

# 低轮廓电解铜箔表面微细粗化工艺研究

凌羽<sup>1a,2</sup>, 卢伟伟<sup>1a,2</sup>, 宋克兴<sup>1b,2\*</sup>, 刘海涛<sup>1b,2</sup>, 武玉英<sup>3</sup>,  
杨祥魁<sup>4</sup>, 樊斌锋<sup>5</sup>, 王庆福<sup>5</sup>

(1.河南科技大学 a.化学化工学院 b.材料科学与工程学院, 河南 洛阳 471023; 2.河南省有色金属材料科学与加工技术重点实验室, 河南 洛阳 471023; 3.山东大学 材料科学与工程学院, 济南 250061; 4.山东金宝电子有限公司, 山东 招远 265400; 5.河南高精铜箔产业技术研究院有限公司, 河南 灵宝 472500)

**摘要:** **目的** 针对低轮廓电解铜箔剥离强度不足的问题, 进行铜箔表面微细粗化处理研究, 通过在铜箔表面生成可控形态的针状结构粗化层, 以期在不影响低轮廓铜箔表面整体轮廓的条件下, 提高铜箔的抗剥离性能。**方法** 采用电化学微细粗化法, 以 NaOH 和  $K_2S_2O_8$  的混合溶液为粗化电解液, 研究电流密度、NaOH 浓度及  $K_2S_2O_8$  浓度等主要工艺参数对铜箔表面针状结构形貌、粗糙度及铜箔剥离强度的影响。**结果** 经过微细粗化处理后, 低轮廓电解铜箔表面形成了针状多面体结构, 在粗化电流密度为  $1.5 A/dm^2$ 、粗化液中 NaOH 质量浓度为  $100 g/L$ 、 $K_2S_2O_8$  质量浓度为  $20 g/L$  的条件下, 粗化层形成的针状多面体结构致密且均匀, 铜箔的剥离强度提升至  $0.48 N/mm$ 。**结论** 通过电化学微细粗化法, 在低轮廓电解铜箔表面成功制备了针状结构的粗化层, 通过优化微细粗化工艺参数, 实现了铜箔表面针状结构粗化层的可控制备, 在保证铜箔低表面粗糙度的同时, 有效提高了铜箔的剥离强度。

**关键词:** 电解铜箔; 微细粗化处理; 针状多面体; 粗糙度; 剥离强度

**DOI:** 10.3969/j.issn.1674-6457.2024.07.015

**中图分类号:** TQ153.6 **文献标志码:** A **文章编号:** 1674-6457(2024)07-0173-09

## Surface Micro-coarsening Technology for Low-profile Electrolytic Copper Foil

LING Yu<sup>1a,2</sup>, LU Weiwei<sup>1a,2</sup>, SONG Kexing<sup>1b,2\*</sup>, LIU Haitao<sup>1b,2</sup>, WU Yuying<sup>3</sup>,  
YANG Xiangkui<sup>4</sup>, FAN Binpeng<sup>5</sup>, WANG Qingfu<sup>5</sup>

(1. a. College of Chemistry and Chemical Engineering, b. School of Materials Science and Engineering, Henan University of Science and Technology, Henan Luoyang 471023, China; 2. Henan Key Laboratory of Nonferrous Metal Materials Science and Processing Technology, Henan Luoyang 471023, China; 3. School of Materials Science and Engineering, Shandong University, Jinan 250061 China; 4. Shandong Jinbao Electronics Co., Ltd., Shandong Zhaoyuan 265400, China; 5. Henan High Precision Copper Foil Industry Technology Research Institute Co., Ltd., Henan Lingbao 472500, China)

收稿日期: 2024-05-20

Received: 2024-05-20

**基金项目:** 国家重点研发计划 (2021YFB3400800); 河南省科技研发计划联合基金重点项目 (225200810026); 河南省重点研发专项 (231111241000); 河南省中原学者工作站资助项目 (224400510025)

**Fund:** National Key Research and Development Project (2021YFB3400800); Joint Fund of Henan Province Science and Technology R&D Program (225200810026); Henan Key Research and Development Project (231111241000); Zhongyuan Scholar Workstation Funded Project (224400510025)

**引文格式:** 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(7): 173-181.

LING Yu, LU Weiwei, SONG Kexing, et al. Surface Micro-coarsening Technology for Low-profile Electrolytic Copper Foil[J]. Journal of Netshape Forming Engineering, 2024, 16(7): 173-181.

\*通信作者 (Corresponding author)

**ABSTRACT:** To solve the problem of insufficient stripping strength of low-profile electrolytic copper foil, the work aims to carry out micro-coarsening treatment of copper foil surface to improve the stripping resistance of copper foil without affecting the overall profile of the low-profile copper foil surface by generating a controllable needle coarsening layer on the surface of copper foil. With the mixed solution of NaOH and  $K_2S_2O_8$  as the coarsening electrolyte, the effects of main process parameters such as current density, NaOH concentration and  $K_2S_2O_8$  concentration on the morphology of needle structure, roughness and stripping strength of copper foil were studied by electrochemical micro-coarsening method. After micro-coarsening treatment, needle-like polyhedron was formed on the surface of low-profile electrolytic copper foil. Under the conditions of coarsening current density of  $1.5 \text{ A/dm}^2$ , NaOH concentration of  $100 \text{ g/L}$  and  $K_2S_2O_8$  concentration of  $20 \text{ g/L}$  in coarsening liquid, the needle-like polyhedral structure formed in the roughened layer was dense and homogeneous, and the stripping strength of copper foil increased to  $0.48 \text{ N/mm}$ . By exploring the effect of micro-coarsening process parameters on the surface morphology and stripping strength of copper foil, the optimum micro-coarsening process parameters are determined, and the controlled preparation of the coarsening layer of needle structure on the surface of copper foil is realized. The stripping strength of copper foil is effectively improved and the low surface roughness is guaranteed at the same time.

**KEY WORDS:** electrolytic copper foil; micro-coarsening treatment; needle-like polyhedron; roughness; stripping strength

电解铜箔作为电子产品信号传输的“神经网络”，是封装基板、印制电路板（PCB）、锂电池集流体等产品的关键基础材料，在芯片封装、覆铜箔层压板（CCL）及 PCB 等领域扮演着关键角色<sup>[1-2]</sup>。随着 5G 通信技术、物联网和互联网技术的飞速发展，电子产品正逐渐实现小型化、轻薄化、智能化及多功能化，这对电解铜箔的综合性能提出了更加严苛的要求<sup>[3-4]</sup>。特别是在高频高速 PCB 制造及芯片封装应用中，铜箔不仅需要具备低表面粗糙度以确保信号传输的高效性，还需要具有高剥离强度以保障信号传输的可靠性<sup>[5-8]</sup>。然而，实现这两者的协同提升是一项极具挑战性的任务。一方面，较低的表面粗糙度有助于减少信号传输过程中的损耗和失真，提升高频高速电路中信号传输的完整性。另一方面，过低的表面粗糙度会导致铜箔与树脂基板之间的接触面积减小，从而降低二者之间的结合力，对信号传输的可靠性造成潜在威胁。

目前，提高铜箔剥离强度的方法主要为对铜箔表面的粗化处理，即在铜箔表面沉积一层瘤化层，并借助不同种类的添加剂对瘤化层结构进行优化，增大铜箔的比表面积，增强铜箔与树脂之间的结合力，进而提高铜箔的剥离强度<sup>[9-16]</sup>。虽然这种方法能够有效提高铜箔的剥离强度，但它往往以牺牲铜箔的低表面粗糙度为代价，无法满足高频高速信号传输的需求。因此，开发一种新型的铜箔表面微细粗化技术，在保证铜箔低表面粗糙度的同时，进一步提高铜箔的剥离强度显得尤为迫切。目前，在铜箔表面生成微细结构的主要方法包括湿化学法、水热法、热溶剂法和电沉积法<sup>[17-20]</sup>。本文基于低轮廓铜箔对剥离强度更高的要求，采用电化学微细粗化法<sup>[21-27]</sup>，通过研究微细粗化工艺参数对铜箔表面形貌及剥离强度的影响，以期在不影响铜箔表面整体轮廓的前提下，形成可控形态的针状结构粗化层，从而增大铜箔的比表面积，增强铜

箔与树脂板之间的结合力和锚定力，实现铜箔低表面粗糙度和高剥离强度的协同调控。

## 1 实验

### 1.1 试样的制备

预处理。使用体积分数为 10% 的稀硫酸对极低轮廓铜箔进行清洗以除去其表面氧化层，再分别用去离子水和无水乙醇多次交替清洗，以除去铜箔表面残留的酸和杂质，确保表面清洁。最后，用冷风吹干备用。

电化学微细粗化。将事先配置的质量浓度为  $100 \text{ g/L}$  的 NaOH 和质量浓度为  $10 \text{ g/L}$  的  $K_2S_2O_8$  的混合溶液倒入  $1.5 \text{ L}$  的哈林槽中作为粗化电解液，以预处理后的极低轮廓铜箔作为阳极，纯钛片作为阴极，并固定阳极和阴极之间的距离为  $30 \text{ mm}$ ，在电流密度为  $2.0 \text{ A/dm}^2$  条件下对铜箔表面进行粗化。在微粗化过程中，利用小型气泵向哈林槽的气孔内通气，确保电解液得到良好的扩散，以提高电解效率和粗化层的均匀性。电化学粗化完成后，断开电源，将铜箔从粗化电解液中取出，用去离子水将铜箔表面残留的电解液清洗干净后用冷风吹干，得到微细粗化处理后的电解铜箔试样。

### 1.2 测试表征方法

#### 1.2.1 铜箔表面粗化层的形貌表征

在进行表面形貌表征和分析前，为了去除铜箔表面的氧化层与黏附杂质，需依次使用体积分数为 10% 的稀硫酸和无水乙醇溶液对试样进行清洗，然后使用冷风吹干。在日立 Flex SEM 1000 扫描电子显微镜上进行铜箔样品表面形貌的 SEM 分析；分别采用德国 Bruker 公司的 ContourGT-K 3D 光学轮廓仪（测试范围为  $230 \mu\text{m} \times 170 \mu\text{m}$ ）和德国 Bruker 公司的 Dension

Icon 型原子力显微镜 (测试范围为  $10\ \mu\text{m} \times 10\ \mu\text{m}$ ) 进行铜箔表面的三维形貌特征表征。

### 1.2.2 铜箔表面粗糙度测试

采用北京吉泰科仪检测设备有限公司的 JD-520 表面粗糙度仪测量铜箔样品的表面粗糙度  $R_z$ 。在测试过程中, 为了减小铜箔褶皱和卷曲对测量结果的影响, 不将铜箔从钛阴极片表面剥离下来, 而是连同钛片一起置于专用操作台上。选择在待测试样的不同位置进行 3 次测量, 并取其平均值作为每个测试样的最终粗糙度结果。

### 1.2.3 剥离强度测试

采用层压机将微细粗化处理后的铜箔试样与 FR-4 半固化片进行压合, 压合完成后, 取出压合试样, 待试样冷却至室温后, 用裁样刀裁出宽度为 3.0 mm 的试条, 使用剥离强度试验机进行剥离强度测试。测试条件如下: 剥离速度为 50.8 mm/min, 测试角度为  $90^\circ \pm 5^\circ$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 微粗化层的表征和微粗化对铜箔剥离强度的影响

该微细粗化方法以含有 NaOH 和  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  的混合

溶液为粗化电解液, 在直流电的作用下, 对所制备的低轮廓铜箔进行微细粗化处理。不同反应时间下经电化学微细粗化处理后铜箔表面的照片及 SEM 图如图 1 所示。由样品的表面照片可以看出, 处理后的铜箔表面颜色均匀一致, 没有出现因粗化处理不完全而产生的瑕点。从 SEM 图可以观察到, 铜箔表面生成了细长的具有多面结构的针状粗化层。这些针状多面体随着粗化时间的延长而逐渐生长, 并且在铜箔表面分布得越来越密集。

对未经微细粗化及微细粗化处理 10 s 后的铜箔表面进行 AFM 表征, 结果如图 2 所示。从图 2a 可以发现, 未经微细粗化的铜箔表面非常平整, 视场内几乎没有明显的凸起和凹陷, 呈现出低轮廓电解铜箔所具有的形貌。如图 2b 所示, 在微细粗化处理 10 s 后的铜箔表面可以观察到明显的针状凸起结构, 这些凸起结构紧密排列在铜箔表面, 形成了独特的针状多面体形貌。这一观察结果与上述 SEM 结果一致, 进一步说明了该电化学微粗化方法的良好粗化效果。

微细粗化前后铜箔表面的 3D 轮廓形貌及截面轮廓曲线如图 3 所示。可以发现, 微细粗化前后铜箔的 3D 轮廓形貌在整体上并未发生明显的变化, 依然呈现出低轮廓铜箔所具有的平滑凹凸轮廓。这是因为粗化所形成的针状多面体尺寸相对较小, 因此并不会明

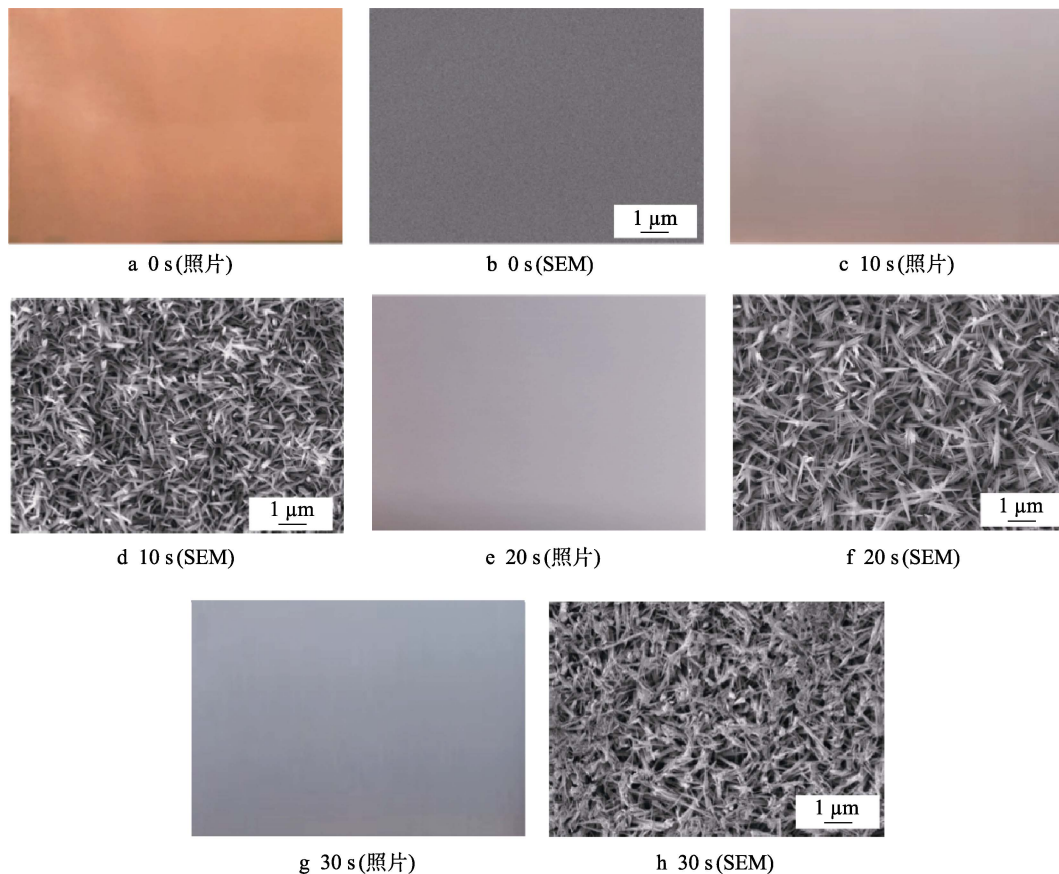


图 1 不同电化学微粗化时间下铜箔样品的表面照片和 SEM 图

Fig.1 Surface photos and SEM images of copper foil samples for different electrochemical micro-roughening time: a) 0 s (photo); b) 0 s (SEM); c) 10 s (photo); d) 10 s (SEM); e) 20 s (photo); f) 20 s (SEM); g) 30 s (photo); h) 30 s (SEM)

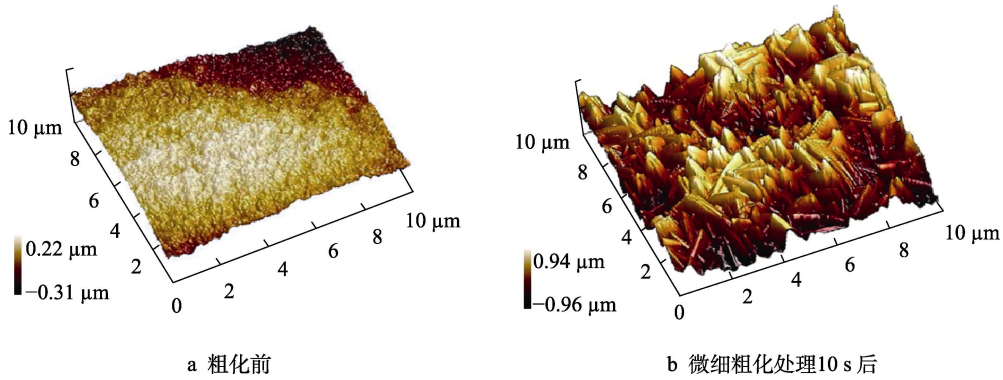


图2 微细粗化前后铜箔表面的 AFM 图

Fig.2 AFM images of copper foil surface: a) before micro-coarsening; b) after micro-coarsening for 10 s

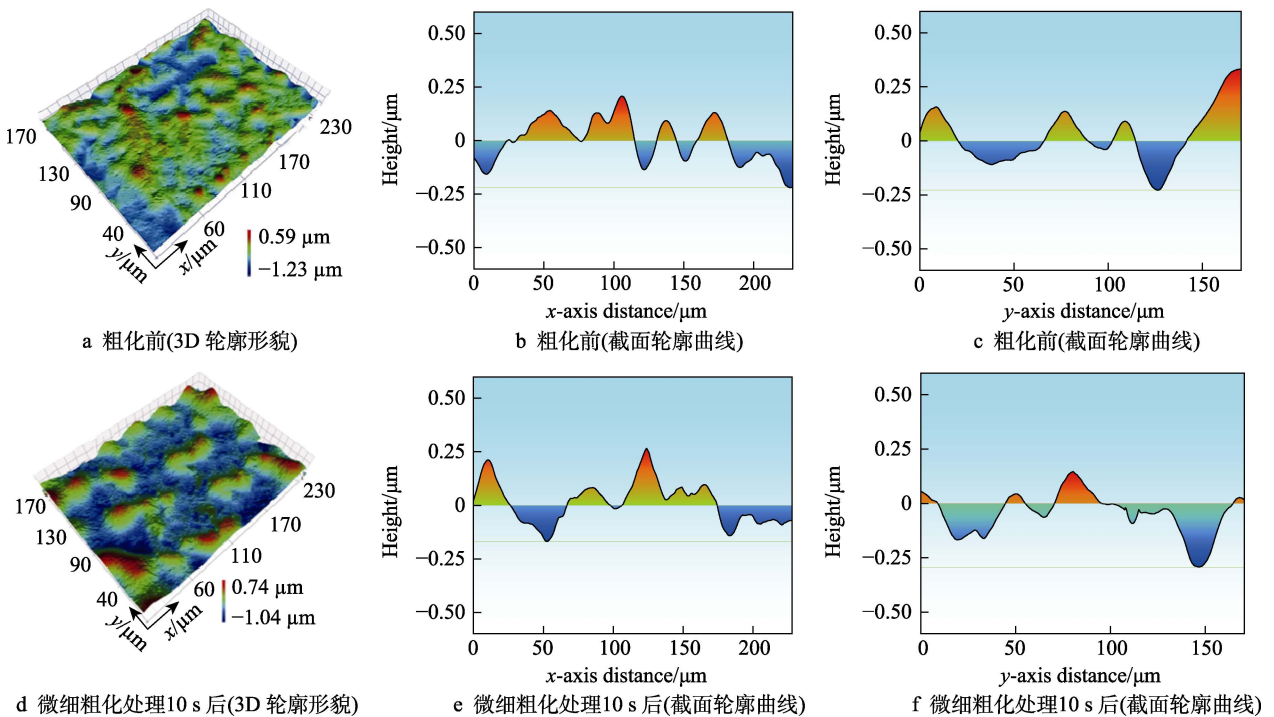


图3 微细粗化前后铜箔表面的 3D 轮廓形貌及截面轮廓图

Fig.3 3D surface profile and cross-section profile of copper foils before and after micro-coarsening: a) before micro-coarsening (3D profile morphology); b) before micro-coarsening (cross-section profile curve); c) before micro-coarsening (cross-section profile curve); d) after micro-coarsening for 10 s (3D profile morphology); e) after micro-coarsening for 10 s (cross-section profile curve); f) after micro-coarsening for 10 s (cross-section profile curve)

显改变铜箔表面的宏观形貌和粗糙度。进一步对比观察微细粗化前后铜箔的截面轮廓曲线，同样没有发现明显的轮廓变化。以上结果表明，电化学辅助微细粗化法不但可以形成针状多面体的粗化层，而且不会明显改变铜箔的表面轮廓，保证了铜箔表面在微细粗化后仍然具备较低的表面粗糙度。

在对微细粗化铜箔进行表征的基础上，对微细粗化前后铜箔的剥离强度进行测试和对比，结果如图4所示。可以发现，经过微细粗化后，铜箔的剥离强度得到了极大的提升，由未粗化前的 0.07 N/mm 提升至 0.31 N/mm，提升幅度超过 3 倍，表明上述电化学微细粗化法能够显著提高铜箔的剥离强度。这可归因于电化学微细粗化法在铜箔表面形成的针状多面体结

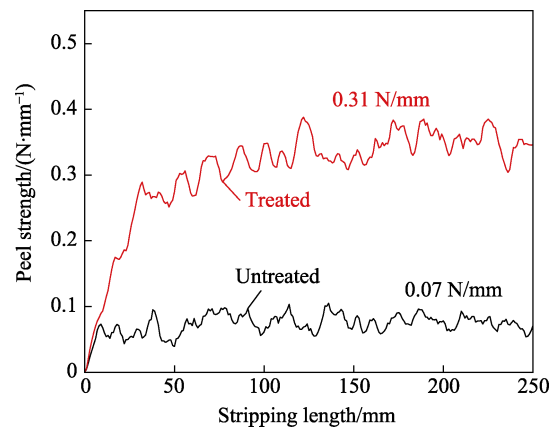


图4 微细粗化前后铜箔剥离强度的比较

Fig.4 Comparison of peel strength of copper foil before and after micro-coarsening

构增大了铜箔的比表面积, 进而增大了铜箔与树脂基板之间的接触面积, 使二者的结合更加紧密, 而且在热压合过程中, 铜箔表面的针状多面体能够嵌入树脂中, 从而极大地增强了铜箔与树脂基板之间的结合力和锚定力, 进而提高了剥离强度。

## 2.2 微细粗化层制备条件的优化及对铜箔表面粗糙度和剥离强度的影响

进一步对粗化电流密度、粗化液中 NaOH 浓度和  $K_2S_2O_8$  浓度对铜箔表面粗糙度及剥离强度的影响进行研究。

### 2.2.1 粗化电流密度

在 NaOH 质量浓度为 100 g/L、 $K_2S_2O_8$  质量浓度为 10 g/L 的粗化条件下, 考察了粗化电流密度对铜箔表面形貌及剥离强度的影响, 结果如图 5 所示。可以看出, 随着电流密度的增大, 微细粗化后铜箔表面粗糙

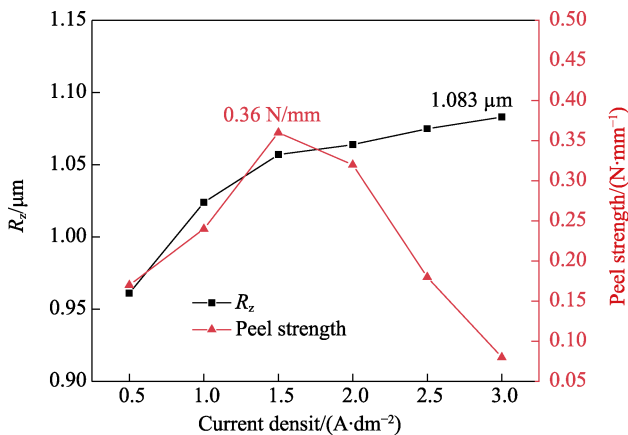


图 5 电流密度对铜箔表面粗糙度及剥离强度的影响  
Fig.5 Effect of current density on surface roughness and peel strength of copper foil

度  $R_z$  呈现出缓慢增大的趋势, 而其剥离强度则呈现出先增大后减小的变化趋势。当电流密度为  $0.5 \text{ A/dm}^2$  时, 铜箔的剥离强度相对较低, 仅为  $0.17 \text{ N/mm}$ 。随着电流密度的增大, 铜箔表面粗糙度略有增大, 剥离强度的提升则较为明显。当电流密度达到  $1.5 \text{ A/dm}^2$  时, 铜箔表面粗糙度  $R_z$  为  $1.057 \text{ μm}$ , 剥离强度达到  $0.36 \text{ N/mm}$ 。然而, 随着电流密度继续增大, 虽然铜箔的表面粗糙度仍在增加, 但是剥离强度却开始下降。

铜箔表面粗糙度和剥离强度的这种变化可以进一步通过不同电流密度下所形成的粗化层的形貌和状态来解释。不同电流密度粗化处理后铜箔表面的 SEM 图如图 6 所示。可以看出, 随着电流密度的增大, 铜箔表面的针状多面体由短小的点状逐渐生长成细长的针状形态, 且分布逐渐密集。当电流密度为  $0.5 \text{ A/dm}^2$  (见图 6a) 时, 铜箔表面仅出现稀疏分布的针状多面体, 且均为未完全生长成形的点状。当电流密度提升至  $1.0 \text{ A/dm}^2$  (见图 6b) 时, 短小的针状多面体开始形成。但由于此时铜箔表面的针状多面体短小且分布稀疏, 因此在与 FR-4 半固化片压合后的钉扎效果有限, 并不能显著提升铜箔的剥离强度 (见图 5)。当电流密度达到  $1.5 \text{ A/dm}^2$  (见图 6c) 时, 铜箔表面的针状多面体进一步生长为细长针状形态, 且分布得更为密集, 因此可以显著提高铜箔的剥离强度 (见图 5)。然而当电流密度进一步提升至  $2.0 \text{ A/dm}^2$  以上 (见图 6d~f) 时, 针状多面体向着更大长径比的方向生长<sup>[28-29]</sup>, 反而使铜箔表面形貌变差。此时铜箔的剥离强度下降, 这可能是由于铜箔表面经微细粗化处理后形成的较大长径比的针状多面体结构在与树脂基板压合过程中容易折断, 导致铜箔与树脂的结合界面不稳定, 反而降低了铜箔的剥离强度。综合不同电流密度对铜箔表面形貌及剥离强度的影响, 确定较优的粗化电流密度为  $1.5 \text{ A/dm}^2$ 。

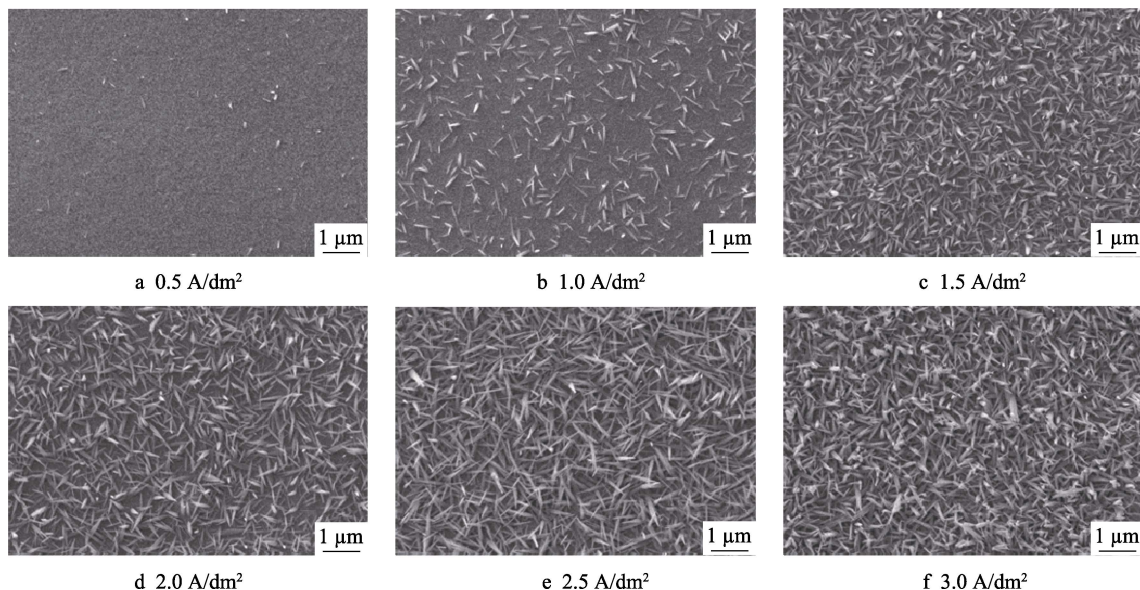


图 6 不同电流密度粗化处理后铜箔表面的 SEM 图像

Fig.6 SEM images of copper foil surface after coarsening at different current densities

### 2.2.2 粗化液中 NaOH 浓度

在粗化电流密度为  $1.5 \text{ A/dm}^2$ 、 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度为  $10 \text{ g/L}$  的粗化条件下，研究粗化液中 NaOH 浓度对铜箔表面形貌及剥离强度的影响，结果如图 7 所示。可以看出，随着粗化液中 NaOH 浓度的增加，铜箔表面粗糙度  $R_z$  逐渐增大，而其剥离强度呈现先增大后减小的变化趋势。当 NaOH 质量浓度为  $100 \text{ g/L}$  时，铜箔的表面粗糙度  $R_z$  提升至  $1.049 \mu\text{m}$ ，剥离强度在此条件下达到峰值  $0.33 \text{ N/mm}$ 。

不同 NaOH 浓度条件下粗化处理后铜箔表面的

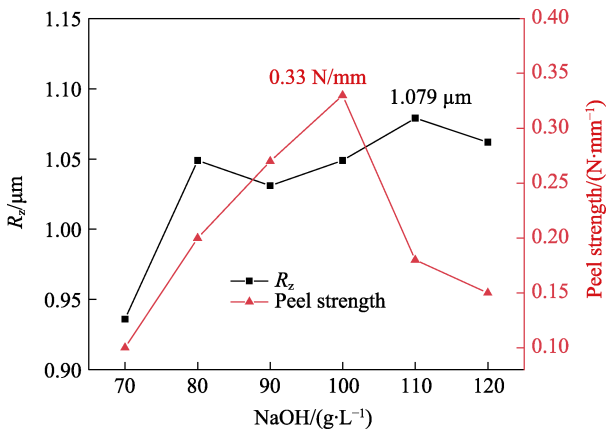


图 7 粗化液中 NaOH 浓度对铜箔表面粗糙度及剥离强度的影响  
Fig.7 Effect of NaOH concentration in roughening solution on surface roughness and peel strength of copper foil

SEM 图如图 8 所示。当 NaOH 质量浓度较低为  $70 \text{ g/L}$  时，铜箔表面无明显针状多面体生成，如图 8a 所示。这可能是因为当粗化液中的  $\text{OH}^-$  浓度较低时，不足以产生足量的粗化微粒，从而无法形成明显的针状多面体结构。随着 NaOH 浓度继续增大，铜箔表面针状多面体开始逐渐形成并变得稠密(见图 8b~c)。当 NaOH 质量浓度达到  $100 \text{ g/L}$  时，如图 8d 所示，铜箔表面的针状多面体分布得非常密集，几乎覆盖了整个铜箔表面，从而显著提高了剥离强度(见图 7)。然而，随着 NaOH 浓度继续增加，如图 8e 和图 8f 所示，虽然铜箔表面的针状多面体分布得更加密集，但是它们的形态开始向着更大长径比的方向生长，反而导致铜箔的剥离强度下降。综合不同 NaOH 浓度对铜箔表面形貌及剥离强度的影响可知，粗化液中较优的 NaOH 质量浓度为  $100 \text{ g/L}$ 。

### 2.2.3 粗化液中 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 浓度

在粗化电流密度为  $1.5 \text{ A/dm}^2$ 、NaOH 质量浓度为  $100 \text{ g/L}$  的条件下，进一步研究了粗化液中  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度对铜箔表面粗糙度及剥离强度的影响，结果如图 9 所示。可以看出，随着  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度的增大，铜箔表面粗糙度  $R_z$  呈现出逐渐增大的趋势，而其剥离强度先增大后减小。当  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  质量浓度达到  $20 \text{ g/L}$  时，铜箔的剥离强度达到峰值  $0.48 \text{ N/mm}$ ，相较于未添加  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  时提升了约 6 倍。然而，随着  $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$  浓度的继续增加，虽然铜箔的表面粗糙度仍然维持在  $1.15 \sim 1.20 \mu\text{m}$ ，但是剥离强度却开始明显下降。

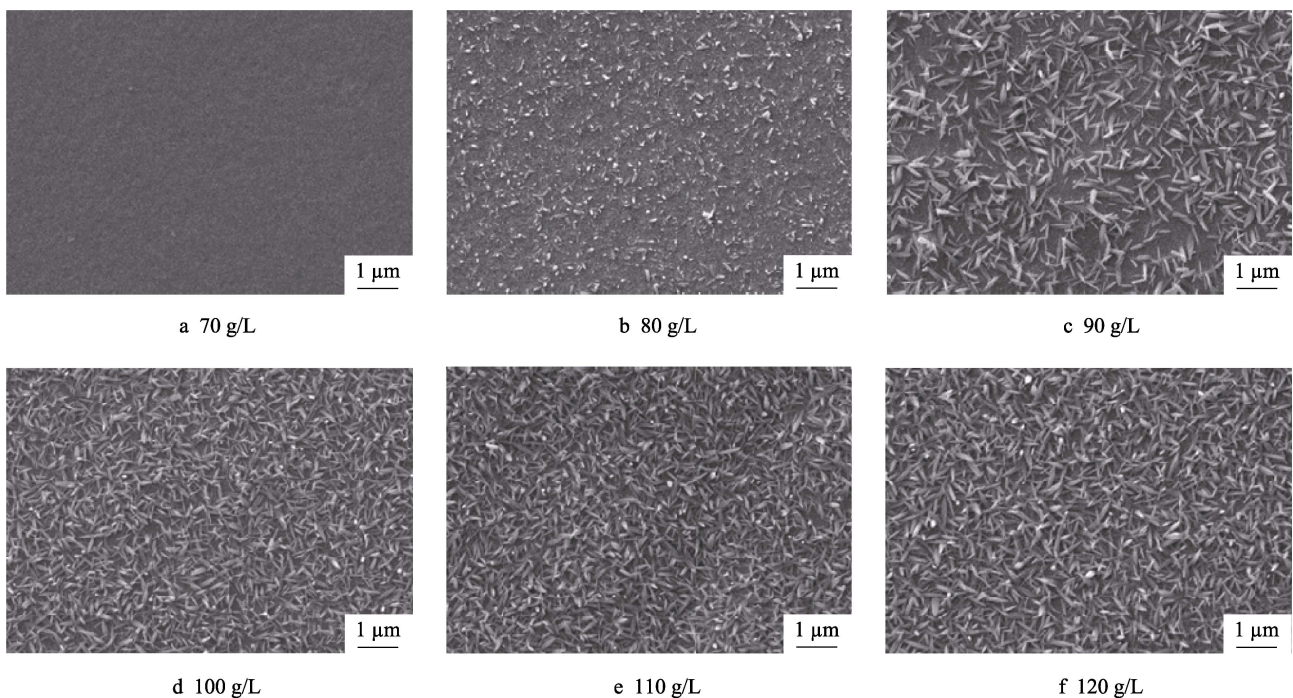


图 8 不同 NaOH 浓度下粗化处理后铜箔表面的 SEM 图  
Fig.8 SEM images of copper foil surface after coarsening at different NaOH concentrations

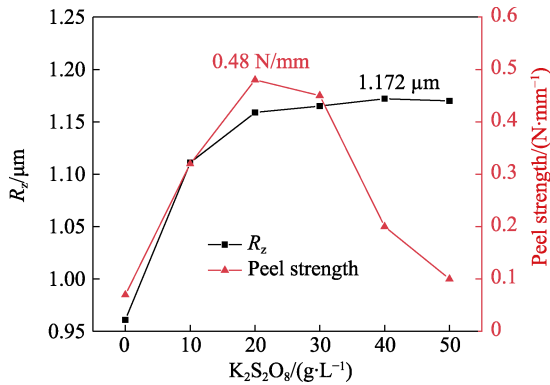


图 9 粗化液中  $K_2S_2O_8$  浓度对铜箔表面粗糙度及剥离强度的影响

Fig.9 Effect of  $K_2S_2O_8$  concentration in roughening solution on surface roughness and peel strength of copper foil

不同  $K_2S_2O_8$  浓度条件下粗化处理后铜箔表面的 SEM 图如图 10 所示。可以看出, 随着  $K_2S_2O_8$  浓度的增加, 铜箔表面针状多面体逐渐生长成形且分布逐渐密集。当  $K_2S_2O_8$  质量浓度达到 20 g/L 时, 如图 10c 所示, 铜箔表面针状多面体的形貌良好且分布密集, 这也解释了为何在此条件下制备的铜箔的剥离强度较高 (见图 9)。然而, 随着  $K_2S_2O_8$  浓度继续增加, 铜箔表面针状多面体开始呈现出过度生长的趋势, 较长的针状多面体尖端部分开始出现断裂 (如图 10f 中虚线圈所示), 从而导致铜箔的剥离强度明显下降。综合不同  $K_2S_2O_8$  浓度对铜箔表面形貌及对剥离强度的影响, 选取较优的  $K_2S_2O_8$  质量浓度为 20 g/L。

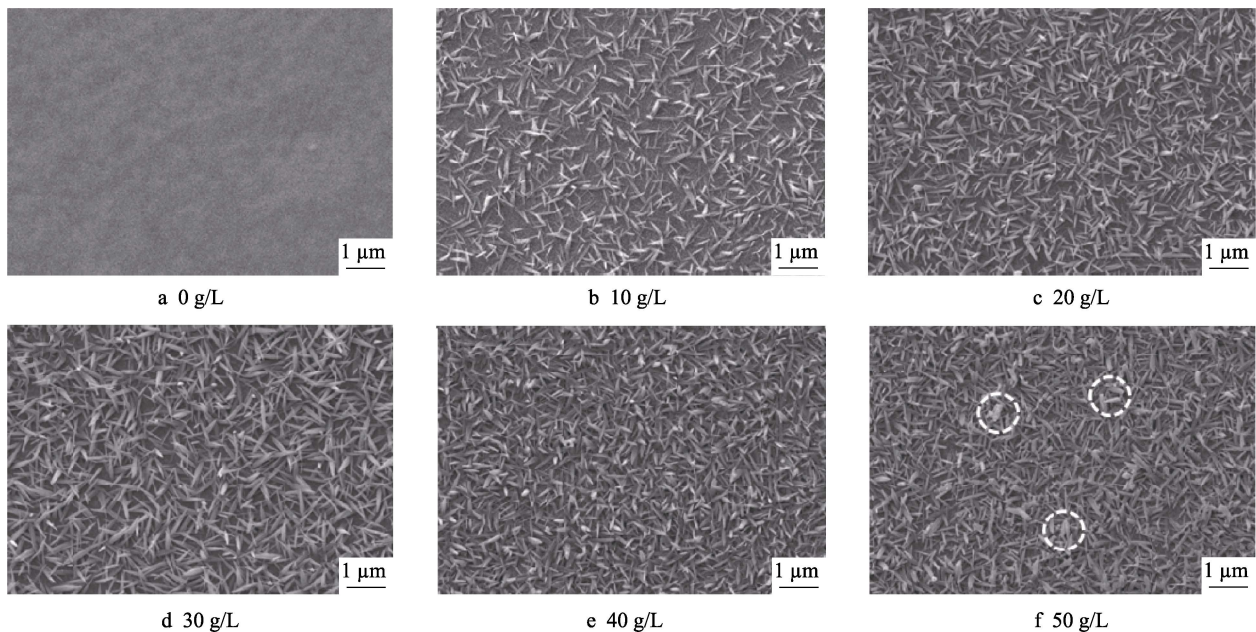


图 10 不同  $K_2S_2O_8$  浓度下粗化处理后铜箔表面的 SEM 图像

Fig.10 SEM images of copper foil surface after coarsening at different  $K_2S_2O_8$  concentrations

### 3 结论

1) 提出了一种新型电解铜箔表面电化学微细粗化法, 实现了铜箔表面针状多面体的可控制备, 在不影响铜箔表面整体轮廓的基础上, 显著提升了低轮廓铜箔的剥离强度。

2) 通过对微细粗化工艺参数进行调控研究, 确定了较优的微细粗化处理条件。当粗化电流密度为  $1.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ 、粗化液中 NaOH 质量浓度为 100 g/L 和  $K_2S_2O_8$  质量浓度为 20 g/L 时, 铜箔表面能够形成分布均匀且致密的针状结构粗化层, 铜箔的剥离强度可达到 0.48 N/mm。

#### 参考文献:

[1] WU M Y, LI X P, DONG H L, et al. High-Performance

Flexible Dielectric Tunable BTS Thin Films Prepared on Copper Foils[J]. *Ceramics International*, 2019, 45(13): 16270-16274.

[2] LI J, ZHANG P, HE H, et al. Enhanced the Thermal Conductivity of Flexible Copper Foil by Introducing Graphene[J]. *Materials & Design*, 2020, 187: 108373.

[3] 徐建平. 基于 5G 通信领域应用线路板用高频高速电解铜箔开发[J]. *世界有色金属*, 2019(6): 182-184.

XU J P. Development of High Frequency and High Speed Electrolytic Copper Foil for Circuit Board Based on 5G Communication[J]. *World Nonferrous Metals*, 2019(6): 182-184.

[4] 徐建平, 杨帆, 郭立功. 超低轮廓度电解铜箔添加剂应用研究[J]. *中国金属通报*, 2020(9): 85-86.

XU J P, YANG F, GUO L G. Application of Additives for Ultra-low Profile Electrolytic copper Foil[J]. *China Metal Bulletin*, 2020(9): 85-86.

- [5] 祝大同. 印制电路板用高端电子铜箔及其技术新发展(上)[J]. 印制电路信息, 2022, 30(3): 10-16.  
ZHU D T. High-End Electronic Copper Foil for Printed Circuit Board and Its New Development(1)[J]. Printed Circuit Information, 2022, 30(3): 10-16.
- [6] 祝大同. 印制电路板用高端电子铜箔及其技术新发展(下)[J]. 印制电路信息, 2022, 30(4): 7-15.  
ZHU D T. High-End Electronic Copper Foil for Printed Circuit Board and Its New Development(2)[J]. Printed Circuit Information, 2022, 30(4): 7-15.
- [7] 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 S. Present Situation and Prospect of Electrolytic Copper Foil Technology in China[J]. Nonferrous Metals Processing, 2023, 52(1): 9-11.
- [8] 苏晓渭, 赵海波, 王成勇, 等. 高频高速通信覆铜板信号损失分析及研究进展[J]. 电子与封装, 2021, 21(11): 56-61.  
SU X W, ZHAO H B, WANG C Y, et al. Analysis and Research Progress on Signal Loss of High Frequency and High Speed Communication Copper Clad Laminate[J]. Electronics & Packaging, 2021, 21(11): 56-61.
- [9] 刘耀, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 钨酸钠复合添加剂深镀粗化电解铜箔表面处理工艺研究[J]. 表面技术, 2020, 49(11): 168-176.  
LIU Y, LU B H, FAN X W, et al. Deeply Coarsening Surface Treatment of Electrolytic Copper Foil with Sodium Tungstate Composite Additive[J]. Surface Technology, 2020, 49(11): 168-176.
- [10] 杨海涛, 严彪. 等离子表面处理对低粗糙度铜箔与树脂界面结合性能的影响[J]. 表面技术, 2023, 52(7): 278-287.  
YANG H T, YAN B. Effect of Plasma Surface Treatment on Interface Adhesive Performance of Low Roughness Copper Foil and Resin[J]. Surface Technology, 2023, 52(7): 278-287.
- [11] TANG W Q, LIU Y X, JING X H, et al. Progress of Research on the Bonding-Strength Improvement of Two-Layer Adhesive-Free Flexible Copper-Clad Laminates[J]. RSC Advances, 2024, 14(18): 12372-12385.
- [12] XIAO Y, SUN W C, BAI Z B, et al. Effect of Additives on Microstructure and Properties of the Coarsened Layer of very Low Profile (HVLP) Copper Foil[J]. Journal of Applied Electrochemistry, 2023, 53(12): 2331-2346.
- [13] 宋宁, 刘耀, 樊小伟, 等. 稀土微粗化处理技术制备5G通信用反转铜箔及其性能研究[C]// 中国稀土学会2021学术年会论文摘要集. 赣州: 江西理工大学, 2021: 479-480  
SONG N, LIU Y, FAN X W, et al. Preparation and Properties of 5G Communication Inversion Copper Foil by Rare Earth Micro-roughing[C]// China Rare Earth Society 2021 Academic Annual Meeting Paper Abstracts Collection. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2021: 479-480.
- [14] GONG X, CHEN Y, YU G, et al. Multi-scan Cyclic Voltammetry to Roughen the Surface of Copper Foil for Application in Copper-clad Laminates[J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2023, 101(6): 295-300.
- [15] 师慧娟, 陆冰沪, 樊小伟, 等. 电解铜箔表面处理技术及添加剂研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2021, 31(5): 1270-1284.  
SHI H J, LU B H, FAN X W, et al. Research Progress of Electrolytic Copper Foil Surface Treatment Technology and Additives[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2021, 31(5): 1270-1284.
- [16] 文雯, 周国云, 王翀, 等. 面向5G通信的电解铜箔表面粗化处理研究[J]. 印制电路信息, 2021, 29(2): 358-364.  
WEN W, ZHOU G Y, WANG C, et al. Research on Coarsening Surface Treatment of Electrolytic Copper Foil for 5G Communication[J]. Printed Circuit Information, 2021, 29(2): 358-364.
- [17] HAN M, TANG X, WANG P, et al. Metal-Organic Frameworks Decorated Cu<sub>2</sub>O Heterogeneous Catalysts for Selective Oxidation of Styrene[J]. Catalysts, 2022, 12(5): 487.
- [18] YANG Y, HE A B, LI H, et al. Operando Constructing Cu/Cu<sub>2</sub>O Electrocatalysts for Efficient CO<sub>2</sub> Electroreduction to Ethanol: CO<sub>2</sub>-Assisted Structural Evolution of Octahedral Cu<sub>2</sub>O by Operando CV Activation[J]. ACS Catalysis, 2022, 12(20): 12942-12953.
- [19] WU Q F, MA H, WANG Y X, et al. Surface Electron Localization in Cu-MOF-Bonded Double-Heterojunction Cu<sub>2</sub>O Induces Highly Efficient Photocatalytic CO<sub>2</sub> Reduction[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2022, 14(48): 54328-54337.
- [20] GUAN L L, SHU Y, JIANG Y H, et al. Rational Design and Fabrication of Cu<sub>2</sub>O Film as Photoelectrode for Water Splitting[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2023, 956: 170283.
- [21] ZHU D, YAN M L, CHEN R R, et al. 3D Cu(OH)<sub>2</sub> Nanowires/Carbon Cloth for Flexible Supercapacitors with Outstanding Cycle Stability[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 371: 348-355.
- [22] DONG Y, JIANG X Y, MO J H, et al. Hollow CuO Nanoparticles in Carbon Microspheres Prepared from Cellulose-Cuprammonium Solution as Anode Materials for Li-Ion Batteries[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 381: 122614.
- [23] DU J, LI J, LIU K, et al. Preparation and Characterization of Cu<sub>2</sub>O Thin Films by Electrodeposition in Acidic Media[J]. Integrated Ferroelectrics, 2022, 229(1): 295-304.
- [24] YU X, ZHENG X, WEI Y, et al. Preparation of Novel Cu/Cu<sub>2</sub>O Composite Thin Films by Pulse Deposition Method and Their Enhanced Photocatalytic Performance for Methylene Blue[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2022, 169(7): 072505.
- [25] LI J, LAI Y, YANG C, et al. Monitoring of Cu<sup>2+</sup> Release



- from Controllably Synthesized Nano-copper Pesticides[J]. *Environmental Pollutants and Bioavailability*, 2024, 36(1): 2300477.
- [26] YANG X B, HAN Z H, SONG J M, et al. Novel Application of Electrochemical Test for the Controllable Electrodeposition of  $\text{Cu}_2\text{O}$  and Metallic Cu Film[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2024, 970: 172706.
- [27] 许芳, 汪玉, 方倩雯, 等. 高表面粗糙度 6061 铝合金的两酸抛光工艺研究[J]. *精密成形工程*, 2023, 15(9): 183-191.
- XU F, WANG Y, FANG Q W, et al. Two-Acid Polishing Process of 6061 Aluminum Alloy with High Surface Roughness[J]. *Journal of Netshape Forming Engineering*, 2023, 15(9): 183-191.
- [28] 张桢. 氧化亚铜薄膜的电化学制备及其光催化和光电性能的研究[D]. 上海: 上海交通大学, 2014: 50-52
- ZHANG Z. The Electrochemical Preparation of Cuprous Oxide Film Which is Applied in Photocatalysis and Photo-voltaic Conversion[D]. Shanghai: Shanghai Jiao Tong University, 2014: 50-52.
- [29] MLADENOVIC I O O, NIKOLIC N D. Influence of Parameters and Regimes of the Electrodeposition on Hardness of Copper Coatings[J]. *Metals*, 2023, 13(4): 683.