DOI：10.13700/j.bh.1001-5965.2004.10.022
2004年 10月 北京航空航天大学学报 October 2004
第30卷 第10期 Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics Vol.30 No.10

电解铜箔材料中晶面择优取向

张世超 蒋 涛 白致铭
(北京航空航天大学 材料科学与工程学院，北京 100083)

摘 要：采用含有硫脲、明胶添加剂的硫酸盐电沉积体系，利用X射线衍射仪(XRD)、万能试验机等手段研究了不同电沉积条件下制备的铜箔材料的择优取向特征及其对铜箔机械性能的影响.结果表明，较大电流密度下，以硫脲为添加剂生产的电解铜箔出现(220)面择优取向，织构程度受到铜箔厚度、电流密度影响，最大织构系数TC(220)达到93.2%.此外，铜箔发生择优取向与添加剂有关，相同条件下，以骨胶为添加剂生产的电解铜箔未出现明显的择优取向特征.同时，铜箔表面并没有出现择优晶向，保证了铜箔沿平面方向上抗拉强度及延伸率的稳定.

关 键 词：电沉积；织构；铜箔
中图分类号：TQ 153.1
文献标识码：A **文 章 编 号**：1001-5965(2004)10-1008-05

Preferred orientation of electrolytic copper foil

Zhang Shichao Jiang Tao Bai Zhiming
(School of Materials Science and Engineering, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100083, China)

Abstract: Preferred orientation of copper foil which was electrodeposited under different conditions in electrolyte solution containing thioureas, glue additives was studied by X-ray diffraction(XRD), all-purpose material testing machine. The results showed that the copper foil which was electrodeposited in electrolyte solution containing thioureas has the character of preferential orientation (220), the extent of the texture was influenced by the thickness and current density. the peak of TC(220) was 93.2%. The kind of additives has influence on the texture. The foil produced in electrolyte solution containing glue has no evidently character of preferential orientation. The tensile strength and elongation paralleling the surface of the foil are at the same level in different orientation.

Key words: electro-deposition; texture; copper foil

电解铜箔是电子和电气工业的重要原材料.可用于生产覆铜层压板，进而用于制造印刷线路板，经过特殊工艺和后续处理，还可以作为锂离子电池专用负极集流体材料.为了提高铜箔性能、降低成本，世界各国对这种基础材料的研究和开发十分活跃.作为印刷电路板(PCB)生产大国，我国已经具有了相当规模的电解铜箔生产能力.但绝大多数产品主要面向中低端市场，高端铜箔依赖进口.开展高强度、高附加值的超薄电解铜箔材料的研究对铜箔工业及未来电子产业的发展意义重大.

近些年来，微晶和纳米晶金属的制备与性能研究工作得到了学术界的广泛关注，纳米金属(如Cu)表现出了与传统粗晶材料不同的力学性能，例如高强度、低延伸率和低弹性模量等[1~8]，电沉积法具有独特的优势，如设备简单，可在常温常压下进行大面积材料制备等，因此为大规模发展高强度金属材料提供了可能.铜箔的电沉积过程中，由于各个晶面的生长速度不同，将会出现晶面的择优取向现象，即织构.织构将会一定程度上影响铜箔机械性能.织构的形成与电沉积参数有关.因此，织构研究对于高强超薄铜箔工艺的探索十分

收稿日期：2004-04-28
基金项目：国家863基金资助项目(2002AA302402)
作者简介：张世超(1963—)，男，河南灵宝人，教授，CSC@buaa.edu.cn.

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

重要.

本文采用硫脲、骨胶[9]作为添加剂,使用直流电沉积法在 $CuSO_4/H_2SO_4$ 电解液体系中制备微晶铜箔材料,重点研究添加剂及电沉积工艺参数对铜箔材料晶面择优取向的影响,并初步探讨织构对其机械性能的影响.

1 实　验

1.1 仪器设备

X 射线衍射仪(XRD)使用日本 MAC Science 的 21 kW 的 X 射线衍射仪,Cu $K\alpha$ 线;材料强度试验采用国产 KDX-1 型微机控制电子万能试验机,精度 0.5 级,量程 1 kN;德国 EPK MiniTest 2100 磁性测厚仪.

1.2 材料制备

采用直流电沉积技术制备电解铜箔材料. 电解液组成如表 1 所示,电催化性能良好的钛基尺寸稳定阳极(DSA)[10,11],工业纯钛 TA1 阴极. 电流密度范围 $4.0\times10^3\sim1.0\times10^4$ A/m^2,机械搅拌. 制备样品前,以 2000# 砂纸打磨阴极表面,然后用硫化氢、硝酸腐蚀液去除钛表面氧化膜. 实验中所使用的试剂均为分析纯.

表 1　电解液组成及电沉积条件

组　成	含　量
$CuSO_4\cdot5H_2O/(g\cdot l^{-1})$	300
$H_2SO_4/(g\cdot l^{-1})$	150
添加剂/(mg·l^{-1})	适量

注:温度为 50 ℃

1.3 电解铜箔织构的表征

电沉积层织构研究中,通常采用晶面织构系数 TC(hkl)(设为 k)表示(hkl)晶面择优取向的程度[12]:

$$k=\frac{I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}/I_{0(hkl)}}\times100\% \qquad (1)$$

式中,$I_{(hkl)}$ 和 $I_{0(hkl)}$ 分别为沉积试样和标准铜粉末(hkl)晶面的衍射强度;TC 值越大,表明该晶面择优取向程度越高.

2 结果与讨论

2.1 电解铜箔厚度与织构的关系

在表 1 所示的电解液体系中,使用 8.0×10^3 A/m^2 的电流密度,硫脲(6 mg/l)为添加剂,通过控制电沉积时间得到不同厚度的电解铜箔样品,XRD 结果如图 1 所示.

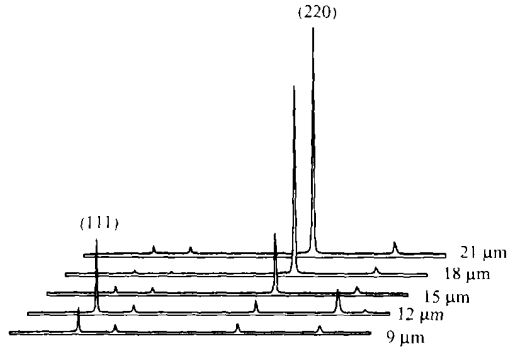


图 1　不同厚度铜箔的 X 射线衍射谱

结果表明,铜箔在小于 12 μm 的情况下,XRD 衍射图谱中的主峰为(111)面,并且(311)面呈现一定的择优取向. 随着厚度的增加,其(220)衍射峰强度不断提高,其他晶面衍射强度则逐渐降低,当铜箔厚度达到 21 μm 时,(220)晶面的织构系数 TC(220) 达到 92.7%,材料显示出极强的择优取向特征. 电解铜箔厚度与 TC(220)关系曲线如图 2 所示.

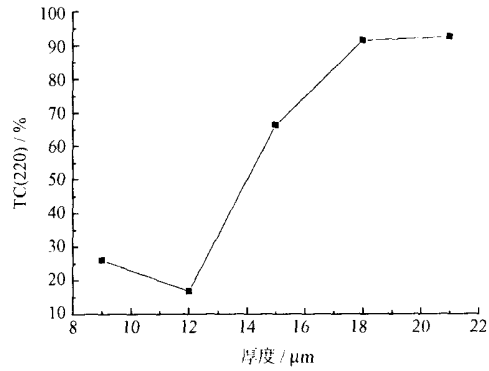


图 2　铜箔厚度与 TC(220)的关系曲线

根据电沉积层织构理论,铜箔在电沉积之初的结晶主要以外延生长为主,此后进入过渡生长期,电沉积条件对铜结晶的影响将随着铜箔厚度的增加而越来越明显. 当铜箔厚度超过 12 μm 时,由于不同晶面的电化学活性不同,导致晶面生长速度的差异,最终促成(220)晶面发生择优取向. 与此同时,其他晶面的衍射强度下降. 因此,电解铜箔织构的类型和程度将随着其厚度的不同而变化.

2.2 电流密度与织构的关系

除了材料厚度,电沉积层的织构也受到电流密度的影响. 在 4 个不同电流密度下,对 18 μm 铜箔材料样品进行XRD分析,结果如图3所示. 由

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

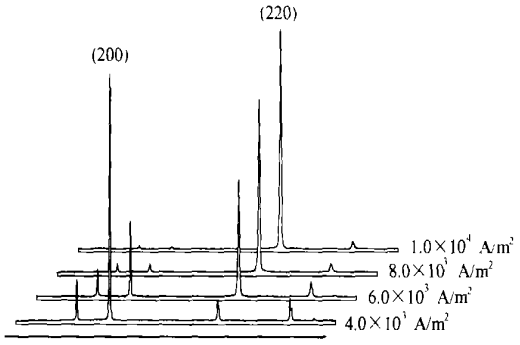


图3 不同电流密度下铜箔的X射线衍射谱

图可见，在 4.0×10^3 A/m^2 电流密度下，材料的择优取向为(200)晶面，随着电流密度的增大，(220)晶面的衍射峰强度逐渐增加，取代(200)面成为择优取向面. 不同电流密度下的织构情况和TC值如表2所示.

表2 不同电流密度下铜箔材料织构情况

织构情况	电流密度/(A·m^{-2})			
	4.0×10^3	6.0×10^3	8.0×10^3	1.0×10^4
择优取向	(200)	(220)	(220)	(220)
TC值/%	52.9	57.9	91.6	93.2

根据材料织构的二维晶核理论[13]，(hkl)型二维晶核的生长速度正比于 $\exp(-W_{(hkl)}/kT)$，其中，$W_{(hkl)}$ 是形成(hkl)型二维晶核所需的功. 显然，$W_{(hkl)}$ 越小，二维形核的生长速度越快. 而 $W_{(hkl)}$ 与电沉积过电位有下列关系：

$$W_{(hkl)}=\left(\frac{zF}{N}\right)\frac{B_{(hkl)}}{\eta-A_{(hkl)}} \tag{2}$$

电沉积体系中电流密度发生变化，过电位 η 也将随之改变，从而影响不同晶面的形核生长速度，产生不同的择优取向. 此外，电流密度越大，二维形核速度加快使得相同铜箔厚度下，TC值增大，择优取向程度加强.

2.3 添加剂与织构的关系

电沉积体系中添加剂的种类和用量也会影响材料织构. 在上述 $CuSO_4/H_2SO_4$ 电解液体系中，分别加入硫脲和骨胶添加剂，样品铜箔的XRD图谱如图4、图5所示. 图中 θ 为衍射角. 加入不同含量硫脲作为添加剂，并与不加添加剂体系下的电沉积样品作对比，其结果如表3所示. 样品制备所用的电流密度为 8.0×10^3 A/m^2，平均厚度18 μm.

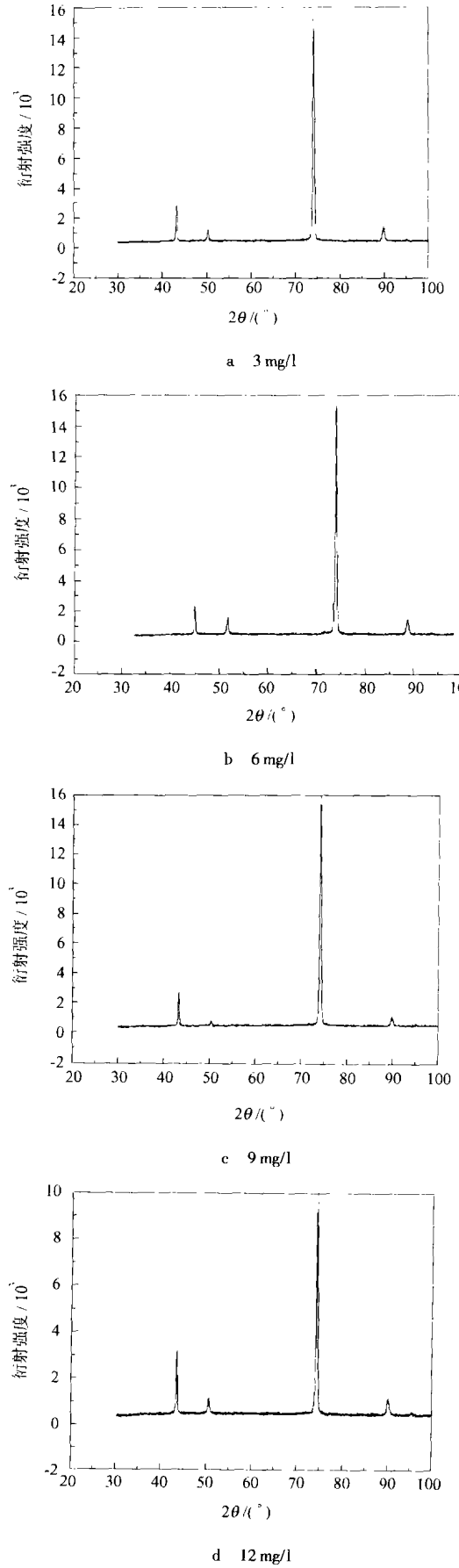
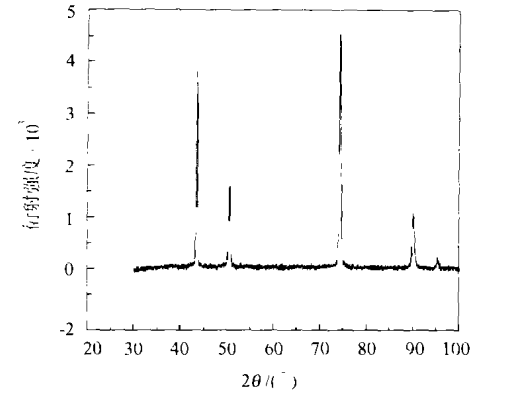
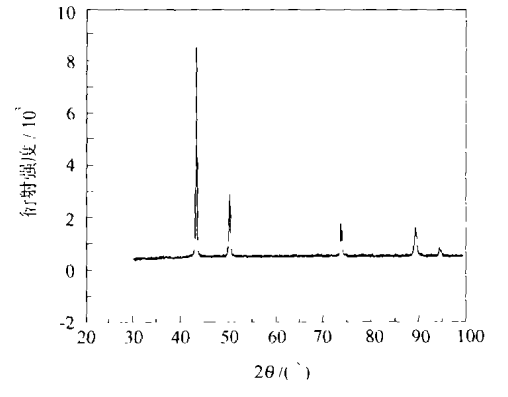


图4 不同硫脲浓度下铜箔的XRD衍射谱

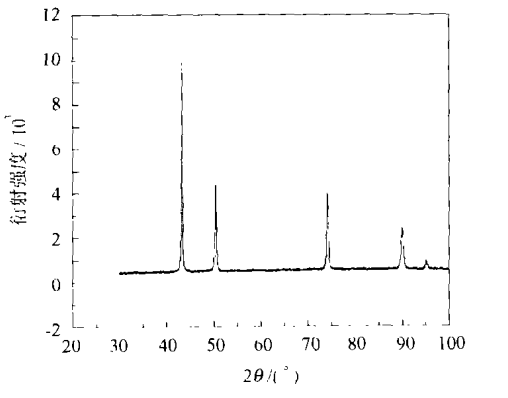
(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net



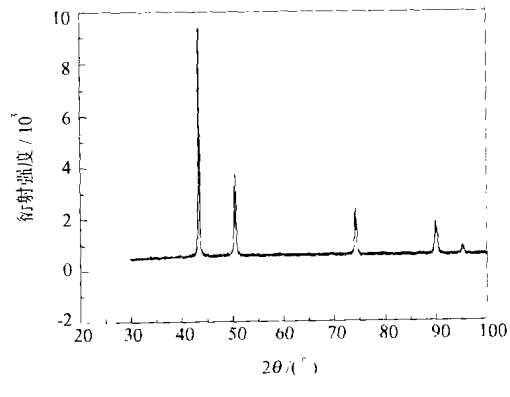
a　3 mg/l



b　6 mg/l



c　9 mg/l



d　12 mg/l

图 5　不同骨胶浓度下铜箔的 XRD 衍射谱

XRD 结果表明,首先,在其他电沉积条件都相同的情况下,添加剂不同造成了铜箔织构类型的不同,8.0×10^3 A/m^2 电流密度下,18 μm 铜箔在使用骨胶为添加剂时的择优取向为(111)面,而使用硫脲时的择优取向为(220)面.在没有添加剂的情况下,虽然材料(220)面表现出了择优取向特征,但是衍射第一强度峰仍然是(111)晶面,加入硫脲之后,TC(220)值随其浓度增大,当硫脲浓度为 6 mg/l 时,TC(220)值达到 91.6%,之后开始逐渐减小.

表 3　不同硫脲浓度下铜箔材料的 TC 值

硫脲浓度/(mg·l^{-1})	0	3	6	9	12
TC(220)/%	33.8	74.1	91.6	76.9	66.8

2.4　电解铜箔表面晶向分布的研究

平行于铜箔表面晶向的分布情况会影响铜箔表面不同方向的机械性能.如果铜箔表面存在择优晶向分布,那么将会使得铜箔沿表面不同方向上的抗拉强度产生各向异性,这将严重影响电解铜箔的实际使用.

选用前面制备的 1.0×10^4 A/m^2 电流密度下,TC(220)值为 93.2%的铜箔样品做 XRD 极赤面投影图分析,如图 6 所示.

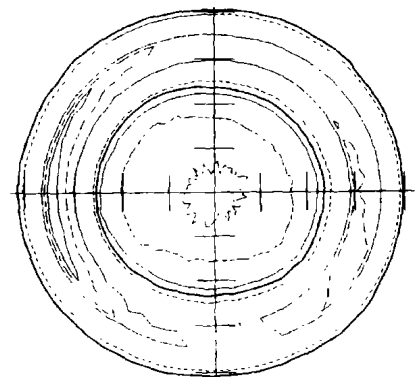


图 6　电解铜箔的{111}极图

极图分析结果表明,电解铜箔表面不存在明显的择优晶向分布,从铜箔 0°,45°,90° 三个不同角度对铜箔进行材料力学实验的结果来看,铜箔表面不同方向的抗拉强度与延伸率指标相近,没有发生各向异性的情况,铜箔 3 个方向上的力学试验数据如表 4 所示.

表 4　0°,45°,90°方向抗拉强度与延伸率

方向/(°)	抗拉强度/MPa	延伸率/%
0	642.37	6.32
45	644.53	6.33
90	637.16	66.12

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 结 论

1) 在以硫脲为添加剂的电沉积过程中,随着电解铜箔厚度的增加,材料出现(220)面择优取向,织构系数逐渐增大.

2) 添加剂为硫脲时,铜箔织构类型及程度随电流密度不同而改变.大电流密度有利于(220)织构的形成,在其他条件不变的情况下,电流密度越大,铜箔织构程度越强.

3) 铜箔的织构系数随硫脲添加剂浓度变化呈现先增大后减小的趋势.

4) 电解铜箔织构的类型与添加剂有关,当使用骨胶作为电沉积体系添加剂时,铜箔表面未出现明显的择优取向特征.

5) 铜箔表面无择优晶向产生,其各个方向的机械性能相当,不存在各向异性.

参考文献 (References)

[1] Lu L, Li S X, Lu K. An abnormal strain rate effect on tensile behavior in nanocrystalline copper [J]. Scripta Materialia, 2001, 45: 1163～1169

[2] Wang Y M, Wang K, Pan K, *et al*. Microsample tensile testing of nanocrystalline copper[J]. Scripta Materialia, 2003, 48: 1581～1586

[3] Ma E. Instabilities and ductility of nanocrystalline and ultrafine-frained metals [J]. Scripta Materialia, 2003, 49: 663～668

[4] Sanders P G, Youngdahl C J, Weertman J R. The strength of nanocrystalline metals with and without flaws [J]. Materials Science and Engineering, 1997, A234～236: 77～82

[5] Valiev R Z. Structure and mechanical properties of ultrafine-grained metals[J]. Materials and Engineering, 1997, A234-236: 59～66

[6] Song H W, Guo S R. A coherent polycrystal model for the inverse hall-petch relation in nanocrystalline metals[J]. Nanostructured Materials, 1999, 11(2): 203～210

[7] Kim H S, Estrin Y, Mark B, *et al*. Constitutive modeling of strength and plasticity of nanocrystalline metallic materials[J]. Materials Science and Engineering, 2001, A316: 195～199

[8] Wang Ning, Wang Zhirui, Aust K T, *et al*. Effect of grain size on mechanical properties of nanocrystalline materials [J]. Acta Metal Mater, 1995, 43(2): 519～528

[9] Clouser. Electrodeposited copper foil [P]. USP5, 454, 926, 1995

[10] Prengaman. Electrowinning anode [P]. USP6, 131, 798, 2000

[11] Trasatti S. Electrocatalysis: understanding the success of DSA[J]. Electrochimica Acta, 2000, (45): 2377～2385

[12] 辜 敏, 杨防祖, 黄 令, 等. 高择优取向 Cu 电沉积层的 XRD 研究[J]. 电化学, 2002, 8(3): 282～287
Gu Min, Yang Fangzu, Huang Ling, *et al*. XRD study on highly preferred orientation Cu electrodeposit [J]. Electrochemistry, 2002, 8(3): 282～287(in Chinese)

[13] 周绍民. 金属电沉积-原理与研究方法[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 1987
Zhou Shaomin. Electrodeposition of metal-principle and methods [M]. Shanghai: Shanghai Press of Science and Technology, 1987(in Chinese)

(C)1994-2022 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net