

引文格式:樊斌锋,董玉佳,王庆福,等.添加剂聚乙二醇分子量对电解铜箔性能的影响[J].中国有色冶金,2024,53(5):17-22.
FAN Binfeng, DONG Yujia, WANG Qingfu, et al. Effect of molecular weight of polyethylene glycol as additive on properties of electrolytic copper foil[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(5): 17-22.

添加剂聚乙二醇分子量对电解铜箔性能的影响

樊斌锋, 董玉佳, 王庆福, 王 坤, 朱石林, 程润润

(河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

[摘 要] 聚乙二醇(PEG)是电解铜箔制备过程中常用的润湿剂,具有细化晶粒、整平镀层的作用,同时还可调节镀层的力学性能,现有文献针对PEG浓度大小对电解铜箔性能影响研究较多,而系统研究PEG分子量大小对电解铜箔性能影响鲜有报道。本研究使用分子量为200、1 000、4 000和8 000的聚乙二醇(PEG)作为电解铜箔的添加剂,在 Cl^- 存在的条件下,制备出添加不同分子量PEG的电解铜箔,探究PEG分子量大小对铜的电沉积行为、铜箔的表观形貌、质重和厚度、M面亮度和粗糙度以及抗拉强度和延伸率的影响。结果表明,当PEG分子量为200时,对铜的电沉积表现为促进作用,制备出的电解铜箔与未添加PEG相比,表面晶粒尺寸稍大,粗糙度升高,抗拉强度和延伸率有所降低;当PEG分子量为1 000、4 000和8 000时,对铜的电沉积表现为抑制作用,且抑制效果为 $4\,000 > 1\,000 > 8\,000$,此时制备的铜箔表面晶粒尺寸减小且变得平整均匀,粗糙度降低,抗拉强度和延伸率也有所提升,尤其是当PEG分子量为4 000时,制备出的电解铜箔的性能最优,M面粗糙度由3.79降至2.79,抗拉强度和延伸率分别提升了43%和114%;不同分子量PEG对铜箔的质重、厚度及M面亮度影响不大。本研究结果为电解铜箔时选择适宜分子量PEG提供了参考。

[关键词] 电解铜箔;电沉积;聚乙二醇(PEG);分子量;添加剂;力学性能;粗糙度

[中图分类号] TQ153.1 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2024)05-0017-06

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.05.003

电解铜箔是在直流电的作用下,电解液中的铜离子在阴极表面形成一层较薄且均匀连续的铜层,最后被剥离形成^[1]。使用该技术生产电解铜箔,具备工艺流程简便、厚度可控且生产效率高等优点,因此产品在锂离子电池及印刷电路板等电子工业领域具有广泛的应用^[2-4]。

工业生产中,为了获得性能优异的电解铜箔,通常会向电解液中加入少量的添加剂。添加剂通常为有机物或离子,通过阴极吸附或与金属离子络合等作用,影响电解液中金属离子扩散等行为,进而影响电极/电解液体系的电化学反应,可改善镀层的微观

形貌,从而提升铜箔性能^[5-6]。电解铜箔生产过程中常用的添加剂根据作用不同,通常可分为整平剂、光亮剂和润湿剂。润湿剂也称为表面活性剂,多数为聚醚类添加剂,其主要作用为增强溶液在电极上的润湿效果^[7]。聚乙二醇(PEG)为电解铜箔制备过程中常用的润湿剂,其具有细化晶粒、整平镀层的作用,同时还可调节镀层的力学性能^[8-9]。万永强^[10]通过试验研究得出,当电解液中没有任何添加剂时,电镀出来的铜层表面粗糙且不均匀,当电解液中添加 Cl^- 和PEG时,铜层变得光滑且平整,铜粒尺寸也比无添加剂时铜层小的多,说明PEG有细化和整平晶粒的作用。Manu等^[11]对PEG单独作用和与 Cl^- 共同作用时制得的电解铜箔硬度和粗糙度进行了研究,结果表明PEG与 Cl^- 共同作用时制得的电解铜箔比PEG单独作用和未加添加剂时硬度有所提升,粗糙度有所降低,也表明了铜箔的结构致密度得到了提高。朱若林等^[12]通过在含有光亮剂

[收稿日期] 2024-04-10 [修订日期] 2024-05-13

[录用日期] 2024-05-14 [出版日期] 2024-10-01

[第一作者] 樊斌锋(1986—),男,河南三门峡人,硕士研究生,高级工程师,主要从事高性能铜箔开发与制造工作。

[通信作者] 董玉佳(1997—),男,河南省洛阳市,硕士研究生。

和整平剂的电解液中加入 $0 \sim 6 \text{ mg/L}$ 的 PEG, 发现 PEG 的加入会对电解铜箔的表观形貌和力学性能产生影响, 随着 PEG 浓度的增加, 电解铜箔粗糙度先降低后升高, 同时抗拉强度略有提升, 当 PEG 浓度大于 4 mg/L 时, 铜箔表面会变得较为粗糙。

然而, PEG 分子量大小不同, 所表现出来的性能也会有所差异。目前, 现有文献针对 PEG 浓度大小对电解铜箔性能影响研究较多, 而系统性的研究 PEG 分子量大小对电解铜箔性能影响鲜有报道。因此, 本文用不同分子量的 PEG 作为添加剂, 在 Cl^- 存在的情况下, 稳定制备了含有不同分子量 PEG 的电解铜箔, 系统性探究不同分子量 PEG 对 Cu 电沉积过程, 以及电解铜箔表观形貌、质重和厚度、亮度和粗糙度、抗拉强度和延伸率的影响, 为铜箔行业内电解铜箔时选择适宜分子量的 PEG 提供参考。

1 试验

1.1 试剂与仪器

1) 试剂。 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (AR, 国药集团化学试剂有限公司); H_2SO_4 (AR, 洛阳市化学试剂厂); HCl (AR, 洛阳市化学试剂厂); PEG (AR, 分子量分别为 200、1 000、4 000 和 8 000, 记作 PEG-200、PEG-1000、PEG-4000、PEG-8000, 无锡市亚太联合化工有限公司); 自制纯水。

2) 仪器。电化学工作站 (瑞士万通有限公司, NOVA2.1); 扫描电子显微镜 (日本日立公司, SU3500); 分析天平 (瑞士梅特勒托利多集团, ME204E); 测厚仪 (英国牛津仪器有限公司, CMI-165); 亮度仪 (泉州科仕佳光电仪器有限公司, M96-SM); 粗糙度仪 (日本三丰精密量仪有限公司, SJ-310); 万能拉伸试验机 (美国 INSTRON 集团, 34SC-1)。

1.2 试验过程

1.2.1 添加不同分子量 PEG 的电解铜箔的制备

首先, 配置 5 份体积为 1 L 的硫酸铜基础电解液, 其中, Cu^{2+} 、 H_2SO_4 、 Cl^- 浓度分别为 85 g/L 、 100 g/L 、 22 mg/L ; 一组不做处理作为空白对照, 另外 4 组分别添加 10 mL 浓度为 1 g/L 的 PEG-200、PEG-1000、PEG-4000、PEG-8000 的水溶液, 使每组电解液中所含不同分子量 PEG 的浓度为 10 mg/L 。随后采用如图 1 所示的实验室自制小型电沉积装置, 电

镀并剥离下含有不同分子量 PEG 的电解铜箔。其中电源为直流电源, 阳极为纯铜板, 形成镀层的阴极为纯钛板, 工作区域尺寸为 $6 \text{ cm} \times 16 \text{ cm}$, 极距为 5 cm , 电流密度为 21 A/dm^2 电镀时间为 90 s 。

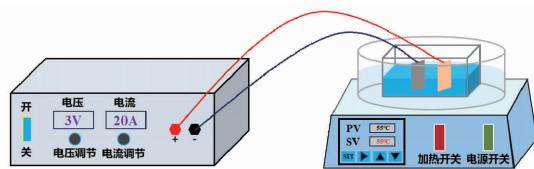


图 1 电解铜箔电沉积装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of electrodeposition device for electrolytic copper foil

1.2.2 性能测试与表征

用电化学工作站, Hg/HgO 参比电极, 铂丝辅助电极, 玻碳工作电极, 采用线性扫描伏安法 (LSV) 探究不同分子量 PEG 对 Cu 电沉积的影响, 其中电解液 80 mL, 温度 55°C , 起始电位为 0.05 V , 终止电位为 -0.4 V , 扫描速度为 0.05 V/s ; 通过电子扫描显微镜, 观察电解铜箔表面的微观形貌; 使用分析天平和测厚仪, 对电解铜箔质重和厚度进行测试, 分别测 5 次, 取平均值; 采用亮度仪和粗糙度仪, 对电解铜箔 M 面的亮度和粗糙度进行测试, 分别测 5 次, 取平均值; 使用万能拉伸试验机, 对电解铜箔的抗拉强度和延伸率进行测试, 其中试样尺寸为 $12.7 \text{ mm} \times 15.2 \text{ mm}$, 有效拉伸长度为 50 mm , 分别测 5 次, 取平均值。

2 结果与讨论

2.1 不同分子量 PEG 对 Cu 电沉积的影响

图 2 为基础电解液中添加不同分子量 PEG 后的阴极极化曲线对比图。从图中可以看出, 与未添加 PEG 相比, 加入 PEG-200 后还原电流变大, 表现为去极化作用; 而加入 PEG-1000、PEG-4000 和 PEG-8000, 还原电流减小, 表明上述 3 种分子量 PEG 的加入, 增强了阴极极化, 且增强程度表现为 $\text{PEG-4000} > \text{PEG-1000} > \text{PEG-8000}$ 。分析原因是由于 PEG 的加入, 在 Cl^- 存在的情况下, 会以 $\text{PEG-Cu}^+ - \text{Cl}^-$ 的结构单层的形式定向排列并吸附到阴极表面, 同时减少阴极表面活性位点, 并通过位阻效应抑制铜的电沉积, 增强阴极极化^[8,13-14]。但当 PEG 分子量过小时, 分子链变短, 相同质量 PEG 分子链增多, 容易在某些部位聚集而难以与 Cu^+ 和

Cl^- 相互结合,从而无法对铜离子沉积起到抑制作用,并且该部位的团聚体还可能促进铜沉积,从而在镀层表面留下空隙等缺陷。PEG 分子量越高,PEG- Cu^+-Cl^- 络合物在阴极吸附能力就越强,从而提高了铜离子的还原难度,抑制作用增强^[15]。但当 PEG 分子量达到 8 000 时,由于分子链过长,分子链之间容易发生纠缠抱合而难以发挥其作用,抑制作用相对减弱。

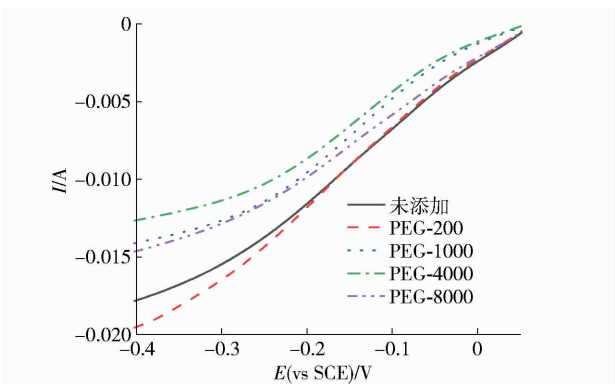


图 2 添加不同分子量 PEG 的电解液阴极极化曲线对比图

Fig. 2 Comparison of cathode polarization curves of electrolyte with PEG of different molecular weight

2.2 不同分子量 PEG 对铜箔表面形貌的影响

图 3 为添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔表面形貌 SEM 对比图。从图中可以看出,未添加 PEG 时铜箔镀层表面晶粒尺寸偏大;添加 PEG-200 后镀层表面晶粒变大且不平整;当加入 PEG 分子量为 1 000、4 000 和 8 000 时,镀层变得稍微平滑且晶

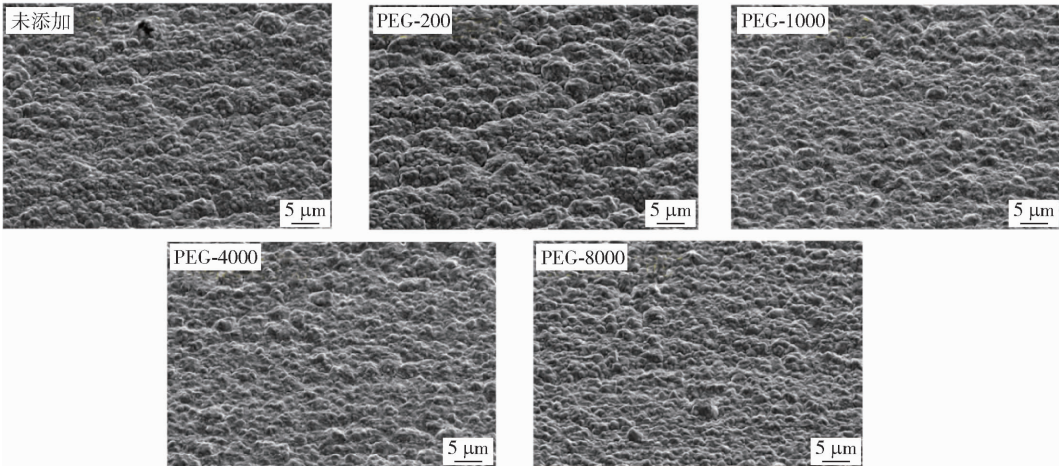


图 3 添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔表面 SEM 对比图

Fig. 3 SEM comparison of copper foil prepared by adding PEG electrolyte with different molecular weight

粒尺寸减小,整体效果表现为 PEG-4000 优于 PEG-1000,PEG-1000 优于 PEG-8000。该现象与不同分子量 PEG 对 Cu 沉积的促进或抑制程度有关,PEG-200 的加入对阴极某些位置的 Cu 沉积起到了促进作用,会导致晶粒异常生长,使镀层粗糙,缺陷较多;分子量为 1 000、4 000 和 8 000 的 PEG 对 Cu 沉积起到了抑制作用,从而使晶粒细化,镀层变得平整细致,且抑制作用越强,效果越好^[16]。

2.3 不同分子量 PEG 对铜箔质重和厚度的影响

图 4 为添加不同分子量 PEG 后,铜箔的质重和厚度的变化对比图。从中可以看出,未添加 PEG 以及添加不同分子量 PEG 后,制备得到的铜箔质重范围为 $66.92 \pm 1.24 \text{ g/m}^2$,厚度范围为 $7.5 \pm 0.1 \text{ }\mu\text{m}$,整体变化范围不大,说明 PEG 的引入,对电解铜箔的质重和厚度没有产生较大的影响。

2.4 不同分子量 PEG 对铜箔粗糙度和亮度的影响

图 5 为添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔 M 面亮度和粗糙度对比图。从图中可以看到,因电解液中未添加任何提升铜箔光亮性的添加剂,所以未添加 PEG 和添加不同分子量 PEG 后制备得到的铜箔 M 面亮度偏低,范围为 $9.6 \pm 0.8 \text{ GU}$,整体提升不明显,说明不同分子量 PEG 的加入,对亮度影响较小。关于 M 面粗糙度,未添加 PEG 时,M 面粗糙度为 3.79,当加入 PEG-200 后,M 面粗糙度上升到 3.99,这是因为 PEG-200 对 Cu 沉积表现为促进作用,某些区域的 Cu 沉积速度加快,铜晶粒较大,使镀层平整性变差,粗糙度升高。当加入 PEG-1000、PEG-4000 和 PEG-8000 时,粗糙度减小,这

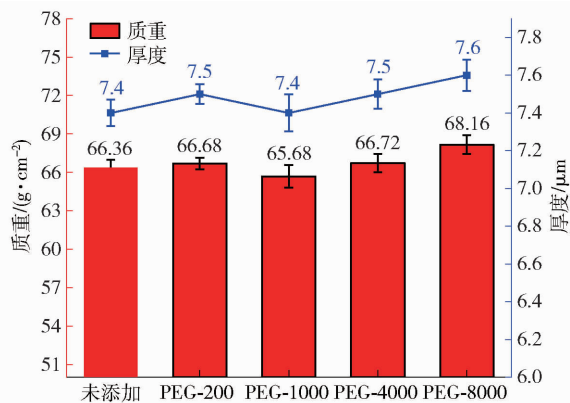


图4 添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔质重和厚度对比图

Fig.4 Comparison of weight and thickness of copper foil prepared by adding PEG electrolyte with different molecular weight

是因为适当大分子量 PEG 对 Cu 沉积表现为抑制作用,抑制了表面大颗粒结晶的生长,从而细化晶粒,箔面变得相对平滑,粗糙度降低,且抑制程度越高,粗糙度降低越明显^[17]。

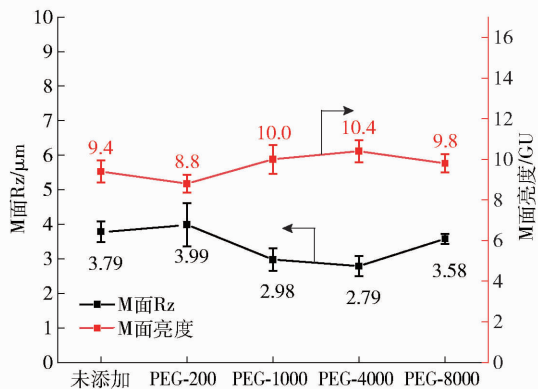


图5 添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔 M 面粗糙度和亮度对比图

Fig.5 Comparison of roughness and brightness of M-surface of copper foil prepared by adding PEG electrolyte with different molecular weight

2.5 不同分子量 PEG 对铜箔力学性能的影响

图6为添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔应力-应变曲线对比图。从图中可以看出,未添加 PEG 时制得的铜箔抗拉强度为 359.07 MPa,延伸率为 1.61%。当添加 PEG-200 时,抗拉强度下降到 301.22 MPa,延伸率同时也下降到 0.9%。这是因为 PEG-200 在 Cu 的还原过程中起到了促进作

用,使晶粒尺寸变大,晶粒间结合强度变弱,镀层不均匀且缺陷增多,拉伸过程中容易发生脆断,导致抗拉强度和延伸率都有所降低。当添加的 PEG 分子量为 1 000、4 000 时,抗拉强度和延伸率相比未添加时均有所提升,尤其是当 PEG 分子量为 4 000 时,抗拉强度升至 430.96 MPa,提升了 43%,延伸率升至 3.44%,提升了 114%,这是因为加入 PEG-1000 和 PEG-4000 后,抑制了 Cu 的电沉积过程,增强了阴极极化,晶粒得到细化,能够对镀层内部均匀填充的同时增大内部结构的形变空间,因此与未添加 PEG 相比,抗拉强度和延伸率得到了一定的提升。但当 PEG 分子量升至 8 000 时,抗拉强度和延伸率又有所降低,这是由于 PEG 分子量越大,分子链越长,分子链间相互纠缠抱合的几率增大,该现象会导致其对 Cu 沉积的抑制作用削弱,因此降低了抗拉强度和延伸率。

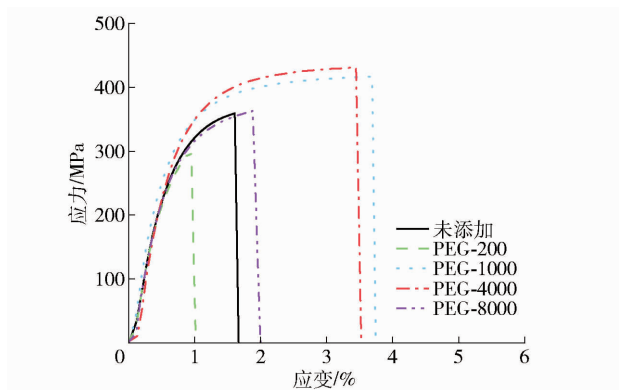


图6 添加不同分子量 PEG 电解液制备的铜箔应力-应变曲线对比图

Fig.6 Comparison of stress-strain curves of copper foil prepared by adding PEG electrolyte of different molecular weight

3 结论

本文采用不同分子量的 PEG 作为添加剂,在 Cl⁻ 存在的情况下,制备含有不同分子量 PEG 的电解铜箔,并系统性探究不同分子量 PEG 对 Cu 电沉积过程,以及电解铜箔表观形貌、质重和厚度、亮度和粗糙度、抗拉强度和延伸率的影响,得到以下主要结论。

1) 当 PEG 分子量为 200 时,其对 Cu 的电沉积过程起到促进作用,随着 PEG 分子量增加至 1 000、4 000 和 8 000 时,对 Cu 电沉积过程的作用表现为

抑制,且抑制程度 $\text{PEG}-4000 > \text{PEG}-1000 > \text{PEG}-8000$ 。

2) 添加不同分子量 PEG 对铜箔的质重、厚度和 M 面亮度影响不大;对铜箔的粗糙度和力学性能影响较大。当 PEG 分子量为 200 时,制备出的电解铜箔与未添加 PEG 相比,表面晶粒尺寸稍大,粗糙度升高,抗拉强度和延伸率有所降低;随着 PEG 分子量增加至 1 000 和 4 000,铜箔表面晶粒尺寸减小且变得平整均匀,粗糙度降低,抗拉强度和延伸率也有所提升,尤其是当 PEG 分子量为 4000 时制备出的电解铜箔的性能最优, M 面粗糙度由 3.79 降至 2.79,抗拉强度和延伸率分别提升了 43% 和 114%;但当 PEG 分子量增加至 8 000 时,相比于 PEG-4000 和 PEG-1000,上述性能又略有降低。

[参考文献]

- [1] 王帅. 我国电解铜箔技术现状与趋势前瞻[J]. 有色金属加工, 2023, 52(1): 9-11.
WANG Shuai. Present situation and prospect of electrolytic copper foil technology in China [J]. Nonferrous Metals Processing, 2023, 52(1): 9-11.
- [2] 何铁帅, 樊斌锋, 何晨曦. 6 μm 高抗拉强度锂电池铜箔的工艺研究[J]. 有色金属加工, 2019, 48(3): 33-36, 41.
HE Tieshuai, FAN Binfeng, HE Chenxi. Study on process of 6 μm copper foil for high tensile strength lithium battery [J]. Nonferrous Metals Processing, 2019, 48(3): 33-36, 41.
- [3] ZHANG J, CHEN H, FAN B, et al. Study on the relationship between crystal plane orientation and strength of electrolytic copper foil[J]. Surface engineering, 2009, 25(5): 389-392.
- [4] BALASUBRAMANIAN A, SRIKUMARA D S, RAJA G, et al. Effect of pulse parameter on pulsed electrodeposition of copper on stainless steel[J]. Surface engineering, 2009, 25(5): 389-392.
- [5] GU C, XU H, ZHANG T Y. Fabrication of high aspect ratio through-wafer copper interconnects by reverse pulse electroplating [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2019, 19(6): 065011.
- [6] 郭立功. 电解铜箔添加剂的研究现状和发展方向[J]. 中国金属通报, 2021(12): 7-9.
GUO Ligong. Research status and development direction of electrolytic copper foil additives[J]. China Metal Bulletin, 2021(12): 7-9.
- [7] 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]. 电镀与装饰, 2022, 44(12): 69-79.
CHENG Qing, LI Ning, PAN Qinmin, et al. Research progress and application status of electrolytic copper foil additives [J]. Plating and Finishing, 2022, 44(12): 69-79.
- [8] SCHMIDT R, KNAUP J M, VON HORSTEN H F. Computational investigation of the adsorption of polyalkylene glycols on copper surfaces for copper electrodeposition [J]. Advanced Theory and Simulations, 2020, 3(1): 1900160.
- [9] LIN C C, YEN C H, LIN S C, et al. Interactive effects of additives and electrolyte flow rate on the microstructure of electrodeposited copper foils [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2017, 164(13): D810.
- [10] 万永强. 电镀铜参数对铜箔性能与无铅焊点界面结构的影响 [D]. 南昌: 南昌大学, 2019.
WAN Yongqiang. The effect of electroplating parameters on copper foil and interface structure of lead-free solder joints [D]. Nanchang: Nanchang University, 2019.
- [11] MANU R, JAYAKRISHNAN S. Influence of additives and the effect of aging in modifying surface topography of electrodeposited copper [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2009, 156(7): D215.
- [12] 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.
ZHU Ruolin, SONG Yan, DAI Zeyu, et al. Influence of polyethylene glycol on microstructure and properties of lithium battery copper foil [J]. Copper Engineering, 2022(4): 9-11, 20.
- [13] LAI Z Q, WANG C, HUANG Y Z, et al. Temperature-dependent inhibition of PEG in acid copper plating: theoretical analysis and experiment evidence [J]. Materials Today Communications, 2020, 24: 100973.
- [14] 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.
SUN Yue, LIU Lingling, LI Xinquan, et al. Research progress in mechanisms and effects of various additives used for preparing electrolytic copper foils [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(11): 5861-5874.
- [15] KO S L, LIN J Y, WANG Y Y, et al. Effect of the molecular weight of polyethylene glycol as single additive in copper deposition for interconnect metallization [J]. Thin Solid Films, 2008, 516: 5046-5051.
- [16] 姚国欢. 添加剂对电解铜箔组织性能的影响及优化 [J]. 化工管理, 2020(33): 176-177.
YAO Guohuan. Effect and optimization of additives on microstructure and properties of electrolytic copper foil [J]. Chemical Enterprise Management, 2020(33): 176-177.
- [17] 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.
YANG Sen. Study on high performance ultra-thin electrolytic copper foil for lithium battery [D]. Changzhou: Changzhou University, 2022.

Effect of molecular weight of polyethylene glycol as additive on properties of electrolytic copper foil

FAN Binfeng, DONG Yujia, WANG Qingfu, WANG Kun, ZHU Shilin, CHENG Runrun

(Henan High Precision Copper Foil Industrial Technology Research Institute Co., Ltd., Lingbao 472500, China)

Abstract: Polyethylene glycol(PEG) is a commonly used wetting agent in the preparation of electrolytic copper foil, which can refine the grain, smooth the coating, and adjust the mechanical properties of the coating. There are many studies on the effect of PEG concentration on the properties of electrolytic copper foil in the existing literature, but there are few reports on the effect of PEG molecular weight on the properties of electrolytic copper foil. In this study, polyethylene glycol(PEG) with molecular weight of 200, 1 000, 4 000 and 8 000 is used as the additive of electrolytic copper foil. In the presence of Cl^- , electrolytic copper foil with PEG of different molecular weight is prepared by electroplating process. The effects of PEG molecular weight on copper electrodeposition behavior, surface appearance, mass weight and thickness, M-surface brightness and roughness, tensile strength and elongation were investigated. The results show that when the molecular weight of PEG is 200, the electrodeposition of copper is promoted, Compared with the electrolytic copper foil without PEG, the surface grain size is slightly larger, the roughness is increased, and the tensile strength and elongation are decreased. When the molecular weight of PEG is increased to 1 000, 4 000 and 8 000, the electrodeposition of copper is inhibited, and the inhibition effect is $4\ 000 > 1\ 000 > 8\ 000$. At this time, the surface grain size of the prepared copper foil decreases and becomes flat and uniform, the roughness decreases, and the tensile strength and elongation also increase. Especially when the PEG molecular weight is 4 000, the performance of the prepared electrolytic copper foil is the best, the M-surface roughness decreases from 3.79 to 2.79, and the tensile strength and elongation increase by 43% and 114%, respectively. PEG with different molecular weight has little effect on the mass weight, thickness and M-surface brightness of copper foil. The results of this study provide a reference for the selection of appropriate molecular weight PEG in electrolysis of copper foil.

Key words: electrolytic copper foil; electrodeposition; polyethylene glycol (PEG); molecular; additives; mechanical property; roughness