

## 激光辅助局部电化学沉积的试验研究

蔡明霞<sup>1</sup> 张朝阳<sup>1</sup> 姜雨佳<sup>1</sup> 苏纯<sup>2</sup> 冯钦玉<sup>1</sup> 黄磊<sup>1</sup>

(1. 江苏大学机械工程学院激光技术研究所, 镇江, 212013;

2. 常州工学院机电工程学院, 常州, 213000)

**摘要:**在局部电化学沉积加工体系中引入纳秒脉冲激光,利用激光辐照和局部电化学沉积的方法对铜进行三维微结构的沉积试验。分析了激光的热力效应对局部电化学沉积的作用机理。构建了激光辅助局部电化学沉积的试验系统,进行了沉积试验,并利用扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)和 X 射线能量色散色谱仪对电沉积体进行了检测。试验结果表明激光辅助局部电化学沉积相较于普通的局部电化学沉积,定域性好。随着激光能量的增加,沉积体的高宽比增加,定域性提高。同时,激光还可以减少阴极杂质的吸附,提高沉积体的纯度。

**关键词:**局部电化学沉积;激光辐照;高宽比;定域性

**中图分类号:** TN249      **文献标志码:** A      **文章编号:** 1005-2615(2014)05-0769-05

### Experiment of Laser-Assisted Localized Electrochemical Deposition

Cai Mingxia<sup>1</sup>, Zhang Zhaoyang<sup>1</sup>, Jiang Yujia<sup>1</sup>, Su Chun<sup>2</sup>, Feng Qinyu<sup>1</sup>, Huang Lei<sup>1</sup>

(1. School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, 212013, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Changzhou Institute of Technology, Changzhou, 213000, China)

**Abstract:** Pulse laser is introduced in the localized electrochemical deposition system, and three-dimensional copper microstructures are constructed by a compound processing of laser irradiation and localized electrochemical deposition. The thermal effect and plasma effects of the laser on localized electrochemical deposition are analyzed. The experimental system of laser-assisted localized electrochemical deposition is established, and experiments are carried out. The scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectroscopy are utilized to detect the electroplated structures. The results show that compared with the electroplated features grown without laser irradiation, the electroplating speed of features grown with laser irradiation is faster and the localization is better. With the increase of the laser energy, the depositing aspect ratio increases. Meanwhile, with laser irradiation, the impurities of cathode are reduced.

**Key words:** localized electrochemical deposition; laser irradiation; aspect ratio; localization

随着科学技术的发展,具有一定形状和尺寸精度的微型零件在微电子仪器、通信设备、微型机器人等领域有着广阔的应用前景。近年来,许多研究者对电化学沉积在微机电系统领域的应用进行了深入的研究和探索,目前主要应用于两方面:一

是在物体表面电沉积金属镀层,对物体表面进行改性修饰<sup>[1-2]</sup>;二是在阴极上进行电沉积,制造精密、复杂的金属零部件。其中,后者被称之为局部电化学沉积,它可以在不同形状、大小、厚度的金属和半导体材料表面沉积出任意形状和高度的结构。但

**基金项目:**国家自然科学基金(51275218)资助项目;江苏省精密与微细制造技术重点实验室开放基金(BM2012009)资助项目;江苏省数字化电化学加工重点实验室开放基金(KFJJ2004007)资助项目。

**收稿日期:** 2014-05-10; **修订日期:** 2014-07-10

**通信作者:**张朝阳,男,副教授, E-mail: zhaoyang@126.com。

电化学沉积同时也存在着一些不足:沉积速率慢;沉积层均匀性差;沉积层易出现针孔,杂质<sup>[3]</sup>。

局部电化学沉积可以在尖端阳极和阴极中间诱导产生很强的电场,只需要控制尖端的位置,而不需要先镀一层基底,所以可以在任意位置开始电沉积。Seol 等人发现阳极和阴极之间的距离在电化学沉积时影响金属离子的沉积和迁移<sup>[4]</sup>。Lin 等人通过控制微细阳极的连续或间歇运动进行定域电沉积微米铜结构<sup>[5]</sup>。激光是一种高亮度的定向能电磁波,具有单色性好、方向性好、相干性好等特点,在局部电沉积体系中引入激光束,就能够利用激光所具有的高能量改变辐照区域的电极状态,产生光化学效应、热化学效应和力电化效应,影响阴极电流密度和沉积速率。文献<sup>[6]</sup>研究发现阴极表面在激光功率密度为 10 kW/cm<sup>2</sup> 左右照射下的沉积速度与未照射区域的沉积速度之比可高达 10<sup>3</sup>,并提出了激光强化电沉积的机理。文献<sup>[7]</sup>利用激光和电化学采用射流冲击的方式沉积出了纳米铜颗粒。国内,董允、王旭红等人在激光增强电沉积镍、铜的表面形貌方面进行了研究<sup>[8-9]</sup>。

本文对激光辅助局部电化学沉积进行了研究,分析了激光的热力效应对局部电化学沉积的作用机理,构建了激光辅助局部电化学沉积的试验系统,进行了激光电沉积铜三维结构的试验研究,讨论了激光对沉积出的三维结构的高宽比和各元素含量的影响,试验结果表明激光可以提高局部电化学沉积的定域性,减少阴极吸附的杂质。

## 1 激光辅助局部电化学沉积机理

根据电化学能斯特方程可知,电极的平衡电位随电极的温度而变化,为

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{O}}}{a_{\text{R}}} \quad (1)$$

式中: $\varphi$  为电极的平衡电位; $\varphi^{\circ}$  为电极的标准电极电位; $R$  为摩尔气体常量; $T$  为绝对温度; $F$  为法拉第常数; $n$  为反应电子数; $a_{\text{O}}$ 、 $a_{\text{R}}$  分别为氧化物活度和还原物活度。

由此可知,当脉冲激光透过溶液照射到阴极工件表面时,由于激光的热效应,阴极电极表面被辐照区域的温度快速上升,使阴极的平衡电位正移。

又因为阴极过电位为

$$\eta_{\text{c}} = \varphi - \varphi_{\text{c}} \quad (2)$$

式中: $\eta_{\text{c}}$  为阴极过电位; $\varphi$  为电极的平衡电位; $\varphi_{\text{c}}$  为阴极电位。

又因为,平衡状态下,电化学反应的交换电流密度为<sup>[10]</sup>

$$j^{\circ} = FK C_{\text{R}} \exp\left(-\frac{\alpha F \varphi}{RT}\right) \quad (3)$$

式中: $j^{\circ}$  为电化学反应的交换电流密度; $K$  为反应速度常数; $C_{\text{R}}$  为还原物的浓度; $\alpha$  为还原反应传递系数; $\varphi$  为电极的平衡电位。

从以上分析可知,激光的热效应使阴极的平衡电位正移,阴极过电位增加,电化学反应的交换电流密度也随着增大。

电化学沉积过程主要包含液相传质,电子转移和电结晶这 3 个步骤。其中,电子转移步骤和液相传质步骤是影响电化学沉积速率的主要因素<sup>[10]</sup>。在电子转移步骤中,电极会发生电化学极化;而液相传质过程中,电极会发生浓度极化,同时考虑两者对电极反应的影响,则阴极反应速度即阴极电流密度为<sup>[10]</sup>

$$j_{\text{c}} = \left(1 - \frac{j_{\text{c}}}{j_{\text{d}}}\right) j^{\circ} \exp\left(\frac{\alpha F}{RT} \eta_{\text{c}}\right) \quad (4)$$

$$j_{\text{d}} = nFD \frac{C_{\text{R}}}{\delta} \quad (5)$$

式中: $j_{\text{c}}$  为阴极电流密度; $j_{\text{d}}$  为极限扩散电流密度; $j^{\circ}$  为交换电流密度; $D$  为扩散系数; $\delta$  为扩散层厚度。

激光的热效应会使阴极和电解液界面处产生明显的紊流,并起到微区搅拌的效果,导致界面扩散层厚度降低,减少浓度极化,极限扩散电流密度增大。又因为交换电流密度和阴极过电位的增加,则阴极电流密度增加,阴极反应速度加快。另外,阴极过电位的增加还可以促进形核,使晶粒尺寸减小,提高沉积质量<sup>[11]</sup>。同时,激光的力效应也会对电化学的液相传质、电子转移步骤产生影响。脉冲激光穿过电解液辐照在阴极表面时,激光能量聚焦处的区域内会发生光学击穿,产生高温高压的等离子体。在电沉积溶液中激光辐照区域的金属离子会与等离子体发生碰撞并吸收其能量,跨越界面能垒,沉积到阴极表面<sup>[12]</sup>,从而加快电子转移步骤。等离子体膨胀产生的等离子体冲击波会对金属离子有极大的加速作用<sup>[13]</sup>,使液相传质过程中电迁移的速率加快,有利于沉积速率的提高。

## 2 激光辅助局部电化学沉积的试验设备与方法

图 1 为激光辅助局部电化学沉积的试验系统示意图。其主要设备包括:IPG 公司的 YLP-HP 系列脉冲光纤激光器,输出波长 1 064 nm,脉冲宽度 100 ns,频率 2~100 kHz 可调,单脉冲能量 0.01~1 mJ 可调。试验所需的外加电压为 DF1511A 纳秒脉冲信号发生器所输出的脉冲电

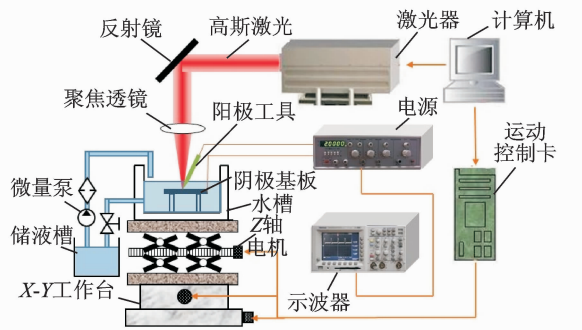


图 1 激光辅助局部电化学沉积的试验系统示意图

Fig. 1 Sketch of laser-assisted localized electrochemical deposition process

压,其频率为 2 MHz,脉宽为 50 ns,平均电流大小为 10 mA。利用 TDS3012B 数字荧光示波器来观察输出电压的频率和脉冲宽度,调节脉冲信号发生器,得到试验所需的频率和脉宽。计算机则用来控制激光器和工作台的运动。

试验采用直径为 0.1 mm 的铂丝作为阳极,大小为 30 mm×15 mm×1.5 mm 的不锈钢作为阴极。试验前,需将环氧树脂涂覆在铂丝的侧壁进行绝缘处理,并对铂丝的端面进行打磨抛光。同时,还需对阴极不锈钢片进行前处理,分别用 200 目,400 目,600 目的金相碳硅砂纸对不锈钢片进行研磨抛光,接着再进行除油酸洗晾干。试验中沉积所用电解液的成分为: CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O(220 g/L), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(60 g/L), NaCl(80 mg/L);并利用微量泵实现电解液的循环流动。

试验时,将不锈钢工件置于水槽中的工作台上,与电源的负极相连,且保证不锈钢工件上表面在电解液液面下方 2~3 mm,水槽可以在 X,Y,Z 三轴方向上移动。铂丝与电源的正极相连,置于阴极工件的上方,并与激光光斑的位置重合,且铂丝的尖端与阴极工件上表面的起始间隙为 30 μm。沉积时,计算机控制工件在 X 轴和 Z 轴方向运动,如图 2 所示,工件向 X 轴负方向以 0.3 mm/s 的速度移动 6 mm,然后沿 Z 轴方向下移 4 μm,再以 0.3 mm/s 的速度沿 X 轴正移 6 mm,再次下降 4 μm,这样的来回记为一次循环,试验中循环 50 次,逐层堆砌得到一个竖板状的电沉积体。

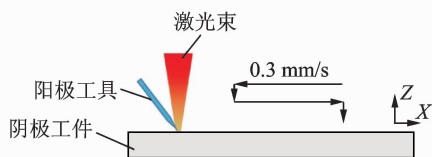


图 2 试验方法示意图

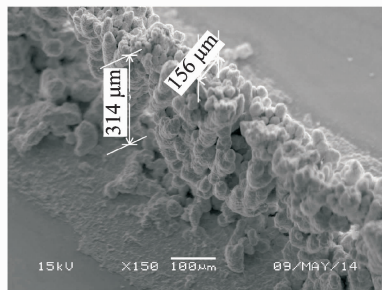
Fig. 2 Sketch of experimental method

### 3 试验结果与分析

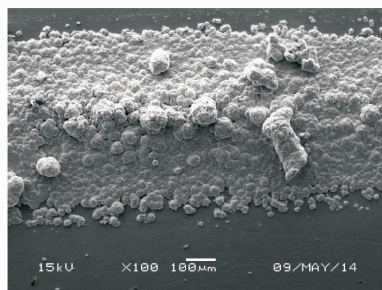
#### 3.1 激光对沉积体形状的影响

如图 3 所示,分别为有激光和无激光时,电化学沉积得到的沉积体扫描电子显微镜(Scanning electron microscope, SEM)图像。图 3(a)为激光频率为 2 kHz,单脉冲能量为 0.2 mJ,电流为 10 mA 时,沉积体的图像;图 3(b)为电流为 10 mA,无激光时,沉积体的图像。从图 3 中可以明显地看出,由激光辅助局部电化学沉积晶粒形成的竖板状沉积体,长度为 6 mm,有明显的轮廓形状,测量其宽度为 156 μm,高度为 314 μm。而无激光时沉积出的直线,比较宽,中间凸起无明显高度,轮廓不清晰。由前文的分析可知,激光辐照区域内的阴极过电位增大,阴极电流密度增加,电化学反应速率加快;同时,激光产生的等离子体也可以使金属离子加速移动到阴极表面,则激光辐照区域内沉积速率加快,会率先沉积出铜。先沉积出铜的部位形成凸起,引起电流集中,之后会在已有的沉积表面优先沉积,最终沉积出如图 3(a)所示的形状。

从图 3(a)可以看出,沉积体呈现枝晶生长的现象。根据枝晶生长理论,沉积速率决定单位时间内晶体的扩展面积,沉积速率越快,晶体的扩展速率也越快,当靠近的晶体扩展到一起时就会形成枝晶,凸出的枝晶会引起电流的部分集中,使生长更



(a) 激光辅助局部电化学沉积得到的沉积体



(b) 局部电化学沉积得到的沉积体

图 3 有无激光辐照时电化学沉积体的 SEM 图像

Fig. 3 SEM images of electroplated cuboid fabricated by localized electroplating with and without laser irradiation

迅速。无激光照射时,越靠近阳极中心,电流密度越大,沉积速率越快,则形成了如图3(b)这种中间凸起的形状。又因为电化学沉积速率比较慢,远小于工件下降的速度,以及电解液覆盖能力的影响,导致了中间凸起的高度不明显,定域性差。故与普通的局部电化学沉积相比,激光辅助局部电化学沉积的定域性好。

### 3.2 激光能量对电沉积定域性的影响

表1为激光功率为0.3,0.4,0.6,0.8,0.9 W时,电沉积体的高度,宽度及高宽比。可以看出,当激光平均功率增大时,电沉积体的高度增加,宽度减小,高宽比增大,则电沉积的定域性增强。激光能量越大,则激光影响区域内的阴极电流密度越大。又因为电流越大,双电层充电时间越短。则电流密度小的区域充电未完成就进入放电阶段,从而未进行电化学反应或者电化学反应弱,电化学影响区小,定域性提高。

表1 不同激光平均功率下,电沉积体的高度、宽度及高宽比

Tab.1 Height, width and aspect ratio of electroplated cuboids fabricated at different average laser powers

激光平均功率/W	0.3	0.4	0.6	0.8	0.9
高度/ $\mu\text{m}$	277.4	314.0	370.6	400.0	436.0
宽度/ $\mu\text{m}$	195	156	140	135	126
高宽比	1.423	2.013	2.647	2.963	3.460

图4为激光平均功率为0.3,0.4,0.6,0.8和0.9 W时,电沉积体宽度的变化趋势。可以看出,平均功率从0.3 W增加到0.5 W时,沉积体宽度的大幅减小,而从0.5 W到0.9 W时,减小不明显,宽度逐渐逼近于阳极铂丝的直径100  $\mu\text{m}$ 。

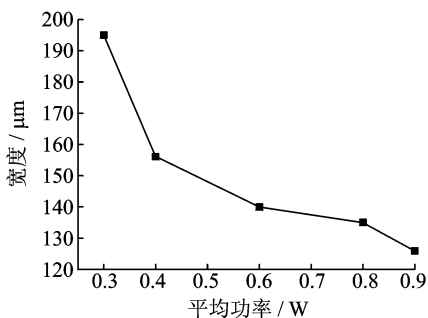


图4 激光平均功率与沉积体宽度的关系

Fig.4 Relationship between average laser power and electroplated cuboid width

### 3.3 激光对电沉积均匀性(纯度)的影响

为了进一步研究激光对沉积质量的影响,通过

检测沉积体中各元素的含量(质量分数)来检查其均匀性,铜沉积体的物质成份可以通过X射线能量色散光谱仪来分析。表2为X射线能谱分析测得的无激光和有激光时沉积体中各元素含量及其变化量。表2的分析结果表明:有激光辐照时,碳、氧、氯、硫等杂质的含量分别降低了53%,54%,73%,31%;铜的含量提高了5%。由于激光的热效应,在激光辐照区域内的阴极和溶液界面处,会产生明显的紊流;激光产生的冲击力对沉积表面造成扰动,从而阻止电解液中的杂质吸附在阴极表面。由此可知,激光辐照可以减少阴极杂质的吸附。

表2 有无激光时沉积体中各元素含量及其变化量

Tab.2 Elements mass fraction of electroplated cuboid with and without laser irradiation

元素种类	质量分数/%		变化量/%	变化率/%
	无激光	有激光		
C	3.51	1.65	-1.86	-53
O	1.19	0.55	-0.64	-54
Cl	0.70	0.19	-0.51	-73
Cu	92.77	97.43	+4.66	+5
S	0.26	0.18	-0.08	-31
Fe	1.56	0.00	-1.56	-

## 4 结论

本文构建了激光辅助局部电化学沉积的试验系统,分析了激光的热力效应对局部电化学沉积的作用机理,进行了激光电沉积铜三维结构的试验研究,研究结果表明:

(1)脉冲激光产生的热效应,会使阴极表面温度上升,平衡电位正移,阴极过电位增加,电化学反应的交换电流密度增大,阴极电流密度增大,电沉积速率加快。同时,脉冲激光产生的等离子体冲击作用,会使金属离子加速运动到阴极表面,提高沉积速率。另外,在金属离子与等离子体碰撞中,还会出现部分金属离子吸收能量,跨越界面能垒,直接沉积到阴极表面。

(2)激光辅助局部电化学沉积相较于普通的局部电化学沉积,沉积速率高,定域性好,试验沉积出了竖板状的三维结构。且随着激光能量的增加,沉积体的高宽比增加,定域性增强。

(3)X射线能量色散光谱分析表明,激光辅助局部电化学沉积得到的沉积铜中碳、氧、氯、硫等杂质的含量降低了,激光辐照可以减少阴极杂质的吸附,得到较好的沉积质量。

## 参考文献:

- [1] Qu N S, Jiao F. Fabrication of CoNiMnP-BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanocomposite coatings by electrodeposition [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2012, 90(2): 92-97.
- [2] Qu N S, Jiao F. Improvement of magnetic properties of electrodeposited CoNiMnP-BaFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> nanocomposite coatings in presence of sodium lauryl sulphate [J]. Transactions of the Institute of Metal Finishing, 2013, 91(2): 88-95.
- [3] 朱保国,王振龙. 电铸技术的发展及应用[J]. 电加工与模具, 2006(5):1-6.  
Zhu Baoguo, Wang Zhenlong. Developments and applications of electrodeposition[J]. Electromachining & Mould, 2006(5):1-6.
- [4] Seol S K, Yi J M, Jin X, et al. Coherent microradiology observes a critical cathode-anode distance effect in localized electrochemical deposition (LECD)[J]. Electrochem Solid-State Lett, 2004,7(9): C95-97.
- [5] Lin J C, Yang J H, Chang T K, et al. On the structure of micrometer copper features fabricated by intermittent micro-anode guided electroplating [J]. Electrochimica Acta, 2009, 54(24): 5703-5708.
- [6] Von Gutfeld R J, Acosta R E, Romankiw L T. Laser-enhanced plating and etching mechanism and application[J]. IBM Journal of Research and Development, 1982, 26(2): 136-144.
- [7] Chen Shiang-Hung, Lin Jehn-ming. The formation of micro/nanoparticles in laser-enhanced electroplating with continuous-wave and pulsed Nd-YAG laser interactions[J]. Optics and Laser Technology, 2012, 44(1): 169-176.
- [8] 董允,贾艳琴,徐立红,等. 电沉积及激光辅助电沉积镍基镀层表面形貌研究[J]. 河北工业大学学报, 2001,30(11):89-93.  
Dong Yun, Jia Yanqin, Xu Lihong, et al. Study on surface morphology of Ni-based layers obtained by electrodeposit and laser-aided electrodeposit technology[J]. Journal of Hebei University of Technology, 2001, 30(11): 89-93.
- [9] 王旭红,周焕钧,郁祖湛. 激光增强电沉积铜过程的研究[J]. 化学学报,1993, 51(4): 341-345.  
Wang Xuhong, Zhou Huanjun, Yu Zuzhan. A study of laser-enhanced electrodeposition process of copper [J]. Acta Chimica Sinica, 1993,51(4): 341-345.
- [10] 李荻. 电化学原理[M]. 北京:北京航空航天大学出版社,1999.  
Li Di. Electrochemical principle [M]. Beijing: Beihang University Press, 1999.
- [11] 安茂忠. 电镀理论与技术[M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社,2004.  
An Maozhong. Electroplating theory and technology [M]. Harbin: Harbin Institute of Technology Press, 2004.
- [12] Meletis E I, Nie X, Wang F L, et al. Electrolytic plasma processing for cleaning and metal-coating of steel surface[J]. Surface and Coatings Technology, 2002, 150(2): 246-256.
- [13] Noltingk B E, Neppiras E A. Cavitation produces by ultrasonics[J]. Proceedings of the Physical Society, 1950, 63B(9): 674-685.