

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2025.03.0012

硫脲对复合添加剂体系电解制备超低轮廓 电解铜箔性能的影响

吴敏娴^{1,2}, 张 然¹, 明智耀¹, 王文昌^{1,2*}, 秦水平³, 光崎尚利³, 陈智栋^{1,2*}

(1. 常州大学 石油化工学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学电解铜箔工程技术中心, 江苏 常州 213164; 3. 阔智材料科技(常州)有限公司, 江苏 常州 213164)

摘要: 电解铜箔是电子制造领域不可或缺的材料之一, 随着 5G 通信技术的快速发展与广泛应用, 对电解铜箔的性能提出了更高的要求。除了需要满足“低轮廓”的基础要求, 铜箔还需要具有高抗拉强度、高延伸率、高导电性、及良好的耐蚀性等。本文报道了硫脲在由 PEG、HP、MESS 组成的复合添加剂体系中对电解铜箔性能的影响。利用扫描电镜和粗糙度仪研究了硫脲对铜箔表面粗糙度的影响, 结果表明硫脲可有效降低铜箔粗糙度至 0.32 μm 。拉伸实验结果表明, 复合添加剂体系中硫脲的加入有利电解铜箔的抗拉强度(514 MPa)和延伸率(4.57%)的提高。此外, 中性模拟海水的动电位极化曲线测试显示硫脲的加入还有效提高了电解铜箔的耐腐蚀性。

关键词: 中文电解铜箔, 硫脲, 低轮廓, 抗拉强度, 延伸率, 耐腐蚀性

中图分类号: TB37

文献标识码: A

Effect of thiourea on the performance of ultra-low profile electrolytic copper foil

Wu Minxian^{1,2}, Zhang Ran¹, Ming Zhiyao¹, Wang Wenchang^{1,2*}, Qing Shuiping³,
Naotoshi Mitsuzaki³, Chen Zhidong^{1,2*}

(1. School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;

2. Electrolytic Copper Foil Engineering Technology Center of Changzhou University, Changzhou 213164, China; 3. Qualtec Materials Technology (Changzhou) Co., Ltd., Changzhou 213164, China)

Abstract: Electrolytic copper foil is one of the indispensable materials in the field of electronic manufacturing. With the rapid development and wide application of 5G communication technology, high requirements are put forward for the performance of electrolytic copper foil. In addition to the basic requirements of "low profile", copper foil also needs to have high tensile strength, high elongation, high electrical conductivity, and good corrosion resistance, etc. In this work, the effect of thiourea on the properties of electrolytic copper foil prepared in the electrolytes composed of PEG, HP and MESS was reported. The effect of thiourea on the surface roughness of copper foil was studied by scanning electron

收稿日期: 2024-08-22 修回日期: 2024-10-10.

作者简介: 吴敏娴(1986—), 女, 博士研究生, 副教授, 研究方向为电解铜箔技术, email:minxian.wu@cczu.edu.cn

通信作者: 王文昌, email:king717@cczu.edu.cn; 陈智栋, email:zdchen@cczu.edu.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(22378029, 22178031)

引用信息: 吴敏娴, 张然, 王文昌, 等. 硫脲对复合添加剂体系电解制备超低轮廓电解铜箔性能的影响[J]. 电镀与精饰, 2025, 47(3): 77-82.

Wu Minxian, Zhang Ran, Wang Wenchang, et al. Effect of thiourea on the performance of ultra-low profile electrolytic copper foil[J]. Plating and Finishing, 2025, 47(3): 77-82.

microscope and roughness meter, and the results showed that thiourea could effectively reduce the roughness of copper foil to $0.32\ \mu\text{m}$. The tensile test results showed that the addition of thiourea in the composite additive system was beneficial to the improvement of the tensile strength (514 MPa) and elongation (4.57%) of the electrolytic copper foil. What's more, the addition of thiourea also effectively improved the corrosion resistance of electrolytic copper foil.

Keywords: electrolytic copper foil; thiourea; low profile; tensile strength; elongation; corrosion resistance

电解铜箔是电子制造领域重要的基础原材料,它构成了电子产品信号与电力传输的“神经网络”。随着5G技术的高速发展,信号传输频率也在成倍增加。高频高速信号的传输距离与铜箔表面粗糙度(R_z)的大小密切相关^[1]。因此降低铜箔表面粗糙度,制备超低轮廓电解铜箔是实现高频高速印制电路板必要环节。除了铜箔的表面粗糙度,高频高速印制电路板的性能还与电解铜箔的力学性能和物理性能相关,如抗拉强度、延伸率、电导率和耐蚀性等^[2]。

电解铜箔的性能主要取决于电解铜箔的工艺,在电解液体系中加入合适的添加剂是改善铜箔性能最常用且有效的手段^[3]。添加剂根据基效能,可分为光亮剂、抑制剂、整平剂等。聚乙二醇(PEG)是一种常用的抑制剂,在Cu原子表面与Cl⁻形成PEG-Cu⁺-Cl⁻络合物,阻碍Cu²⁺还原与晶粒生长,细化晶粒,降低镀层表面粗糙度^[4-5]。为提高电解铜箔效率,通常需要添加加速剂,前期研究发现醇硫基丙烷磺酸钠(HP)的磺酸根和氯离子相互作用可以增强去极化作用,从而提高沉积速率^[6-7]。巯基咪唑丙烷磺酸钠(MESS)同样具有提高镀层平整性剂光亮度的效果,与PEG、HP和Cl⁻有较好的协同作用^[8]。添加剂还可用于提高铜箔的机械性能,例如硫脲(TU)作为电解铜箔添加剂可以提高铜箔的抗拉强度。最近研究表明,含有硫脲或类硫脲的新型复合添加剂体系,能够使铜箔在拉伸过程中形成一定数量的韧窝而具有较大的抗拉强度^[9-10]。然而,硫脲的加入也会降低铜箔的平整度和光亮性^[11-12],因此探明TU在复合添加剂体系对电解铜箔性能的影响规律,具有极其重要的意义。

综上,本研究以PEG、HP和MESS作为电解铜箔的复合添加剂,探究了TU在该复合添加剂体系中对电解铜箔表面形貌、粗糙度、晶形结构、力学性能以及导电性与耐蚀性的性能影响及其作用机制,为制备用于高频高速信号传输用高性能超低轮廓铜箔提供一种可行的电解制备策略。

1 实验

1.1 实验药品

五水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、硫酸(H_2SO_4)、氯化钠(NaCl)、硝酸(HNO_3)、硫脲(TU)均为分析纯试剂,购于国药集团化学试剂有限公司;聚乙二醇6000(PEG-6000)为化学纯试剂,购于上海凌峰化学试剂有限公司;醇硫基丙烷磺酸钠(HP)和巯基咪唑丙烷磺酸钠(MESS)均为化学纯试剂,由江苏梦得新材料科技有限公司提供。

1.2 实验方法

电解液中含有273.5 g/L $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 100 g/L H_2SO_4 , 60 mg/L Cl⁻(NaCl), 150 mg/L PEG-6000, 2 mg/L HP, 25 mg/L MESS和不同浓度的TU。

电化学实验均使用电化学工作站(上海辰华, CHI660E)。电解铜箔实验采用两电极体系,阴极为纯钛板(100 mm×50 mm),阳极为钛基-铌钽氧化物电极(100 mm×50 mm),阴阳极间距为15 mm,电解电流密度为20 A/dm²,电解时间为5 min,电解温度50 ℃。循环伏安(CV)和动电位极化曲线均利用电化学工作站CHI660E在三电极体系中进行,工作电极为铜箔,对电极为铂网,参比电极为饱和甘汞电极。电解工艺铜箔流程示意图如图1所示。

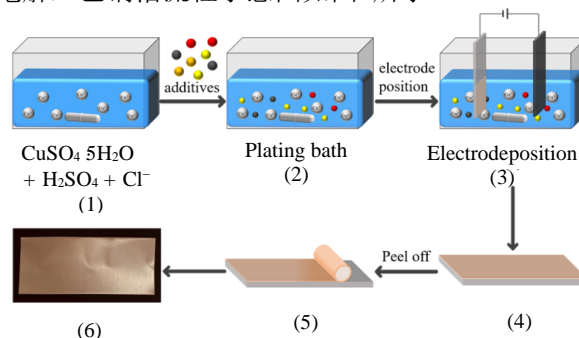


图1 电解铜箔的工艺流程图

Fig.1 Schematic illustration of the preparation process of electrolytic copper foil

1.3 分析表征方法

使用扫描电子显微镜(SEM, JSM-6360LA)对铜

箔表面形貌和成分进行测试表征。使用 X 射线衍射仪(D/Max250PC)对铜箔(10 mm×10 mm)晶体结构进行测试, 衍射角度 $30^{\circ}\sim 80^{\circ}$ 。织构系数的大小反映了晶面的择优取向, 利用公式(1)对XRD的结果进行了计算^{[13][16]}。

$$TC = \frac{I_{hkl} / I_{hkl}^0}{\sum_{i=1}^n I_{hkl} / I_{hkl}^0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: I_{hkl} 为铜箔样品在XRD测试中的晶面衍射峰强度; I_{hkl}^0 为JCPDS(PDF#04-0836)标准卡片中相对应的标准晶面衍射峰强度; n 对应铜箔的晶面衍射峰数量, 这里的 n 取值为3。

使用探针式粗糙度仪(北京吉泰科仪检测有限公司, TR100)测量铜箔粗糙度, 四探针测试仪(广州四探针科技有限公司, RST-9)测量铜箔电导率。

2 结果与讨论

硫脲(TU)分子中含有硫原子和两个氨基($-\text{NH}_2$), 具有三角锥形几何结构, 其分子结构式如图2所示。

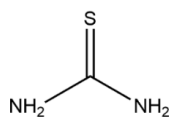


图 2 硫脲的分子结构式

Fig.2 Molecular structure of thiourea

为研究含硫脲在复合添加剂电解液中铜的氧化还原行为, 在含有1.0 mg/L硫脲、150 mg/L聚乙二醇(PEG)、2 mg/L醇硫基丙烷磺酸钠(HP)、25 mg/L巯基咪唑丙烷磺酸钠(MESS)电解液中进行循环伏安测试。如图3所示, 循环伏安上有一对氧化还原峰, 分别对应 $\text{Cu}-2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ 和 $\text{Cu}^{2+}+2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ 这两个反应。随着扫速的增加, 阴极还原峰不断负移动, 氧化峰向正方向移动, 说明铜的氧化还原反应动力学迟缓, 氧化还原反应可逆性差^[18]。

为了研究硫脲对复合添加剂体系电解铜箔性能的影响, 在上述复合添加剂体系中添加不同浓度的硫脲进行电解, 并考察了其对所获得的铜箔的形貌、粗糙度、抗拉强度、延伸率以及耐腐蚀性能的影响。

图4为含有不同浓度硫脲溶液中沉积获得的铜箔的扫描电镜图以及所测得的铜箔的粗糙度。从图4(a)~(f)可以看出, 随着硫脲浓度的增加(0.2~1.0 mg/L), 铜箔表面由轻微的起伏逐渐转变为平整

致密光滑, 粗糙度由 $0.77 \mu\text{m}$ 降低至 $0.32 \mu\text{m}$ 。这是由于硫脲中氨基 $-\text{NH}_2$ 可以与PEG中的O原子形成氢键($\text{N}-\text{H} \cdots \text{O}$), 增加了PEG-TU的稳定性, 抑制 Cu^+ 的歧化反应, 提高了铜箔表面光滑性和平整性从而降低粗糙度^[19]。然而, 随着继续增加硫脲的浓度(1.5~4.0 mg/L), 铜箔表面出现了起伏、平整度下降, 这可能是由于过多的硫脲及其形成的络合物在阴极表面吸附, 降低了铜的成核密度, 从而导致铜箔粗糙度增加。

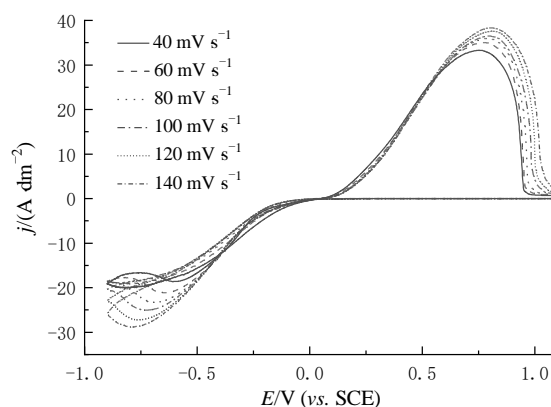


图 3 在含有 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (273.5 g/L)、 H_2SO_4 (100 g/L)、TU (1 mg/L)、PEG(150 mg/L)、HP(2 mg/L)、MESS (25 mg/L)、 Cl^- (60 mg/L)的电解液中的循环伏安图

Fig.3 Cyclic voltammograms obtained in the solution containing $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (273.5 g/L), H_2SO_4 (100 g/L), TU (1 mg/L), PEG(150 mg/L), HP(2 mg/L), MESS (25 mg/L), Cl^- (60 mg/L)

图5(a)是含有不同浓度硫脲的电解液中获得的铜箔的X射线衍射(XRD)图。图上主要有三个衍射峰, 分别位于 43.44° 、 50.63° 、 74.28° , 它们依次为Cu(111)、Cu(200)和Cu(220)晶面的衍射峰^[20]。随着硫脲浓度的增加, 铜箔的(111)晶面与(200)晶面的衍射峰强度发生了明显的变化。图5(b)展示了计算得到的铜箔各晶面的织构系数随硫脲浓度的变化关系, 随着硫脲浓度的增加, (111)晶面的织构系数先降低后增加, 而(200)晶面织构系数基本上呈增加趋势, 尤其是在硫脲浓度为1.5 mg/L时, 铜箔的(200)晶面的织构系数达到了约75%。(220)晶面织构系数随硫脲浓度的变化并不显著, 整体上随着硫脲浓度的增加略有下降。这说明硫脲浓度较低时($<1.5 \text{ mg/L}$), 会抑制铜箔(111)晶面方向的生长, 从而增加了(200)晶面择优取向; 而当硫脲浓度较高时 $\geq 1.5 \text{ mg/L}$, 硫脲对铜箔(111)晶面方向生长的抑制作用减弱, 从而

减少了(200)晶面的择优取向,这与文献报道的结论相似^[21]。

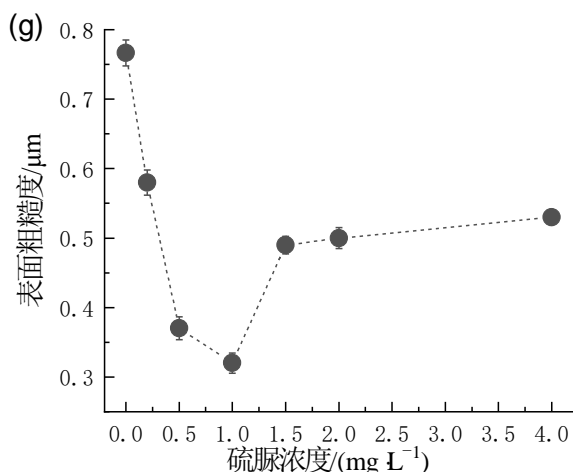
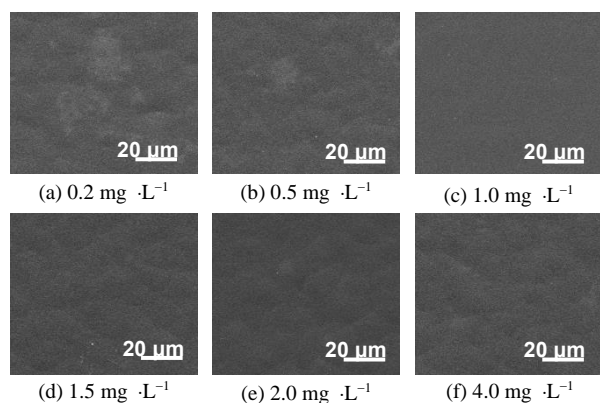


图4 含有不同浓度 TU 电解液中电解铜箔的 SEM 照片(a~f)及粗糙度(g)的影响: (a) 0.2 mg/L, (b) 0.5 mg/L, (c) 1.0 mg/L, (d) 1.5 mg/L, (e) 2.0 mg/L, (f) 4.0 mg/L

Fig.4 SEM images (a-f) and roughness (g) of the copper foils electrodeposited from the solutions containing different TU concentrations: (a) 0.2 mg/L, (b) 0.5 mg/L, (c) 1.0 mg/L, (d) 1.5 mg/L, (e) 2.0 mg/L, (f) 4.0 mg/L

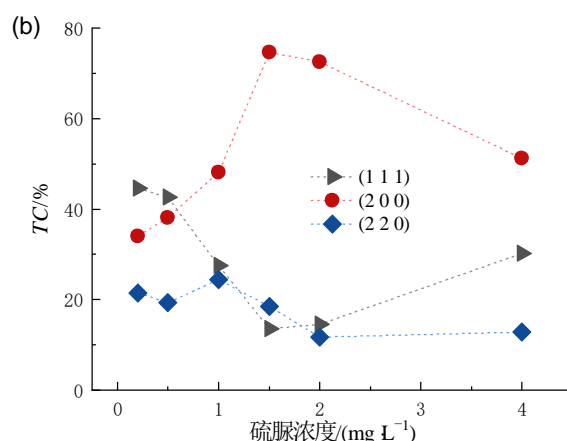
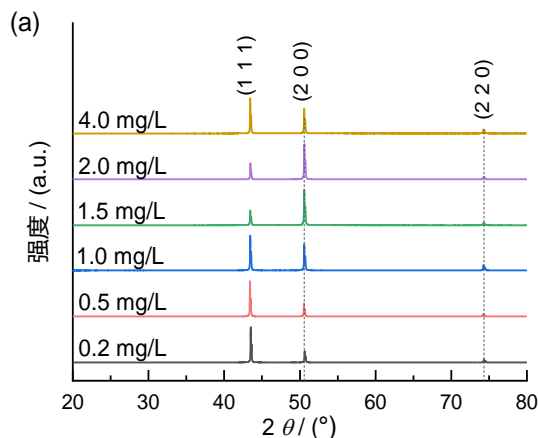


图5 解铜箔的 XRD 衍射图(a)和织构系数(b)

Fig.5 XRD patterns (a) and the texture coefficients (b) of the copper foils obtained from the solutions containing different concentrations of TU

对电解铜箔进行了抗拉强度与延伸率的测试。如图6所示,随着硫脲浓度的增加,铜箔抗拉强度从约435 MPa(0.2 mg/LTU)逐渐提升至约512 MPa(1.0 mg/LTU),进一步提高硫脲浓度后,铜箔的抗拉强度又逐渐降低至约440 MPa。整体看来,加入硫脲后,铜箔的整体抗拉强度均保持在420 MPa以上,相比于不含硫脲的镀液体系中获得铜箔,抗拉强度有了明显的提升,说明硫脲的加入的确可以提升铜箔抗拉强度。铜箔的延伸率表现出与抗拉强度正相关的变化规律,即呈现出先上升后下降的趋势,在硫脲浓度为1.0 mg/L时,铜箔的延伸率约4.6%,继续增加硫脲浓度,铜箔延伸率大幅下降。电解铜箔断裂截面的微观形貌如图7所示,铜箔断裂面均出现了颈缩现象,说明属于韧性断裂,这也解释了铜箔延伸率具有与抗拉强度正相关的原因^[1-3]。当硫脲浓度为0.2 mg/L时,铜箔断裂面较为粗糙且晶粒粗大,粗大的晶粒导致铜箔在抗拉实验中易产生的应力集中现象,使铜箔更容易被拉断(图7(a))。当硫脲浓度为0.5 mg/L时,铜箔断裂面存在较少数量的孔洞和韧窝,这说明拉力分布相对均匀,有较好的力学性能表现(图7(b))。如图7(c)所示,当硫脲浓度为1.0 mg/L时,铜箔的拉断截面由于承受了更大的外力而出现了更多数量的韧窝,较多数量韧窝的形成说明铜箔的残余应力可以更好地释放,这正是该浓度下铜箔的抗拉强度达到512 MPa的原因之一^[22]。如图7(d)~(f)所示,铜箔的孔洞数量和韧窝数量逐渐减少,铜箔的断裂面逐渐粗糙,厚度的均匀程度逐渐降低,印证了铜箔抗拉强度和延伸率的降低。

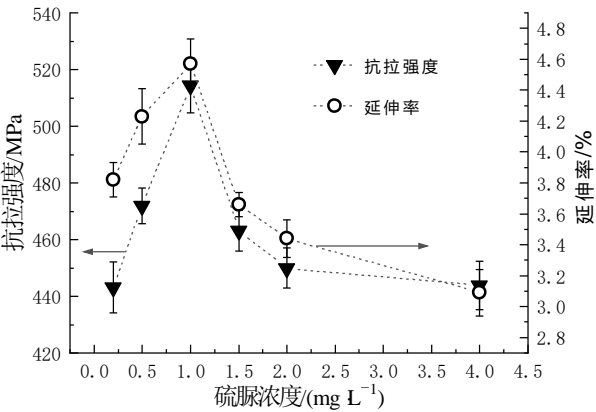


图 6 含有不同浓度 TU 电解液中电解铜箔的抗拉强度及延伸率

Fig.6 Tensile strengths and elongations of the copper foils obtained from the solutions containing different concentrations of TU

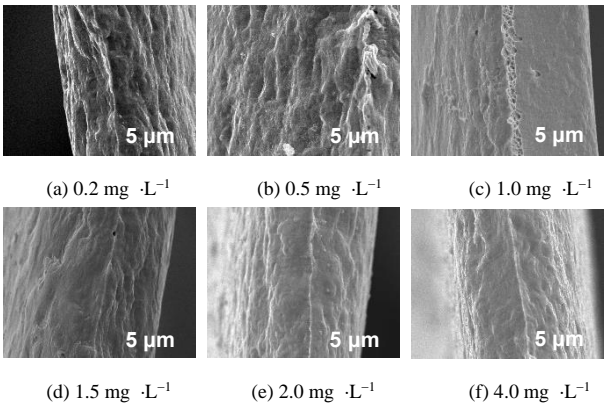


图 7 含有不同浓度 TU 电解液中电解铜箔拉断横截面的 SEM 照片

Fig.7 Cross-sections of SEM images of the copper foils electrodeposited from the solutions containing different concentrations of TU

利用动电位极化曲线通过塔菲尔外推法进一步研究了硫脲对铜镀层耐腐蚀性的影响。如图8所示，随着硫脲浓度的增加，腐蚀电位先逐渐正移再负移，腐蚀电流先逐渐降低再增加。如表1所示，当硫脲浓度在1.0 mg/L时，腐蚀电位与腐蚀电流分别最正与最小，其值分别为-0.203 V与1.100 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ，表明该浓度下铜箔耐蚀性最佳。结合镀层微观形貌可以发现(图4)，铜箔耐蚀性的提高与其粗糙度有着密切的关系。硫脲浓度为1.0 mg/L时，铜箔表面更加平整光滑且致密，耐腐蚀性更好^[23]。由此可见，在复合添加剂体系中硫脲的加入可以一定程度上提高铜箔的耐蚀性。

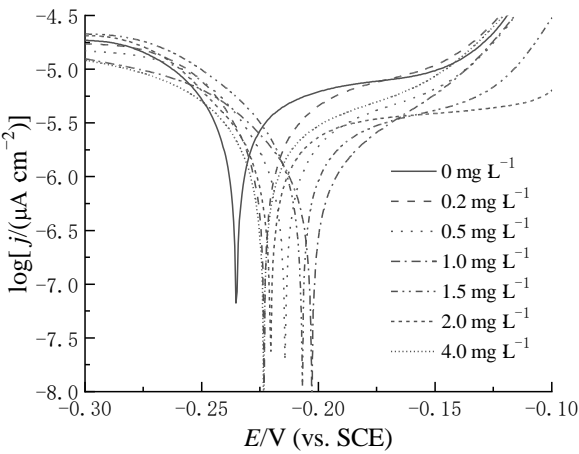


图 8 扫描速率 5 mV/s 下电解铜在 3.5 wt.% NaCl 水溶液中的 Tafel 极化曲线图，

Fig.8 Tafel plots on copper foils in 3.5 wt.% aqueous solution at scan rate of 5 mV/s

表 1 电解铜箔在 3.5 wt.%NaCl 水溶液中的腐蚀电流和腐蚀电位

Tab.1 The corrosion potential and corrosion current of the copper foils in 3.5 wt.% aqueous solution.

TU 浓度/(mg L ⁻¹)	E_{corr}/V	$j_{\text{corr}}/(\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2})$
0	-0.235	3.518
0.2	-0.223	2.914
0.5	-0.214	1.765
1.0	-0.203	1.100
1.5	-0.207	1.645
2.0	-0.220	1.842
4.0	-0.223	2.327

3 结 语

- (1)研究在含有PEG、HP、MESS复合添加剂体系中，硫脲对电解铜箔的微观形貌、粗糙度、晶形结构、力学性能、电导率及耐蚀性的影响。TU不仅能够降低铜箔粗糙度，而且对铜箔的力学性能及其它性能提升也极为明显。
- (2)当TU浓度为1.0 mg/L时，铜箔的粗糙度约为0.32 μm ，抗拉强度与延伸率分别为512 MPa与4.6%。
- (3)铜箔抗拉强度提高的原因是TU的加入使铜箔的断裂面形成了孔洞与韧窝，以及较低的(111)/(200)晶面择优取向。
- (4)在满足抗拉强度的需要前提下，进一步降低了铜箔粗糙度，这可以更好的适应未来铜箔的发展

需求。

参考文献

- [1] 王丽娟, 廖娟, 宋宁, 等. 脉冲法制备低轮廓微纳表面结构电子铜箔[J/OL]. 表面技术, 1-14[2024-07-23]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/50.1083.TG.20240527.1702.008.html>.
- [2] 范红, 王红飞, 赵亮兵, 等. 低轮廓铜箔在高频材料中应用的研究[J]. 印制电路信息, 2015, 23(8): 29-34.
- [3] 樊斌锋, 王绪军, 王庆福, 等. 添加剂对极薄锂电铜箔电沉积过程的影响[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(5): 85-89.
- [4] 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.
- [5] 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, 11(12): 10067-10079.
- [6] 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): 2104501.
- [7] 代超熠, 唐先忠, 何为, 等. 电解铜箔添加剂的研究进展[J]. 电镀与涂饰, 2024, 46(2): 79-86.
- [8] 张然. 超低轮廓电解铜箔的制备与应用研究[D]. 常州: 常州大学, 2023.
- [9] Yu W, Lin C, Li Q, et al. A novel strategy to electrodeposit high-quality copper foils using composite additive and pulse superimposed on direct current[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2021, 51: 489-501.
- [10] 宋言, 朱若林, 代泽宇, 等. 类硫脲结构添加剂在电解铜箔制备中的应用[J]. 电镀与涂饰, 2022, 41(17): 1245-1249.
- [11] 安文娟. 含硫、含氮类添加剂对酸性电镀铜粗糙度的影响及机理研究[D]. 赣州: 江西理工大学, 2019.
- [12] 刘燕, 陈志林, 孔令花, 等. 硫脲对电解高性能双面光锂电铜箔性能的影响[J]. 材料保护, 2024, 57(5): 172-177.
- [13] Harris G B. X. Quantitative measurement of preferred orientation in rolled uranium bars[J]. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 1952, 43(336): 113-123.
- [14] 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.
- [15] Zhang G, Xu B, Chong H, et al. Effect of glyphosate on X-ray diffraction of copper films prepared by electrochemical deposition[J]. RSC advances, 2019, 9(25): 14016-14023.
- [16] Bai Y, Hu H, Ling H, et al. Communication—Fabrication of vertical nanotwinned copper with (220) texture by direct current electrodeposition[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2021, 168(8): 082506.
- [17] Jin Y, Sun M, Mu D, et al. Investigation of PEG adsorption on copper in Cu^{2+} -free solution by SERS and AFM[J]. Electrochimica Acta, 2012, 78: 459-465.
- [18] Grujicic D, Pesic B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms[J]. Electrochimica Acta, 2002, 47(18): 2901-2912.
- [19] Wang H, Hu J, Li K, et al. Effect of additives on the direct electrodeposition of copper from acid solution containing 20 g/L copper(II)[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2021, 16(1): 150954.
- [20] Kondo K, Murakami H. Crystal growth of electrolytic Cu foils[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2004, 151(7): C514-C518.
- [21] 王恒. 添加剂对低浓度铜离子下铜电沉积的电化学影响研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2021.
- [22] Song G, Wang Z, Gong Y, et al. Direct determination of graphene amount in electrochemical deposited Cu-based composite foil and its enhanced mechanical property[J]. RSC advances, 2017, 7(3): 1735-1742.
- [23] 崔反东, 苗莉. 表面粗糙度对超薄电解铜箔性能的影响及机理研究[J]. 电镀与精饰, 2023, 45(6): 43-47.