

引用格式：戎万，杨斌，冯庆，等. 纯钛表面状态对电解铜箔形核机制的影响[J]. 中国材料进展, 2024, 43(12): 1111-1117.

RONG W, YANG B, FENG Q, *et al.* The Influence of Surface State of Pure Ti on the Nucleation Mechanism of Electrolytic Copper Foil[J]. Materials China, 2024, 43(12): 1111-1117.

纯钛表面状态对电解铜箔形核机制的影响

戎万¹, 杨斌², 冯庆³, 王轶¹,
贾波³, 张乐³, 操齐高¹

(1. 西北有色金属研究院, 陕西 西安 710016)

(2. 河南科技大学材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023)

(3. 西安泰金新能科技股份有限公司, 陕西 西安 710021)

摘要: 针对钛阴极辊表面电沉积铜箔的高质量要求, 主要开展纯钛片晶粒度和表面状态对电解铜箔初始沉积层形核和生长影响规律的研究。形貌和成分分析结果表明, 较高的晶粒度更有利于铜核快速形成, 铜核优先在缺陷处形成, 并逐渐长大连接成片; 较大的粗糙度可使铜核快速长大, 而随着粗糙度的减小, 铜核会在更多的位置形成, 但长大后的尺寸减小。电化学分析结果表明, 适当粗糙度的钛片具有更高的耐腐蚀性和电荷转移能力。此外, COMSOL 建模结果证明钛片表面的尖端位置具有较高的电流密度与较大的铜箔沉积厚度, 电流密度和沉积厚度随着距离钛片表面的尖端位置越远而变得更小。通过研究铜箔初始沉积层的形核和生长机制, 可以为钛阴极辊的制备提供理论指导, 即增大钛阴极辊的晶粒度、适当减小表面粗糙度和避免尖端区域的形成对于制备厚度均匀、表面平整的电解铜箔至关重要。

关键词: 钛阴极辊; 电解铜箔; 晶粒度; 粗糙度; 初始沉积层

中图分类号: TQ153.1⁺4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2024)12-1111-07

The Influence of Surface State of Pure Ti on the Nucleation Mechanism of Electrolytic Copper Foil

RONG Wan¹, YANG Bin², FENG Qing³, WANG Yi¹,
JIA Bo³, ZHANG Le³, CAO Qigao¹

(1. Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, Xi'an 710016, China)

(2. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology,
Luoyang 471023, China)

(3. Xi'an Taijin Xinneng Technology Co., Ltd., Xi'an 710021, China)

Abstract: In response to the high-quality requirements for electrodepositing copper foil on the surface of titanium cathode roller, this article mainly conducts research on the influence of grain size and surface state of pure Ti on the nucleation and growth of the initial deposition layer of electrolytic copper foil. Characterization results of morphology and composition indicate that a higher grain size grade is more conducive to the rapid formation of copper nuclei, which preferentially form at the defect site and gradually grow and connect into pieces; a larger roughness can cause copper nuclei to grow rapidly, and as the roughness decreases, copper nuclei will form at more positions, but their size decreases as roughness grows. Electrochemical analysis results indicate that the Ti sheets with appropriate roughness have higher corrosion resistance and charge transfer ability. In addition, the results of COMSOL modeling demonstrate that the tip position on the surface of Ti sheets has a higher

current density and a larger copper foil deposition thickness, and the current density and deposition thickness become smaller as the distance from the tip position on the surface of Ti sheets increases. This article provides theoretical guidance for the preparation of titanium cathode roller by studying the nucleation and growth mechanism of the initial deposition layer of copper foil. Increasing the grain size grade of titanium cathode roller, appropriately reducing surface roughness, and avoiding the formation of tip region are

收稿日期: 2024-05-07 修回日期: 2024-07-03

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(2021YFB3400800);
陕西省重点研发计划资助项目(2023-YBGY-170)

第一作者: 戎万, 男, 1992年生, 工程师, 博士研究生

通讯作者: 操齐高, 男, 1982年生, 正高级工程师, 博士生导师,
Email: caoqigao@c-nin.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202405005

crucial for the preparation of electrolytic copper foils with uniform thickness and smooth surface.

Key words: Ti cathode roller; electrolytic copper foil; grain size grade; roughness; initial deposition layer

1 前言

随着电子信息、新能源等产业的飞速发展,对铜箔的需求量日益增加,尤其是对具有高延展、高抗拉、超薄、低轮廓的优质电解铜箔需求量更大^[1-5]。电解铜箔是阴极辊表面晶体结构的延续结晶,因此阴极辊组织结构及表面状态对铜箔的电沉积有着重要影响^[6,7]。通过控制阴极辊的状态,可以获得更加优质的电解铜箔。

钛阴极辊表面状态的不同会使得铜离子电沉积形核和生长行为发生变化,这会显著影响铜箔的晶粒度、表面形貌与粗糙度、剥离强度、抗拉强度和延伸率。通过控制钛材的表面状态,可以获得综合性能优异的铜箔。钛阴极辊表面状态的调控主要涉及晶粒度和表面粗糙度^[8-11]。晶粒度主要与钛阴极辊的加工过程有关,其中较大形变量可得到更多的孪晶组织和位错,并且减小晶粒度,而升高形变温度可降低孪晶和位错的增加速率以及增大晶粒度^[12]。此外,改变钛阴极辊表面粗糙度的处理方式主要为打磨和抛光,不同的表面处理方式可以得到不同的表面形貌和粗糙度,这些形态会复制在铜箔的光面,并且会使铜箔的结晶速率与晶体生长方向发生变化^[13,14]。因此,研究钛阴极辊材料的晶粒度和表面粗糙度对铜箔初始沉积层形核和生长行为的影响规律十分必要。

目前有大量科研人员致力于电解铜箔的研究,并取得了丰硕的成果。Song 等^[15]研究了钛板粗糙度与打磨方式对电解铜箔形貌、抗拉强度和延伸率的影响。结果表明,钛板整面由上到下顺直打磨及粗糙度控制在 2 μm 以下可获得平整、高强度、高延伸率的铜箔。Zhao 等^[16]采用电沉积法在纯钛表面得到具有等轴晶粒的铜箔,通过对比分析纯钛与最终铜箔光面的表面形貌发现,铜箔光面是钛阴极形貌的外延,并认为铜晶粒首先在位错较多的边缘位置形核,然后绕位错线生长连片,最终形成铜箔。Liu 等^[17]通过跟踪钛阴极辊抛磨参数和分析所得铜箔的性能,探究了在线抛磨工艺对铜箔粗糙度、抗拉强度、延伸率等的影响,发现一定程度地降低粗糙度有助于获得高质量电解铜箔。然而,这些研究主要基于铜箔的最终状态,鲜有研究是关于铜箔在不同状态钛材上的成核及长大过程。

为了研究钛阴极辊晶粒度和表面状态对铜箔初沉积过程的影响,本工作以 8 级和 10 级晶粒度的 2 种钛片作为电沉积铜箔的基材,并通过不同打磨方式获得不同粗糙度的表面。采用恒电流密度法电沉积铜箔,

研究电沉积制备铜箔过程中钛片晶粒度和表面状态对铜箔初始沉积层的微观形貌、成分和尺寸等的影响,揭示铜核在不同晶粒度和表面状态的钛片上的形成机理以及长大机制,进而为电解铜箔的高质量制备提供理论指导。

2 实验

2.1 实验材料

纯钛片(取自西安泰金工业电化学技术有限公司制备的 2 种钛阴极辊,分别具有 8 级和 10 级晶粒度)、商用酸性铜镀液(购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司)、铜片电极、水砂纸(400#、800#、1200#、2000#、3000#、4000#和 5000#)等。

2.2 实验设备

采用上海辰华 CHI760E 型电化学工作站进行铜箔初始沉积层的制备,并利用上海力辰科技 DF-101S 型水浴锅控制铜镀液的温度。采用奥林巴斯 PMG3 型光学显微镜对钛材的晶粒度进行表征。采用日立 SU6600 型场发射扫描电子显微镜(scanning electron microscope, SEM)对电解铜箔初始沉积层的形貌进行表征,并采用配套的能谱仪(energy dispersive spectroscopy, EDS)对其成分进行分析。

2.3 实验方法

采用不同粒度的水砂纸分别打磨具有 8 级和 10 级晶粒度的纯钛片,并将它作为阴极,以纯铜片为阳极,在 50 $^{\circ}\text{C}$ 的酸性铜电镀液中以 $(10 \pm 0.1) \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 的电流密度电沉积铜,电沉积时间为 0.001 ~ 60 s。开路电位(open circuit potential, OCP)曲线的测量以填充饱和 KCl 溶液的 Ag/AgCl 电极为参比电极。铜箔电沉积装置如图 1 所示。采用软件 COMSOL 进行建模,分析铜箔电沉积过程。

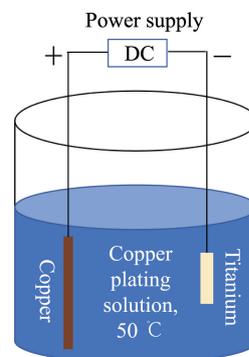


图 1 铜箔电沉积装置结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of copper foil electrodeposition device

3 结果及讨论

3.1 钛片晶粒度对铜核形成的影响

图 2a 和 2b 分别为 8 级和 10 级晶粒度纯钛的金相照片。由图可知，8 级晶粒度纯钛的晶粒尺寸为 $10\sim 30\ \mu\text{m}$ ，而 10 级晶粒度纯钛的晶粒尺寸为 $5\sim 10\ \mu\text{m}$ 。

为了研究晶粒度对铜箔初始沉积层的影响规律，将 8 级和 10 级晶粒度钛片均用砂纸打磨至 3000#，然后在酸性铜电镀液中电沉积 0.001 s。图 3a 和 3b 分别为 8 级

和 10 级晶粒度钛片上电沉积 0.001 s 所得到的铜核的微观形貌照片。可以发现，铜核均在划痕的尖端位置形成，且由更小的铜纳米颗粒组成。在同样电沉积 0.001 s 的时间内，10 级晶粒度钛片表面比 8 级晶粒度钛片表面有更多的铜核。这可能是由于较小晶粒尺寸可以提供更多的晶界等微观缺陷，而晶界可以作为铜核初始沉积的位置，最后快速聚集长大为较大的铜核。图 3c 和 3d 所示的 SEM 照片和 EDS 结果更好地证明了 10 级晶粒度钛片表面的纳米颗粒聚集体为纯净的铜单质。

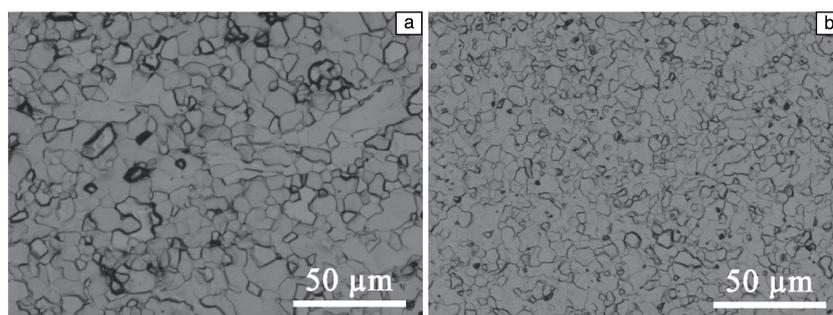


图 2 8 级 (a) 和 10 级 (b) 晶粒度纯钛的金相照片

Fig. 2 Metallographic images of grade 8 (a) and grade 10 (b) grain size Ti materials

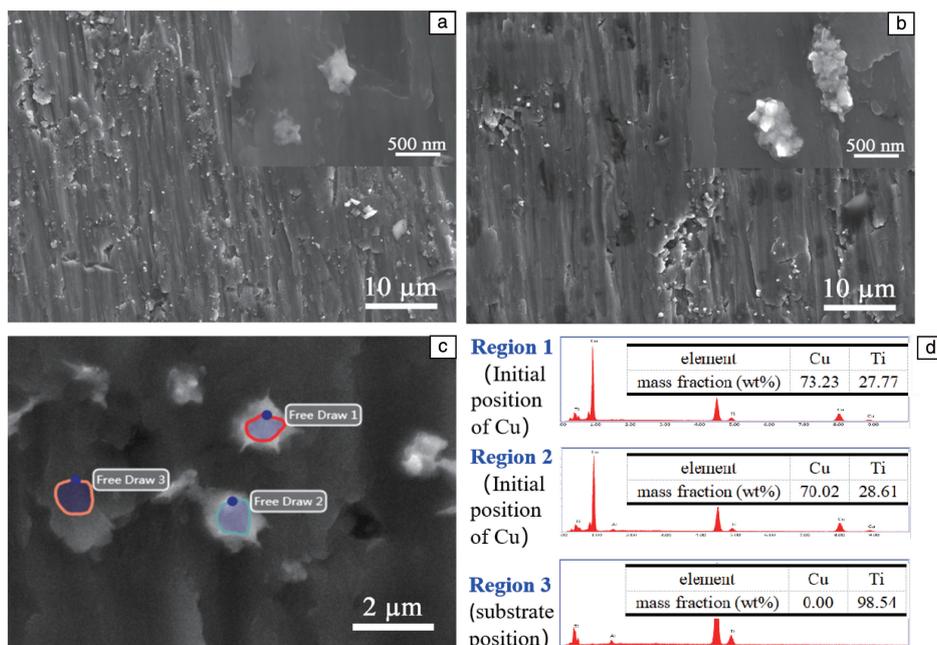


图 3 钛片 (8 级晶粒度) 表面电沉积 Cu 0.001 s 时的 SEM 照片 (a)；钛片 (10 级晶粒度) 表面电沉积 Cu 0.001 s 时的 SEM 照片 (b, c) 和 EDS 图谱 (d)

Fig. 3 SEM image of Ti sheet surface (grade 8 grain sizes) electrodeposited Cu for 0.001 s (a)；SEM images (b, c) and EDS spectra (d) of Ti sheet surface (grade 10 grain sizes) electrodeposited Cu for 0.001 s

3.2 铜箔形核过程

图 4a 为 10 级晶粒度纯钛片经 3000# 水砂纸打磨后的表面微观形貌，可以看到划痕方向一致，划痕分布均匀。图 4b~4i 为电沉积 0.001~60 s 所得铜核的微观形貌。当

电沉积 0.001 s 之后，可以明显看到在划痕位置处形成的铜核，且高倍形貌照片表明铜核由更小的铜颗粒组成。随着电沉积时间的延长，铜核逐渐长大直至连接成片，最终形成了如图 4i 所示的接近致密的铜箔。这表明，在

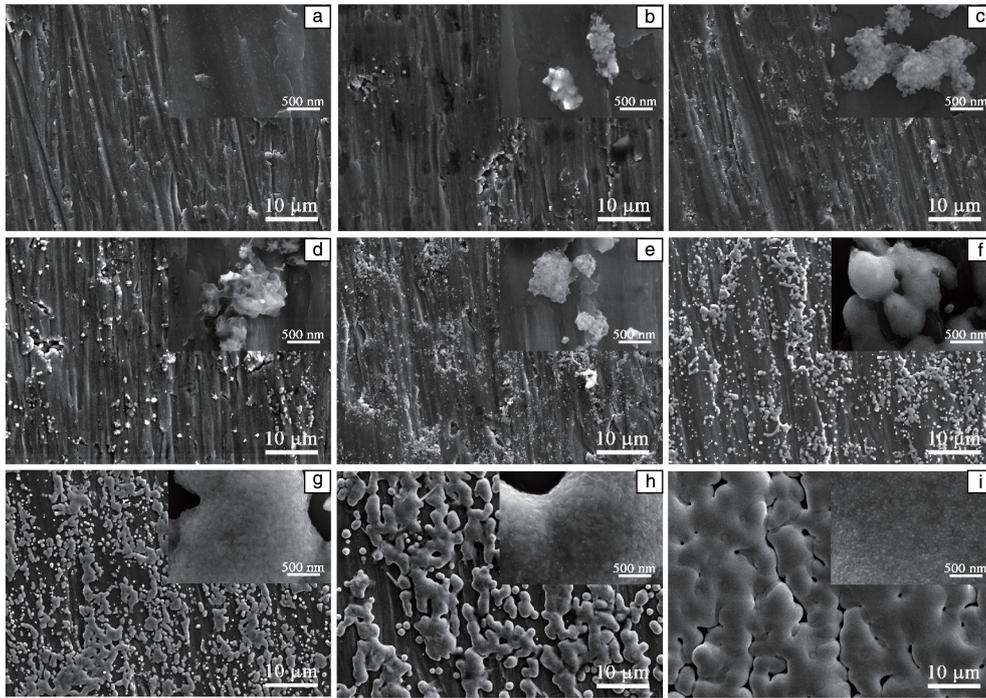


图 4 钛片(10 级晶粒度)表面电沉积不同时间所得铜核的微观形貌: (a)0 s, (b)0.001 s, (c)0.005 s, (d)0.02 s, (e)0.1 s, (f)0.5 s, (g)2 s, (h)10 s, (i)60 s

Fig. 4 Microscopic morphology of copper nuclei obtained by electrodeposition on the surface of Ti sheet (grade 10 grain sizes) for different time: (a) 0 s, (b) 0.001 s, (c) 0.005 s, (d) 0.02 s, (e) 0.1 s, (f) 0.5 s, (g) 2 s, (h) 10 s, (i) 60 s

电沉积制备铜箔的过程中,初始沉积的铜核不是在钛片表面均匀形成,而是首先在划痕、凹坑等缺陷位置形成,并随着电沉积时间的延长在钛片表面逐渐长大,直至连接成片。因此,为了获得厚度均匀且致密的铜箔,有必要适当减小钛阴极辊的表面粗糙度,为铜核的均匀形成和长大提供条件。

3.3 表面粗糙度对铜箔形核的影响

为了进一步研究表面粗糙度对铜箔初始沉积层的影响规律,分别采用 400#、800#、1200#、2000#、3000#、5000#水砂纸打磨 10 级晶粒度的钛片,以获得不同表面粗糙度,并在这些钛片表面电沉积铜箔。表 1 为不同粒度水砂纸打磨所得钛片的表面粗糙度,可以看出,随着砂纸型号增大(即粒度减小),钛片的表面粗糙度呈现整体减小的趋势。图 5 所示为不同粗糙度的 10 级晶粒度钛片表面电沉积 0.001 s 所得铜核的微观形貌。由图 5a 可以看出,较高粗糙度钛片表面形成的铜核尺寸较大。随

着砂纸型号增大(粗糙度减小),铜核的尺寸逐渐降低,如图 5b~5e 所示。然而,当采用 5000#水砂纸打磨的钛片时,铜核的尺寸又有一定程度的增大(图 5f)。综上所述可知,粗糙的表面具有更多的缺陷(划痕尖端、凹坑等),有利于铜核的快速形成和长大。

当采用 3000#和更细水砂纸打磨钛片后,钛片表面同样有利于铜核形成的表面晶界作用逐渐展现出来。此外,分析了不同粗糙度钛片在酸性铜镀液中的 OCP 曲线和沉积铜时的电流密度-时间($J-t$)曲线,如图 6 所示。由图 6a 可以看出,当打磨所用的砂纸达 3000#时,钛片在铜电镀液中的开路电位显著增加到 0.2 V 附近,但随着砂纸型号继续增大(砂纸粒度变得更细),其开路电位的变化不再显著。开路电位反映了不带负载时工作电极(钛片阴极)和参比电极之间的电位差,较大的差值(正值)表明材料在介质中具有更好的耐蚀性。因此,打磨到 3000#或 5000#的钛片有利于获得更耐腐蚀的表面,从而

表 1 不同粒度水砂纸打磨所得钛片的粗糙度

Table 1 Roughness of Ti sheets polished with water sandpaper of different particle sizes

Roughness	400#	800#	1200#	2000#	3000#	5000#
$Ra/\mu\text{m}$	0.2610	0.2800	0.2111	0.2113	0.1079	0.1131
$Rz/\mu\text{m}$	1.3508	1.3330	1.0829	1.1303	0.5914	0.6543

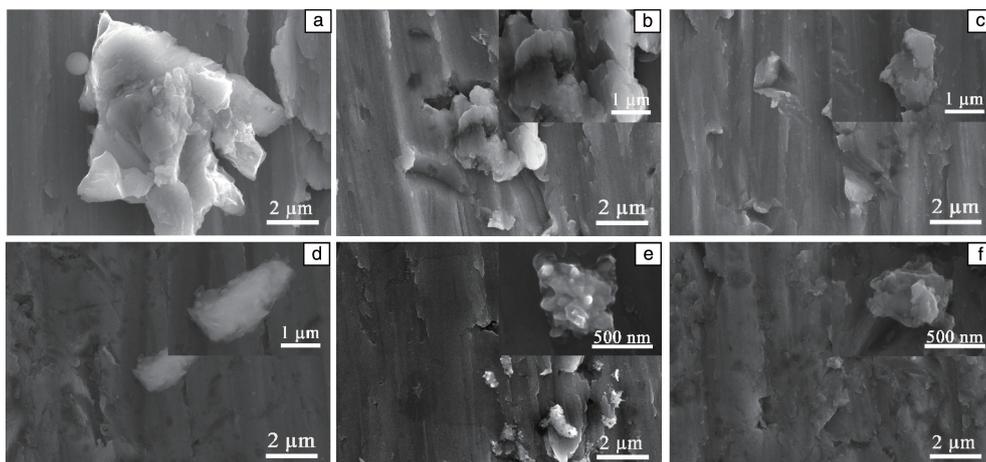


图 5 不同粒度水砂纸打磨的钛片(10 级晶粒度)表面电沉积 0.001 s 所得铜核的微观形貌: (a)400#, (b)800#, (c)1200#, (d)2000#, (e)3000#, (f)5000#

Fig. 5 Microscopic morphology of copper nuclei obtained by electrodeposition for 0.001 s on the surface of Ti sheets (grade 10 grain sizes) polished with water sandpaper of different particle sizes: (a) 400#, (b) 800#, (c) 1200#, (d) 2000#, (e) 3000#, (f) 5000#

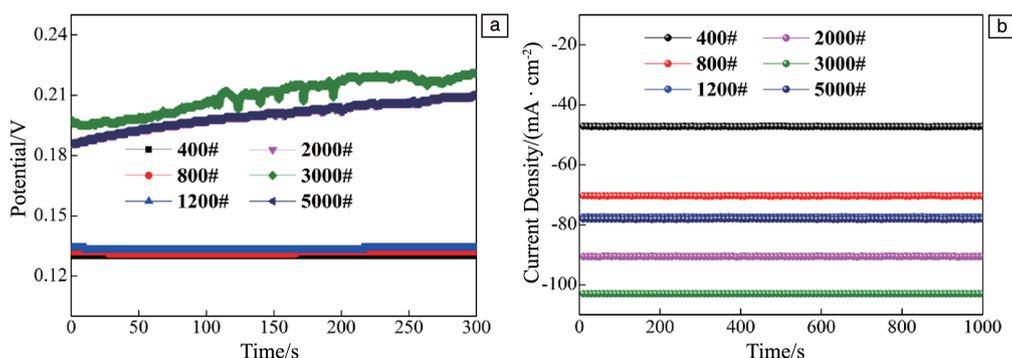


图 6 不同粗糙度钛片(10 级晶粒度)在铜电镀液中的电化学特性: (a)300 s 内的 OCP 曲线, (b)0.001 s 内的 $J-t$ 曲线

Fig. 6 Electrochemical characteristics of Ti sheets (10 grade grain size) with different roughness levels in copper electroplating solution: (a) OCP curves within 300 s, (b) $J-t$ curves within 0.001 s

促使铜箔初始沉积层稳定形成。 $J-t$ 曲线的测试在 -0.5 V 的电位下进行, 该曲线可用来反映沉积过程中样品表面电荷转移的速率, 而转移的电荷可用于铜箔沉积层的形成。由图 6b 可以看出, 随着砂纸型号的增加, 电流密度先增大后减小, 在 3000# 砂纸打磨的钛片表面上可获得最大电流密度。因此 3000# 砂纸打磨的钛片更有利于电荷的转移, 从而加快铜箔初始沉积层的生长。综合 OCP 和 $J-t$ 结果可知, 3000# 砂纸打磨后的钛片表面具有更高的耐蚀性和电荷传递速率, 表明该粗糙度的钛阴极辊表面可能更有利于铜箔初始沉积层的形核和长大。

3.4 铜箔电沉积过程模拟

采用软件 COMSOL 进行建模, 以锯齿状表面(大粗糙度)和平滑表面(小粗糙度)模拟不同粗糙度的钛片表面, 如图 7a 所示。图 7b 为在给定 $10 \text{ A} \cdot \text{dm}^{-2}$ 的阴极整体电流密度下, 模型表面不同位置的电流密度。可以看

出, 尖端位置的 B 处具有最高的电流密度, 而远离尖端的位置(B→C→D)的电流密度逐渐降低。与低粗糙度表面(C→D)相比, 高粗糙度表面(B→C)具有更高的电流密度, 即在位置 C 处发生了电流密度的大幅度降低。图 7c 和 7d 所示为电解质的电位图和电流密度图, 可以看到在电极附近的电解质电位基本相同, 而电解质电流密度与电极的电流密度变化相一致(尖端位置的电流密度更大)。这表明, 尽管电极表面的电流密度不同, 但电极及附近的电解质之间不会产生电位差, 从而抑制了铜离子在表面的运动, 可以保证铜离子只是在某个点附近得电子以形核和长大。因此, 为了获得厚度更均匀的铜箔, 控制电流密度的均匀分布至关重要, 即需要严格控制钛阴极辊表面粗糙度的均匀性。

图 8 为按照图 7a 模型电沉积不同时间所得铜箔厚度的变化趋势图。为了得到厚度变化的准静态数据, 模拟

过程中每 10 s 进行一次厚度计算，共计算 10 次。由图 8a 可以看出，随着沉积次数的增加，电极表面各个位置的厚度逐渐增加，而在尖端位置沉积的厚度更大。图 8b 和 8c 分别为第 10 次和第 1 次的放大图，可以看到尽管第 1 次沉积的厚度值极小，但沉积层厚度沿电极位置的变

化趋势与第 10 次完全一致。这表明，尖端位置较高的电流密度是持续在整个电沉积过程中，并且持续作用于铜核的形成和长大。对于阴极辊，这种尖端位置主要出现在焊缝和边缘位置。因此，采用特殊加工工艺以避免焊缝的形成对制备厚度均匀的电解铜箔十分重要。

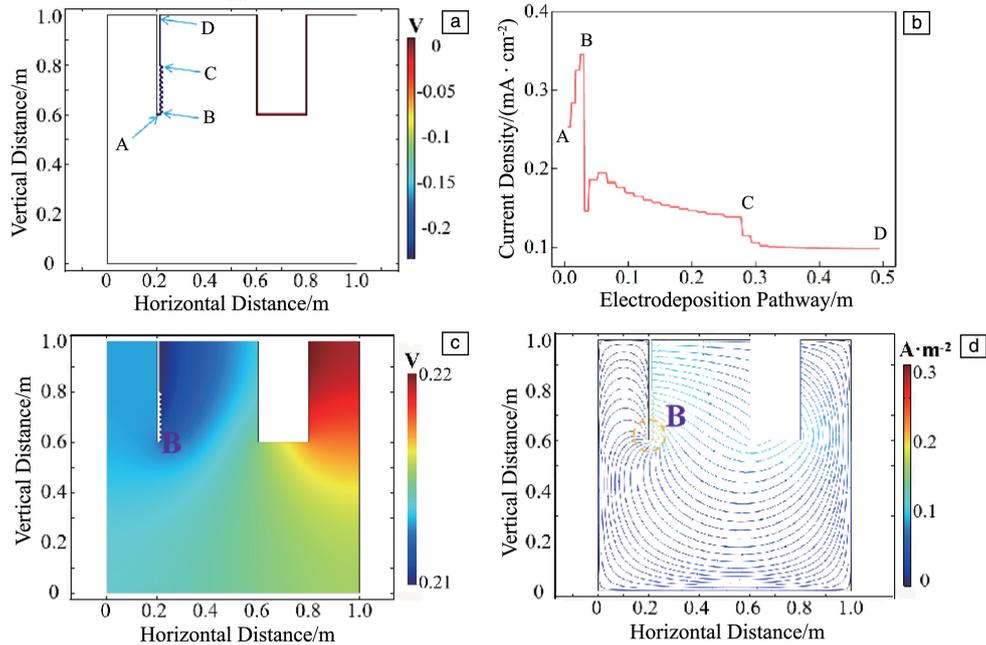


图 7 半光滑表面电沉积铜模拟结果：(a) 模型，(b) 电极电流密度分布图，(c) 电解质电位图，(d) 电解质电流密度分布矢量图
 Fig. 7 Simulation results of copper electrodeposition on a semi smooth surface; (a) model, (b) distribution map of electrode current density, (c) electrolyte potential diagram, (d) vector plot of electrolyte current density distribution

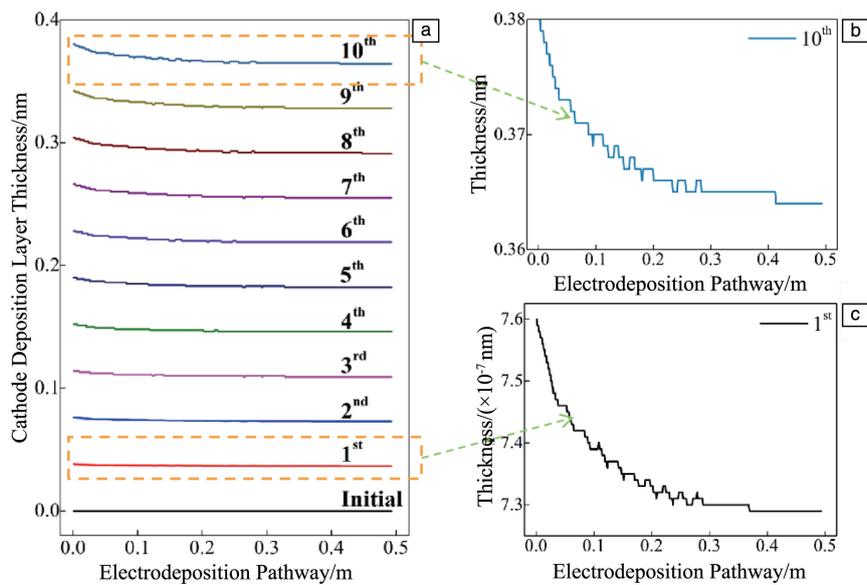


图 8 半光滑表面电沉积铜的厚度变化曲线：(a) 共 10 次，每次计时 10 s；(b) 第 10 次；(c) 第 1 次

Fig. 8 Thickness variation curves of copper electrodeposited on a semi smooth surface: (a) 10 times in total, with each time timed for 10 seconds; (b) the 10th time; (c) the 1st time

4 结 论

(1) 钛片表面较高的晶粒度更有利于铜核的快速形成, 铜核首先在缺陷处形成, 并逐渐长大连接成片, 最终形成铜箔。

(2) 较大的钛片表面粗糙度可使铜核快速长大, 而随着粗糙度的降低, 铜核会在更多的位置形成, 且尺寸更小。电化学结果表明, 3000#砂纸打磨的钛片表面具有更高的耐蚀性和电荷转移能力。

(3) 模拟结果表明, 钛片表面尖端位置较高的电流密度会导致铜箔的厚度较大, 电流密度和沉积厚度随着距离尖端位置越远而变得越小。

参考文献 References

- [1] LIU H L, WU K J, WU J. Printed Circuit Information[J], 2022, 6: 18-22.
- [2] SMIRNOV B N, KOZHANOV V N, CHUPRAKOV V N. Russian Journal of Applied Chemistry[J], 2001, 74(11): 1821-1828.
- [3] QIN L J, WANG Y, WEI J M, *et al.* China Nonferrous Metallurgy [J], 2023, 52(3): 73-80.
- [4] XIAN Z E, CHEN J, LIU J, *et al.* Journal of Power Sources[J], 2019, 438: 226973.
- [5] XIA T T, LIANG T X, XIAO Z E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds[J], 2020, 831: 154801.
- [6] 李春晨. 沉积铜箔用阴极辊钛环的焊接及加工工艺研究[D]. 兰州: 兰州理工大学, 2020.
LI C C. Study of Welding and Processing Process of Titanium Ring of Cathode Drum for Depositing Copper Foil[D]. Lanzhou: Lanzhou University of Technology, 2020.
- [7] DUTRA A J B, O'KEEFE T J. Journal of Applied Electrochemistry [J], 1999, 29: 1217-1227.
- [8] HE P Z, LIU H, ZHU P F, *et al.* Titanium Industry Progress[J], 2017, 34(3): 40-42.
- [9] SU J H, HAN Y W, REN F Z, *et al.* Journal of Functional Materials[J], 2014, 45(7): 7074-7078.
- [10] ZENG Y Q, HU Q, ZHANG L W, *et al.* World Nonferrous Metals [J], 2020, 18: 19-20.
- [11] 刘娜. 工业纯钛板材冷轧和退火过程中的微观组织及织构演变[D]. 重庆: 重庆大学, 2017.
LIU N. Microstructure and Texture Evolution During Cold Rolling and Annealing of Commercially Pure Titanium Sheet [D]. Chongqing: Chongqing University, 2017.
- [12] 胡兴. 高纯钛板中低应变量轧制及退火过程中的组织/织构演变规律研究[D]. 重庆: 重庆理工大学, 2022.
HU X. Microstructural and Textural Evolution of High-Purity Titanium Sheet During Rolling from Low-to-Medium Strain and Annealing[D]. Chongqing: Chongqing University of Technology, 2022.
- [13] HE X M, ZHANG H C, YANG Z L, *et al.* Heat Treatment of Metals[J], 2013, 38(4): 69-73.
- [14] GUAN X X, LU L, ZHONG Z H. Electroplating & Finishing[J], 2019, 38(9): 426-430.
- [15] SONG Y, LING Y. Electroplating & Finishing[J], 2021, 40(7): 555-559.
- [16] 赵玲艳. 电解铜箔工艺条件及其添加剂的实验研究[D]. 南昌: 江西理工大学, 2008.
ZHAO L Y. Experimental Study on Process Conditions and Additives of Electrolytic Copper Foil [D], Nanchang: Jiangxi University of Technology, 2008.
- [17] LIU P H, YIN P P, TANG H J, *et al.* Electroplating & Finishing [J], 2024, 43(1): 59-63.

(编辑 费蒙飞)