

有机添加剂对超低轮廓电解铜箔的性能及其经济性影响

郑小伟（安徽铜冠铜箔集团股份有限公司，安徽 池州 247100）

摘要：本研究探究了添加剂 SPS（聚二硫二丙烷磺酸钠）与 QS（胶原蛋白）含量对超低轮廓电解铜箔特性及其经济性影响。实验采用含四氢噻唑硫铜的电解液，通过电沉积工艺制备铜箔，SPS 作为光亮添加剂，QS 用作整平剂。通过分析不同 SPS 和 QS 浓度条件下获得的铜箔样品，发现这两种添加剂的含量对产品性能具有显著影响。实验结果表明：随着添加剂浓度上升，铜箔表面逐渐由沟槽状转变为平整形貌，铜结晶体在（200）晶面呈现更强的择优取向。力学性能方面，拉伸强度呈现先增后减的趋势，而延伸率则表现出先降后升的变化规律。电学性能方面，QS 和 SPS 浓度可以降低铜箔的电阻率，提高其载流能力。当 SPS 和 QS 的质量浓度控制在 2—8mg/L 范围内时，所制备的铜箔各项性能指标均能达到应用要求，旨在为优化超低轮廓电解铜箔生产工艺及降低超低轮廓电解铜箔生产成本提供理论参考。

关键词：有机添加剂；超低轮廓电解铜箔；性能及其经济性影响

在生产电解铜箔的过程中，工艺控制主要通过两种方法实现：一是调节基础电解参数，二是优化添加剂配比。添加剂作为电解液中的微量有机物或离子性物质，能够在保持电解液导电性能的前提下，对铜箔的微观形貌和结构产生调节作用^[1]。这类物质通常借助三种机理来影响电极与溶液界面的电化学过程：吸附于阴极表面、与金属离子形成络合物、调节离子的扩散行为。通过这些作用，添加剂可控制晶体的成核生长，实现对沉积层多项性能调控，如表面光亮度、电学性质以及力学性能等。电解铜箔生产工艺中，各类添加剂依据其功能可划分为三大类：光亮剂、整平剂、润湿剂。电解铜箔制备技术突破主要得益于添加剂的使用，通过筛选、搭配和优化有机添加剂，成功实现了铜箔高光泽、表面平整度高且力学性能优异的综合特性^[2]。以下将详细探讨 SPS、QS 在电解铜箔制备过程中的作用原理及其效果。

1 实验

1.1 实验材料

实验所用试剂包括：分析纯级别的五水合硫酸铜、浓硫酸和浓盐酸、添加剂 SPS/QS/H1。电极材料采用 2mm 厚镀钛阳极板及工业纯钛阴极板。

1.2 实验方法

实验采用自行搭建的 20L 电解装置开展直流沉积。采用涂钛板作为稳定阳极，纯钛片为阴极基底。阴极表面经 PTFE 胶带密封，预留 130×150mm 的沉积区域。电解过程中，溶液成分包含铜离子 95g/L，硫酸 100g/L。添加剂体系由 SPS(0—8mg/L)、QS(0—8mg/L)、H1(0.2mg/L) 以及氯离子 (20mg/L) 构成。在 54℃ 条件下，

施加 50A/dm² 的电流密度，控制溶液循环速率为 5.5m³/h，沉积时间持续 40s。

1.3 表征方法

表征分析采用多种先进仪器设备进行。微观形貌观察通过 Apreo2 型场发射扫描电镜完成，同时结合电子背散射衍射技术研究晶粒特征，铜箔毛面的晶向分析使用 SHIMADZUXRD-7000 衍射系统进行测定。依据 IPC-TM-650 规范，利用 SMN268 光度计与 MarSurfM300C 仪器分别测试 60° 入射光泽值及表面粗糙度参数。力学性能测试基于国标 GB/T5230-2020 执行，运用 RGM-6005 万能试验机检测抗拉强度和延伸率。每组样品重复测试 3 次取均值，其中抗拉强度需超过 285MPa，18μm 厚度样品的延伸率应大于 3%。

2 结果与讨论

2.1 对铜箔表面形貌影响

有机添加剂对超低轮廓电解铜箔表面形貌影响十分显著，其作用机理和效果会受到添加剂的种类浓度的影响。以上述实验结果为例，通过研究 QS 和 SPS 两种有机添加剂在电解液中的浓度对最终铜箔光泽度的影响，可以清晰地分析各自的作用特点及影响^[3]。

当 QS 的质量浓度固定在 2mg/L 时，改变 SPS 的质量浓度会对铜箔的光泽度产生较大影响。随着 SPS 质量浓度从 0mg/L 增加到 3mg/L，铜箔的光泽度呈现出近似线性的增长趋势，表明在此浓度范围内，SPS 能够提高铜箔的光泽度，且效果与浓度成正比，SPS 吸附在阴极表面，抑制了铜的异常生长，促进了晶面的规整排列，提高了表面的反射率。当 SPS 的质量浓度继续增加，从 4mg/L 到 7mg/L 时，铜箔光泽度的提

升幅度逐渐减小,表明SPS的作用逐渐趋于饱和。在7mg/L时,光泽度达到峰值684GU,由于此时SPS在阴极表面的吸附达到饱和状态,对铜箔光泽度提升效果最佳。当SPS质量浓度超过7mg/L,达到8mg/L时,铜箔的光泽度反而下降至547GU,由于过量的SPS在电解液中发生聚集,阻碍了离子正常迁移,干扰了铜的沉积过程,导致表面粗糙度增加,光泽度下降。反之,当SPS的质量浓度固定在2mg/L时,QS的质量浓度对铜箔光泽度的影响则呈现出不同的规律,QS的质量浓度从0mg/L增加到1mg/L时,铜箔光泽度变化不大,表明在此浓度范围内,QS对光泽度的影响较小;当QS的质量浓度从1mg/L增加到3mg/L时,铜箔的光泽度迅速上升至546GU,表明QS在一定浓度范围内也能够提升铜箔的光泽度,由于QS与SPS的协同作用,进一步细化了铜的晶粒,使表面更加平整。当QS的质量浓度继续增加,超过3mg/L时,铜箔的光泽度几乎不再发生变化,表明QS的作用也达到了饱和。

有机添加剂对超低轮廓电解铜箔表面粗糙度也有一定影响,上述实验通过研究QS和SPS两种有机添加剂对铜箔表面粗糙度的影响,能够了解其作用机制。实验结果表明,当QS的质量浓度保持在2mg/L时,加入SPS对铜箔毛面粗糙度有显著降低作用,在不添加SPS的情况下,铜箔毛面粗糙度为 $5.45\mu\text{m}$ 。而加入1mg/L的SPS后,粗糙度迅速下降至 $1.00\mu\text{m}$,表明SPS在较低浓度下能够抑制铜箔表面粗糙度的增长,由于SPS吸附在阴极表面,阻碍了铜晶粒的无序生长,促进了晶粒的均匀沉积,降低了表面粗糙度。SPS质量浓度继续增加到4mg/L,铜箔毛面粗糙度缓慢下降至 $0.5\mu\text{m}$,表明SPS在一定浓度范围内对粗糙度的降低作用呈现浓度依赖性,由于SPS浓度的增加,在阴极表面的吸附量也随之增加,抑制了铜晶粒异常生长,使表面更加平滑。当SPS质量浓度超过4mg/L后,铜箔毛面粗糙度几乎不再发生变化,表明SPS对粗糙度的影响已达到饱和,继续增加浓度不会带来改善。另一方面,当SPS的质量浓度保持在2mg/L时,QS对铜箔毛面粗糙度的影响也较为明显,QS质量浓度从0mg/L增加到2mg/L,铜箔毛面粗糙度迅速下降,表明QS也能够抑制铜箔表面粗糙度增长,其作用机制与SPS类似,也是通过吸附在阴极表面调控铜沉积过程。QS质量浓度从2mg/L继续增加到5mg/L时,铜箔毛面粗糙度缓慢下降至 $0.5\mu\text{m}$,表明QS在一定浓度范围内对粗糙度的降低作用也存在浓度依赖性,QS

质量浓度超过5mg/L后,铜箔毛面粗糙度的变化较小,最低达到 $0.39\mu\text{m}$,表明QS作用趋于饱和。综合以上分析,QS和SPS对于改善铜箔表面形貌都具有较大作用,且在一定浓度范围内存在浓度依赖性。当添加剂浓度达到一定值后,其对表面形貌影响趋于饱和。在实际生产过程中,应根据具体需求选择合适的添加剂种类和浓度,因添加剂浓度过高不仅会产生额外效果,还会增加生产成本。

2.2 对铜箔力学性能影响

添加剂种类浓度都会对铜箔的抗拉强度和断裂伸长率产生显著影响,要精确控制获得所需力学性能。实验结果表明,QS的质量浓度保持在2mg/L时,SPS对铜箔抗拉强度的影响呈现出非单调变化趋势,在不添加SPS的情况下,铜箔的抗拉强度为396.0MPa。添加1mg/L的SPS后,抗拉强度显著下降至322.5MPa,由于少量SPS加入改变了铜沉积过程,导致晶粒细化,晶界增多,降低了材料的整体强度。当SPS质量浓度在0~3mg/L范围内变化时,铜箔的抗拉强度整体上呈现下降趋势,佐证了SPS在低浓度范围内对强度的负面影响。SPS质量浓度继续增加时,铜箔的抗拉强度出现先小幅升高后下降的趋势,但始终保持在330MPa以上,由于较高浓度的SPS改变了铜的沉积取向或晶体结构,对材料的强度产生了复杂的影响。

SPS的质量浓度保持在2mg/L时,QS对铜箔抗拉强度的影响也呈现出先升高后下降的趋势,在不添加QS的情况下,铜箔的抗拉强度为330.3MPa。添加1mg/L的QS后,抗拉强度迅速升高至414.9MPa,表明少量QS能够提高铜箔强度,由于加入QS优化了铜沉积过程,促进了更有利于强度晶体结构或晶粒取向形成。QS质量浓度的继续增加,铜箔的抗拉强度逐渐降低,最终趋于稳定,由于过量QS对铜沉积过程产生了负面影响,抵消了其在低浓度下的积极作用。

断裂伸长率方面,SPS和QS的影响较为相似。SPS或QS质量浓度增加时,铜箔的断裂伸长率均呈现出先降低、后上升、再降低的变化趋势,表明添加剂对铜箔的塑性变形能力影响较为复杂,与晶粒尺寸、晶界结构以及内部缺陷分布等因素有关,但断裂伸长率始终保持在4.5%以上,能够满足实际使用要求。

3 有机添加剂对铜箔生产成本的影响分析

通过引入有机添加剂,成功地降低铜箔生产的相对成本(见表1),从而提高了产品在市场上的竞争力^[5]。表1展示了不同浓度的有机添加剂对铜箔生产

表 1

添加剂 & 浓度 (mg/L)	表面形貌	力学性能	电学性能	相对生产成本 (%)
QS:2,SPS:0	光泽度低,粗糙度高 (5.45μm)	抗拉强度 396.0MPa	电阻率 1.85μΩ·cm, 载流能力 200A/mm²	25
QS:2,SPS:1-3	光泽度随 SPS 浓度增加线性增长,粗糙度显著降低至 1.00μm	抗拉强度下降至 22.5MPa(1mg/LSPS), 整体下降	电阻率降低	50
QS:2,SPS:4-7	光泽度增长放缓, 7mg/L 达峰值 684GU, 粗糙度缓慢下降至 0.5μm	抗拉强度先小幅升高后下降, 保持在 330MPa 以上	电阻率持续降低	50
QS:2,SPS:8	光泽度下降, 粗糙度无明显变化	抗拉强度下降	电阻率略微升高	75
QS:0,SPS:2		抗拉强度 330.3MPa	电阻率 1.80μΩ·cm	25
QS:1,SPS:2	光泽度变化不大	抗拉强度升高至 414.9MPa	-	50
QS:2,SPS:2	光泽度迅速上升至 546GU, 粗糙度迅速下降			50
QS:3-5,SPS:2	光泽度几乎不变, 粗糙度缓慢下降至 0.5μm	抗拉强度逐渐降低并趋于稳定	电阻率降低	50
QS:5,SPS:2	光泽度几乎不变, 粗糙度缓慢下降至 0.39μm	抗拉强度稳定		75

成本及性能的具体影响。数据显示,合理选择添加剂种类及其浓度可以有效控制生产成本,改善铜箔的表面形貌、力学性能、电学性能以及微观结构特征,可以实现成本效益的最大化,提升产品的综合性能,进而增强市场的竞争力。

4 结语

铜箔表面粗糙程度随着添加剂 SPS 或 QS 浓度上升而下降。力学性能方面,拉伸强度呈现先升后稳的变化趋势。表面形态从原有的凹凸不平逐步转变为平整光滑。X 射线衍射分析表明,(200) 晶面择优生长更加明显。其中, QS 浓度增加会导致晶体颗粒略微增大, SPS 浓度变化对晶粒大小影响较小。

参考文献:

[1] 宋言,朱若林,陈岩.有机添加剂对超低轮廓电解铜箔性能的影响[J].电镀与涂饰,2024,43(11):24-31.
[2] 凌羽,卢伟伟,宋克兴,等.低轮廓电解铜箔表面微细粗化工艺研究[J].精密成形工程,2024,16(07):173-181.
[3] 凌羽,张少强,卢伟伟,等.低轮廓电解铜箔制备工艺参数的优化[J].电镀与涂饰,2023,42(20):11-20.

作者简介:

郑小伟(1983-),男,汉,陕西咸阳人,本科,冶金化工高级工程师,研究方向:电化学/电镀/电解铜箔制造。