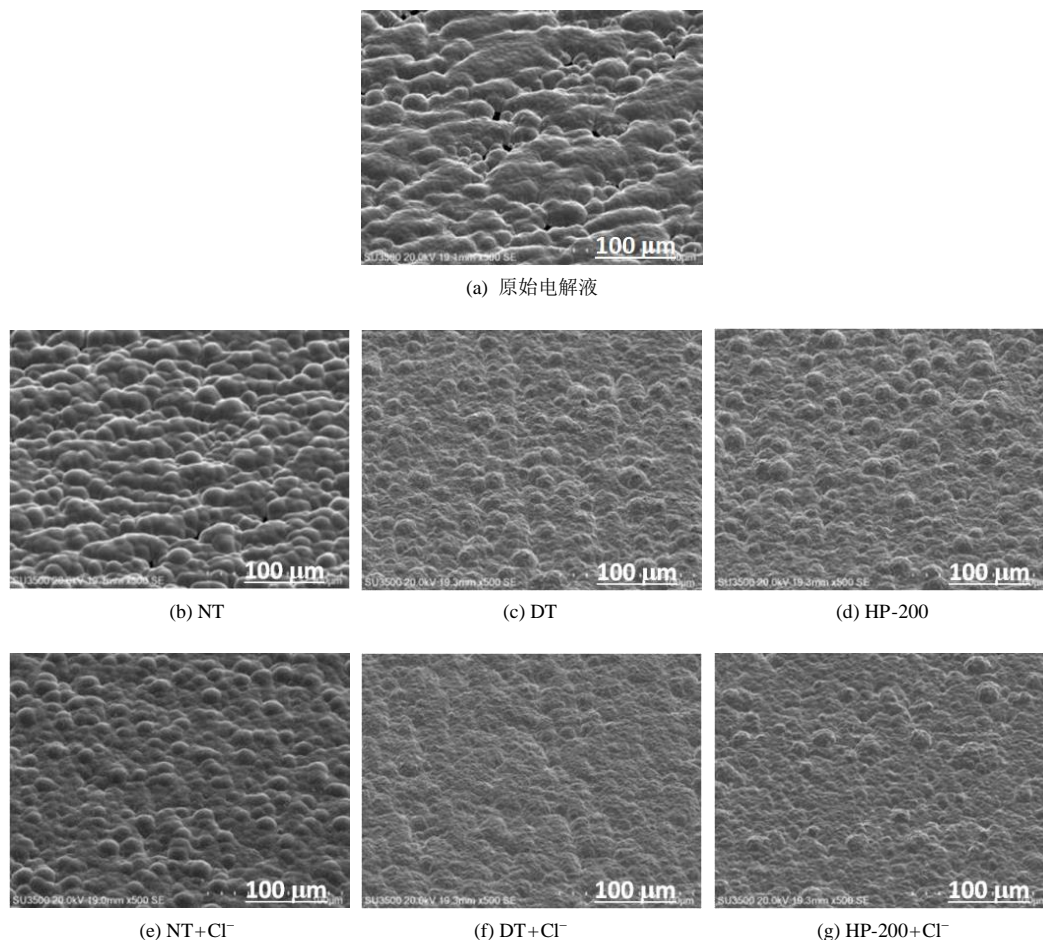


图 4 不同添加剂条件下电沉积制备的铜箔的 SEM 图

Fig.4 SEM images of Cu prepared by electrodeposition under different additive conditions

在不同添加剂及添加剂+Cl⁻的电解液中, 铜晶体的生长情况各不相同, 对不同体系制备的铜箔进行了 XRD 表征, 结果如图 5 所示。从图 5 (a) ~ (c) 中可以看出, 各个体系的 XRD 谱图中均显现出三个明显的衍射峰, 将其峰位置与 Cu (PDF#04-0836) 标准卡片中的峰位置进行比对, 衍射角从 40° 到 80° 变化过程中, 依次在 45°~46°、56°~57° 和 74°~75° 出现的峰分别对应 (111)、(200) 和 (220) 三种晶面构型。如图 5 (a) 所示, 在原始电解液中加入 NT, 接着再加入氯离子后, 铜箔的 (111) 晶面取向强度不断减弱, (200) 晶面取向强度出现增强趋势, (220) 晶面则无明显变化。图 5 (b) 显示了原始电解液中依次加入 DT 和氯离子后, 铜箔的 (111) 晶面取向强度不断增强, (220) 晶面取向在加入 DT

后有小幅度的增强, 氯离子加入后出现了微小的减弱, 而 (200) 晶面取向强度出现不断减弱趋势。图 5 (c) 代表了 HP-200 与氯离子依次加入后的铜箔晶面变化情况, 图中可以看出铜箔的 (111) 晶面取向强度在加入 HP-200 后出现了明显的增强, (200) 和 (220) 晶面强度均出现了明显的减弱, 继续加入氯离子后, (111)、(200) 和 (220) 晶面强度均保持原来状态。图 5 (d) 显示了不同体系铜箔三种晶面比例变化情况, 从图中也可以看出与 XRD 谱图相似的晶面强度变化趋势。综合结果可知, NT 和 DT 与 Cl⁻ 之间存在一定相互作用, 而 HP-200 与 Cl⁻ 之间的作用较弱, 该结果与线性伏安扫描和计时电位测试结果相似。NT 抑制了 (111) 晶面的生长而促进了 (200) 晶面取向优势, DT 对 (111) 和 (220) 晶面

取向具有促进作用,而抑制了(220)晶面优势,HP-200则主要对(111)晶面取向优势产生促进作用。铜在电沉积过程中,(111)、(200)和(220)三种晶面的

竞争生长,促使晶粒尺寸发生改变以及纳米晶和孪晶的出现,从而使得铜箔物性指标发生改变^[21-23]。

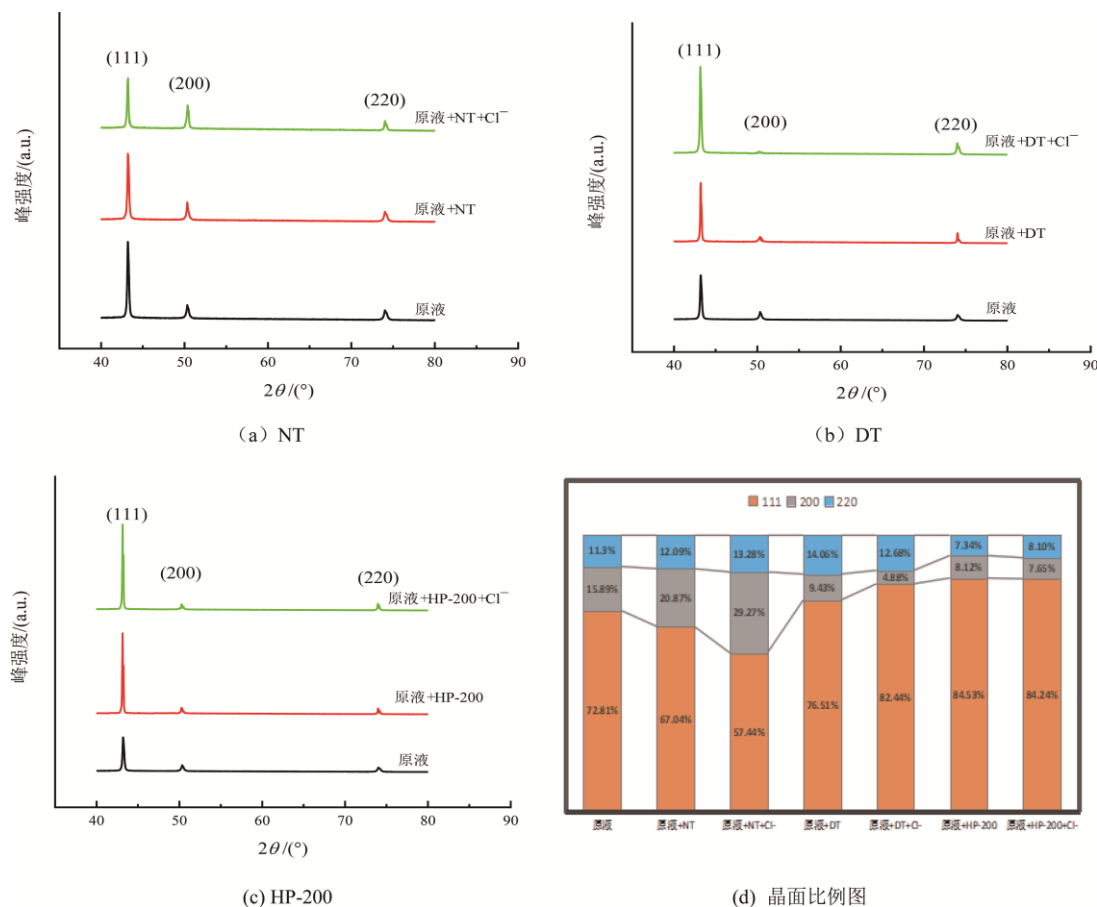


图5 不同添加剂条件下,电沉积制备铜箔的XRD谱图(a~c)和晶面比例图(d)

Fig.5 XRD patterns (a~c) and crystal plane proportions (d) of Cu foils prepared by electrodeposition under different additive conditions

2.3 添加剂浓度对铜箔性能的作用

在探究了三种添加剂对电沉积的影响的基础上,进一步研究了三种添加剂的浓度对铜箔物性指标的影响,结果图6所示。图6(a)和(d)分别显示出随着NT浓度的不断增加,铜箔的抗拉强度和延伸率的变化趋势,其中常温抗拉强度呈现出抛物线的变化趋势,其在NT浓度为6 mg/L时达到最大值,即458.8 MPa,而铜箔的高温抗拉在NT浓度为1 mg/L时有明显提升,之后不断降低稳定在278.13 MPa;常、高温延伸率随NT浓度变化较小,在2.5%~3.5%间波动。图6(b)和(e)分别显示了DT浓度对铜箔的抗拉强度和延伸率变化的影响,可以看出,铜箔的常、高温抗拉强度均呈现出低浓度劣势和高浓度优势的情况,在DT浓度为0.3 mL/L时,常

温抗拉强度可达到503.6 MPa,高温则可达到456.76 MPa,说明抗拉强度一定程度上与(220)晶面取向有关^[24-25];常、高温延伸率则呈现出与抗拉强度相反的变化趋势,其先增加后降低,在0.07 mL/L时达到最佳值(6.01%和6.42%),结合图5(d)的晶面比例图可说明(111)和(220)晶面的双优势取向对改善抗拉强度和延伸率具有双促进的作用。图6(c)和(f)分别显示了HP-200的抗拉强度和延伸率随浓度的变化情况,从中可以看出,常、高温抗拉强度一直在320~380 MPa之间波动,相较于原始电解液变化较小,而常温延伸率整体呈现上升的趋势,最大值达到3.84%,高温延伸率呈现先降低后上升的趋势。

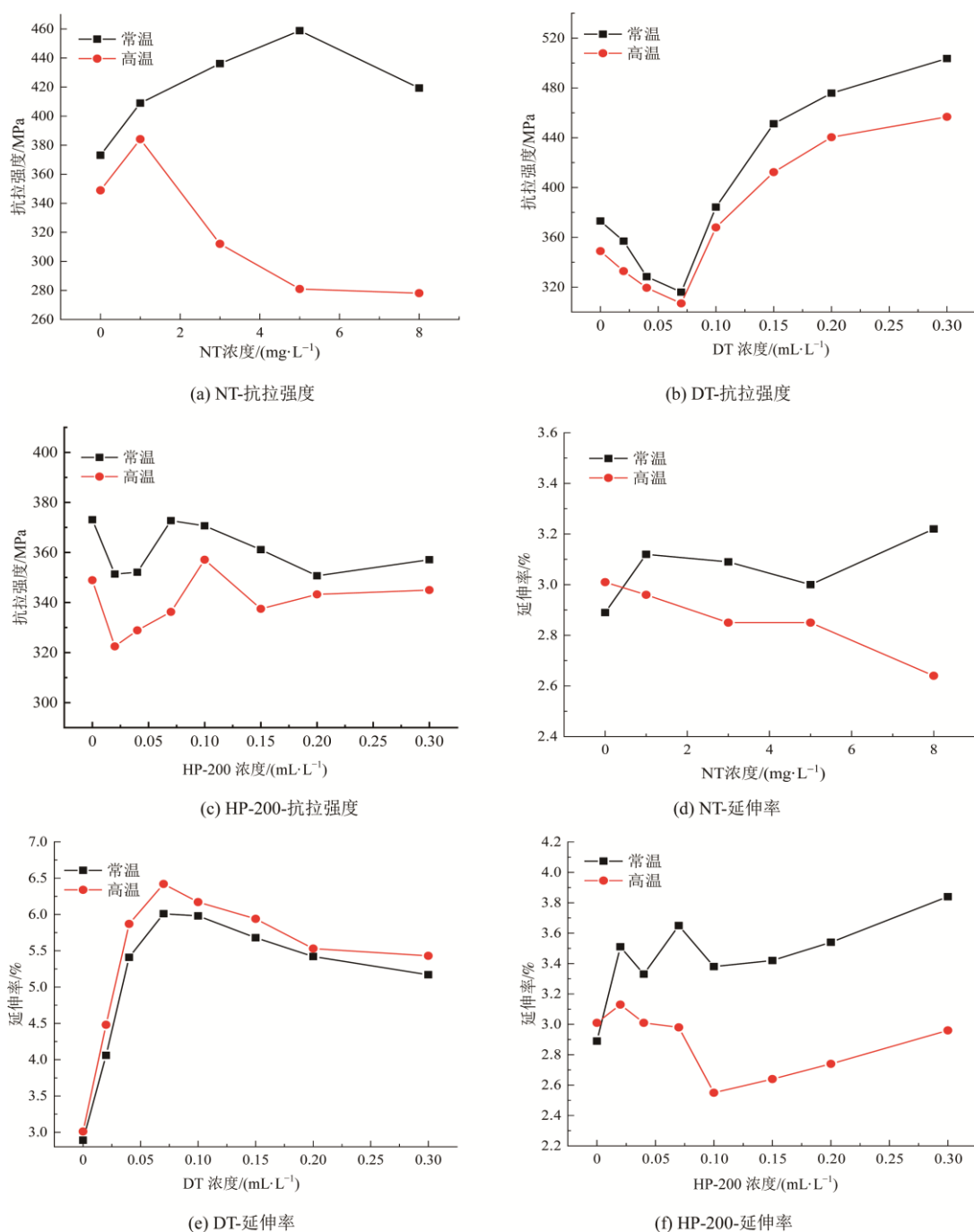


图 6 不同添加剂浓度体系中制备的铜箔的物理性能

Fig.6 The physical properties of copper foils prepared in different additive concentration systems

3 结论

(1) NT和DT与氯离子之间存在着相互作用, 而HP-200与氯离子的相互作用较弱; 三种添加剂对铜离子的电沉积过程均呈现出抑制作用, 且DT抑制作用最强。

(2) DT在电沉积过程中促进铜箔表面的平整性和晶粒的细化作用最佳, HP-200次之, NT最差。

(3) NT对铜箔的常温抗拉强度起主要影响作

用, 浓度在5 mg/L时, 常温抗拉强度可达到458.8 MPa, 但高温抗拉强度280.99 MPa; 浓度在1 mg/L时, 常温和高温抗拉强度均可达到380 MPa以上; 整体的延伸率均在2.6%~3.4%之间。

(4) DT对铜箔物性指标呈现出低浓度抑制高浓度促进的影响, 浓度为0.07 mL/L时, 常高温抗拉强度300 MPa以上, 常高温延伸率均达到最大值, 分别为6.01%和6.42%, 之后随着浓度的增加抗拉强度均呈现上升趋势, 而延伸率呈现出下降趋势, 在0.3

mL/L时, 高温抗拉强度达到456.78 MPa, 延伸率达到5.43 %。

(5) HP-200的浓度不断增加时, 铜箔的抗拉强度没有明显的变化趋势, 在浓度大于0.1 mL/L时对延伸率具有一定的促进作用。

参考文献

- [1] Protich Z, Santhanam K S V, Jaikumar A, et al. Electrochemical deposition of copper in graphene quantum Dot bath: Pool boiling enhancement[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2016, 163(6): 166-172.
- [2] Yehezkel S, Auinat M, Sezin N, et al. Distinct copper electrodeposited carbon nanotubes (CNT) tissues as anode current collectors in Li-ion battery[J]. Electrochemical Acta, 2017, 229: 404-414.
- [3] 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.
- [4] 何铁帅, 樊斌锋, 彭肖林, 等. 极薄高安全性能锂电铜箔的工艺研究[J]. 山东工业技术, 2020(6): 124-127.
- [5] Seakr R. Microstructure and crystallographic characteristics of nanocrystalline copper prepared from acetate solutions by electrodeposition technique[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(6): 1423-1430.
- [6] Woo T G, Park I S, Seol K W. Main effects of plating parameters on mechanical and surface properties of electroplated copper[J]. Korean Journal of Metals and Materials, 2018, 56(6): 459-464.
- [7] Shiraiwa T, Murakami T, Enoki M. Effect of overload on fatigue crack growth behavior of thin copper foil[J]. International Journal of Fatigue, 2019, 126: 202-209.
- [8] 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): 335-337.
- [9] Lee C H, Lee S C, Kim J J. Bottom-up filling in Cu electroless deposition using bis-(3-sulfopropyl)-disulfide (SPS)[J]. Electrochemical Acta, 2005, 50(16): 3563-3568.
- [10] Yuan L, Ding Z Y, Liu S J, et al. Effects of additives on zinc electrodeposition from alkaline zincate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(7): 1656-1664.
- [11] 杜荣斌, 刘励昀, 吴夏, 等. 添加剂 N, N -二乙基硫脲, PEG, Cl⁻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.
- [12] Gu C D, 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] Gu M, Li Q, Xian X H, et al. Electrocrystallization of copper in the presence of PEG-Cl⁻ additives [J]. Acta Chimica Sinica, 2007, 65(10): 881-886.
- [14] Scharifker B, Hills G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation[J]. Electrochimica Acta, 1983, 28(7): 879-889.
- [15] Zhi, Charlie C X. Effects of thiols and their aging on copper electrodeposition for ULSI interconnects[D]. Portland: Oregon Health & Science University, 2002.
- [16] Cui W Y. Effect and interactions of commercial additives and chloride ion in copper electrowinning[M]. Rolla: Missouri University of Science and Technology, 2014: 43-58.
- [17] 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.
- [18] Vanfleteren J, Gonzalez M, Bossuyt F, et al. Printed circuit board technology inspired stretchable circuits[J]. Mrs Bulletin, 2012, 37(3): 254-260.
- [19] 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]. Micromachines, 2022, 13(9): 1539.
- [20] Koh, L T, You G Z, Li C Y, et al. Investigation of the effects of byproduct components in Cu plating for advanced interconnect metallization[J]. Microelectronics Journal, 2002, 33(3): 229-234.
- [21] Pang N, Chen L. Effect of substrate orientation on critical thickness of Cu thin films[J]. Electronic Materials Letters, 2011, 7(4): 359-363.
- [22] 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.
- [23] 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.
- [24] 朱若林, 代泽宇, 宋言, 等. 聚二硫二丙烷磺酸钠对高抗拉锂电铜箔性能的影响[J]. 电镀与涂饰, 2021, 40(16): 1250-1253.