

脉冲激光冲击效应对定域电沉积铜晶粒及其表面形貌的影响

聂昕, 张朝阳, 刘皋, 陆海强, 庄鸿武, 戴学仁, 焦健

江苏大学机械工程学院激光技术研究所, 江苏 镇江 212013

摘要 为了研究脉冲激光冲击效应对定域电沉积铜晶粒及其表面形貌的影响,搭建了脉冲激光电化学复合沉积实验系统,并进行了理论分析和实验验证。对沉积过程中的冲击效应进行了检测,采用扫描电子显微镜观察沉积体的表面形貌。结果表明,利用脉冲激光与电沉积液的相互作用,可细化定域电沉积晶粒。此外,激光能量增大时,沉积体晶粒细化,宽度增大,沉积体表面形貌更加平整,内部气孔减少。

关键词 激光技术; 脉冲激光; 复合沉积; 冲击效应; 阴极过电位; 晶粒细化; 表面形貌

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201744.0402013

Influence of Pulsed Laser Shock Effect on Grain and Its Surface Morphology of Locally Electrodeposited Copper

Nie Xin, Zhang Zhaoyang, Liu Gao, Lu Haiqiang, Zhuang Hongwu, Dai Xueren, Jiao Jian

Institute of Laser Technology, School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang, Jiangsu 212013

Abstract In order to reveal the influence of the pulsed laser shock effect on grain and its surface morphology of locally electrodeposited copper, one pulsed laser electrochemical composite deposition system is constructed, and the corresponding theoretical analysis and experimental verification are also performed. The shock effect in the deposition process is tested and the surface morphology of deposited samples is observed by scanning electron microscope. The results show that the interaction of the pulsed laser with the electrodeposition solution can refine the grain in local electrodeposition. In addition, as the laser energy increases, the deposited samples have more refined grains, broader width, smoother surface morphology and fewer air holes.

Key words laser technique; pulsed laser; composite deposition; shock effect; cathodic over potential; grain refinement; surface morphology

OCIS codes 140.3450; 120.1880; 310.1860

1 引言

随着微机电系统(MEMS)的兴起,微细加工技术得到迅速发展。近年来,许多学者对电化学沉积在MEMS领域的应用进行了深入的研究。定域电沉积是一种利用阳极尖端与阴极基板之间产生的强电场发生电化学反应的技术,具有无需预镀即可在基板任意位置沉积的优势,因此利用定域电沉积技术可以在不同形状、大小、厚度的金属和半导体材料上沉积出具有任意形状和高度的结构,但是在沉积体上经常出现气孔、

收稿日期: 2016-10-18; 收到修改稿日期: 2016-11-27

基金项目: 国家自然科学基金(51275218,51675242)、江苏省高校自然科学研究重大项目(16KJA460005)、江苏省六大人
才高峰人才项目(GDZB-019)

作者简介: 聂昕(1992—),男,硕士研究生,主要从事激光电化学复合沉积技术方面的研究。

E-mail: 303451809@qq.com

导师简介: 张朝阳(1973—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事激光加工和电化学微细加工技术方面的研究。

E-mail: zzhaoyang@126.com

凸起、裂纹等缺陷^[1]。为了克服这些缺陷,在电沉积体系中引入复合能场,可以显著提高电沉积的质量^[2-3]。激光是一种定向能量束,具有强度高、亮度高、方向性强、相干性好等优点。在定域电沉积体系中引入脉冲激光,将激光能量与电化学能量复合,可以获得比较理想的加工效果。

von Gutfeld 等^[4]发现,当激光照射区域的激光功率密度为 10 kW/cm^2 时,沉积速率是无激光辐照时的数千倍,之后便提出了激光增强电沉积理论。Shafeev 等^[5]研究了激光偏振方向对电沉积的影响,并据此提出了激光电沉积的加工机理。Chen 等^[6]利用激光复合射流电沉积制备了纳米铜颗粒。此后,国内大批学者开始了关于激光电沉积的研究,他们采用不同沉积方式进行实验研究,验证了激光辐照效应对电沉积的促进与强化作用,优化了工艺参数,获得了沉积速率快、晶粒细化、性能优良的沉积体^[7-9]。

本文研究脉冲激光冲击效应对定域电沉积铜颗粒及其表面形貌的影响。定域电沉积时,电化学反应集中发生在电极局部区域内,阴阳两极间在强电场作用下形成扩散层,极易产生浓差极化,常规的搅拌对其影响有限。为了解决上述问题,在定域电沉积铜颗粒的过程中引入脉冲激光,搭建脉冲激光定域电沉积实验系统,进行复合沉积实验,并实时检测加工中由激光和液体相互作用产生的冲击效应,分析不同激光参数对定域电沉积铜颗粒的影响。

2 加工实验的装置与方法

2.1 加工系统

激光电化学复合沉积实验系统结构如图 1 所示。实验加工系统中激光器采用北京镭宝光电科技有限公司生产的 SGR-10 脉冲固体激光器,激光束经扩束和转换光路,最后经聚焦透镜聚焦于阴极基板上。激光器主要参数如下:波长为 1064 nm ,脉冲宽度为 10 ns ,频率为 $1 \sim 1 \times 10^4 \text{ Hz}$ 可调,单脉冲能量为 $0.05 \sim 1 \text{ J}$ 可调,光斑直径为 2 mm 。电沉积电源采用宁波中策电子有限公司生产的 DF1511A 纳秒脉冲信号发生器,将示波器与脉冲电源相连,观察输出频率和脉宽。实验采用 0.1 mm 直径的铂丝作为不溶性阳极,利用聚四氟乙烯耐高温、抗酸碱、高绝缘性的特点,将铂丝置于直径为 0.2 mm 的聚四氟乙烯毛细管中,对铂丝前端进行密封和端面打磨抛光。阴极基板采用 $30 \text{ mm} \times 12 \text{ mm} \times 2 \text{ mm}$ 的 304 不锈钢,实验前需要使用金相砂纸打磨抛光,再进行除油酸洗晾干,实验时固定于水槽中。沉积液主盐为 CuSO_4 ,添加少量 H_2SO_4 抑制 Cu^{2+} 水解,外加 NaCl 作为添加剂,各成分(质量分数)为: $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (22%)、浓 H_2SO_4 (6%)、 NaCl (0.008%);各成分在常温下配制且搅拌均匀,使用微量泵实现沉积液的循环,保持沉积液浓度均匀稳定。

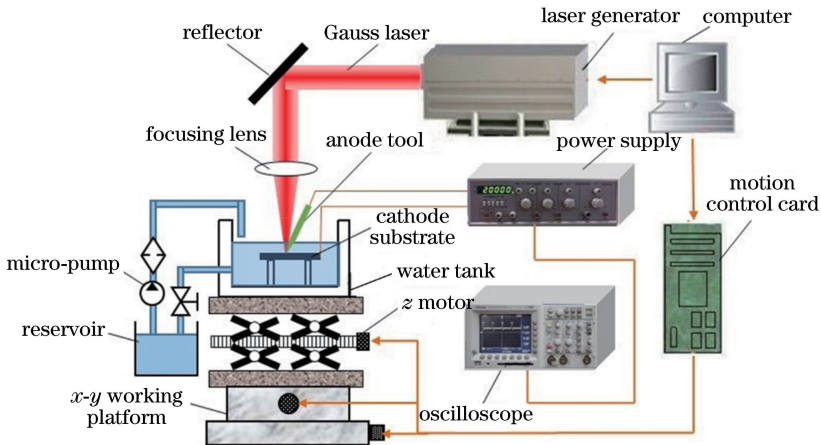


图 1 激光电化学复合沉积系统结构示意图

Fig. 1 Structural diagram of laser electrochemical composite deposition process system

2.2 检测系统

为了检测复合沉积过程中的激光冲击效应,实验中采用了中国科学院声学研究所研制的 NCS-1 型聚偏氟乙烯(PVDF)探针式水听器,其主要参数如下:测量频率为 $0.5 \sim 1 \text{ MHz}$,灵敏度为 10 nV/Pa ,响应时间为纳秒级,校准的不确定度为 0.17 。实验过程中将水听器的输出端与示波器相连,水听器固定在工作台支架

上,探头工作端浸入液面下 2 mm 并放置于加工区域附近。利用水听器检测激光与沉积液相互作用时产生的力学信号,水听器前段敏感元件将检测到的力学信号转换成电学信号,再通过示波器进行数据采集。将示波器采集到的电信号与水听器的灵敏度相比,获得电化学复合沉积过程中激光冲击效应的声压值,即

$$p = \frac{V_m}{n_1}, \quad (1)$$

式中 p 为冲击效应声压值(MPa), V_m 为电信号幅值(mV), n_1 为水听器灵敏度(nV/Pa)。

2.3 实验过程

实验前将工具阳极和不锈钢阴极基板固定,并分别与脉冲信号发生器的正负极连接,同时将电流表串联于电路以调节电流大小。设置脉冲信号发生器的输出频率为 2 MHz,脉宽为 200 ns,平均电流为 5 mA。调整工作台高度使激光聚焦于阴极基体表面,使铂丝前段与激光光斑中心位置重合。水槽中加入配制好的电沉积溶液,调整液面高度,使液面高出阴极基体 3~4 mm,工具阳极与阴极基板起始间隙为 30 μ m。

沉积时,计算机控制工作台带动阴极基板进行三维运动。如图 2 所示,工件以 0.3 mm/s 的速度在平面内先做半径为 1 mm 的圆弧插补运动,然后沿 z 轴方向下移 6 μ m,以此记为一次循环,实验循环 75 次,逐层堆积得到一个圆环状的沉积体。图 3 为实验加工所得圆环状沉积体的局部图。

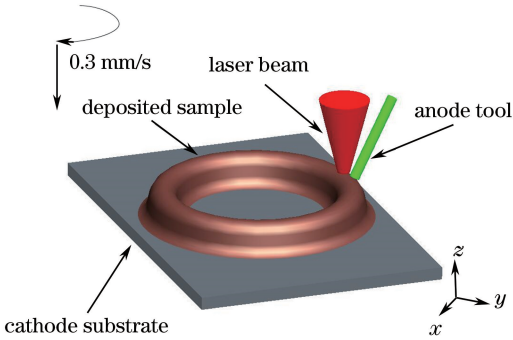


图 2 实验方法示意图

Fig. 2 Sketch of experimental method

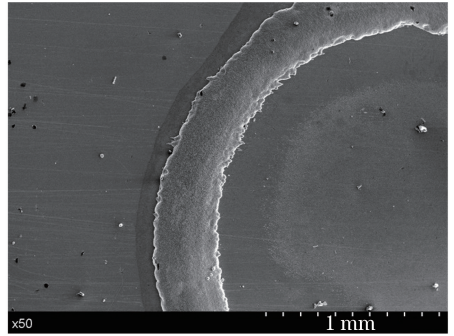


图 3 沉积体局部图

Fig. 3 Partial image of deposited sample

3 实验结果及分析

金属电沉积是一个电化学反应过程,主要步骤包括液相传质、前置转化、电化学反应和电结晶,通常由其中反应阻力最大、速度最慢的步骤控制。由于传质过程速度缓慢,液相中的反应离子引起电化学反应速度降低,进而造成阴极上电子积累过多,称为浓差极化。当带电离子在电极/溶液界面得失电子和发生还原反应的电化学反应速度缓慢时,阴极上电子积累过多,称为电化学极化。浓差极化和电化学极化都是可以控制电沉积的步骤,其中浓差极化受搅拌影响,随搅拌速率的增大而减小;电化学极化不受搅拌影响。在电结晶过程中,阴极过电位是形核与晶粒长大的能量来源,阴极过电位越高,形核速率越快,晶粒越细密^[10]。

3.1 激光的冲击效应

在激光电化学复合沉积过程中,脉冲激光透过溶液,照射到阴极基板表面时,激光的功率密度达到液体击穿阈值,在液面下的聚焦点产生高温高压的等离子体;等离子体向外膨胀辐照冲击并产生声压^[11]。在激光击穿溶液产生等离子体的同时伴随空泡空化效应,空泡在内外压差的作用下连续脉动形成空泡脉动冲击;空泡最后溃灭时,会形成作用于基板表面的射流冲击力^[12-13]。这种由激光对水下基板辐照产生的冲击效应,将影响金属电沉积的电化学反应过程。

为了分析激光冲击效应对电化学反应的影响,采用不同单脉冲能量照射阴极基板,检测激光冲击的力学信号。图 4 为采用水听器测得的激光单脉冲能量为 250 mJ 时的激光冲击波声压信号。图 5 为复合沉积中等离子体冲击波声压与激光单脉冲能量之间的关系。

由图 4 可以看出,激光可以在电化学沉积过程中产生了明显的冲击效应,等离子体冲击波信号强烈。另一方面,由于 CuSO_4 溶液对光吸收能力较强,声压信号衰减较快,空泡的脉动冲击信号在图 4 中没有表现,

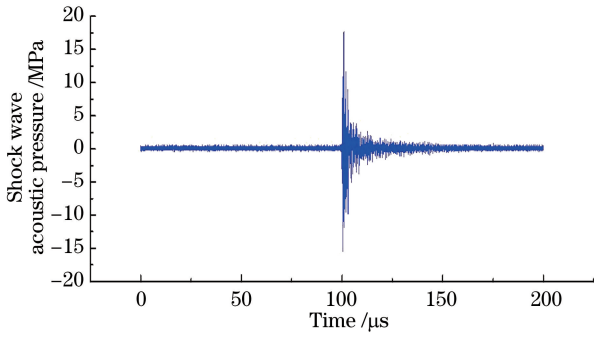


图 4 250 mJ 激光冲击波声压信号

Fig. 4 Shock wave acoustic pressure signal with laser pulse energy of 250 mJ

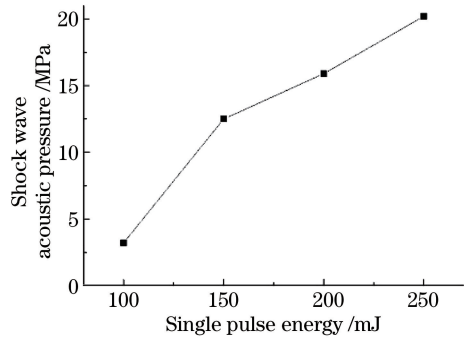


图 5 冲击效应与激光单脉冲能量之间的关系

Fig. 5 Relationship between shock effect and single laser pulse energy

但在实验过程中仍可观察到空泡及其溃灭。由图 5 可以看出,随着激光单脉冲能量的不断增加,等离子体冲击波的声压值不断增大。

在实验过程中,可以观察到激光单脉冲能量为 100 mJ 时,声压值较小,激光冲击效应不明显,在不溶性铂丝阳极上由于析氢反应产生的气泡会吸附在其前端,液面下有微弱闪光;激光单脉冲能量为 150 mJ 时,激光产生的搅拌效应增强,能清楚看到闪光并听到声响,同时吸附在铂丝电极上的气泡因激光所形成的冲击而脱离电极表面,在沉积液中消散;激光单脉冲能量为 200 mJ 时,液面出现微沸腾,析氢反应刚产生的气泡立即消散在沉积液中,局部区域内扰动增强,声响渐大,闪光明显;激光单脉冲能量为 250 mJ 及以上时,溶液剧烈沸腾,液面溅起水花,声响明显,剧烈扰动阻碍了电化学反应的正常进行,电化学反应减缓甚至停滞。

从上述分析可知,激光与沉积液相互作用,形成了以等离子体冲击为主的搅拌效应,抑制了浓差极化,使扩散层明显减薄。在定域电沉积中,阴阳两极之间电场极强,阴极大化主要表现为浓差极化,因此电沉积整个过程主要受扩散步骤控制。而引入激光后,利用激光冲击效应可以有效地减薄扩散层,从而形成以电化学反应步骤为控制要素的电化学沉积过程。电化学极化成为影响电沉积质量的主要因素,极化值越大,阴极过电位越大,晶核越易形成,晶粒越细密,表面形貌越平整。

为进一步揭示脉冲激光冲击效应对定域电沉积的影响,对沉积体的平均宽度与单脉冲能量之间的关系进行了分析,结果如图 6 所示。由图可知,激光辐照下制备的圆环状沉积体的宽度随激光单脉冲能量的增大而增大,且在 150~175 mJ 能量区间内,宽度大幅增大。这是因为激光单脉冲能量增加时,冲击效应加强,电化学反应速率加快。当单脉冲能量增大到一定程度时,由于等离子体屏蔽效应加强,电化学反应速度减慢,因此在 175~200 mJ 能量区间内沉积体宽度增大不明显。

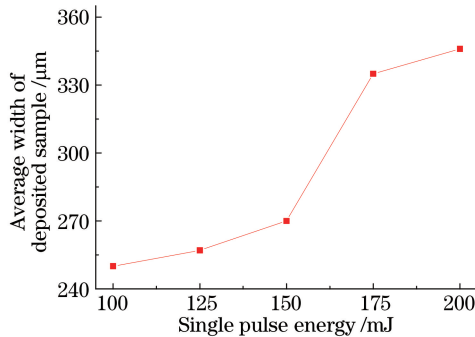


图 6 沉积体的平均宽度与激光单脉冲能量之间的关系

Fig. 6 Relationship between average width of deposited samples and single laser pulse energy

3.2 冲击效应对晶粒的影响

激光单脉冲能量分别为 0, 100, 125, 150, 175, 200 mJ (2 kHz) 时,沉积体的表面形貌扫描电子显微镜 (SEM) 图像如图 7 所示。比较图 7(a) 与图 7(b)~(f) 可知,与无激光辐照的沉积体相比,采用脉冲激光照射的沉积体晶粒更为细密,而且随着激光能量不断增大,晶粒尺寸不断减小且晶界之间无明显边界。此外,图

7(e)中局部区域内的晶粒尺寸与其余部分相比有明显减小,晶粒细化程度与图7(f)类似,说明激光的冲击效应可以提高沉积体晶粒的细化程度。

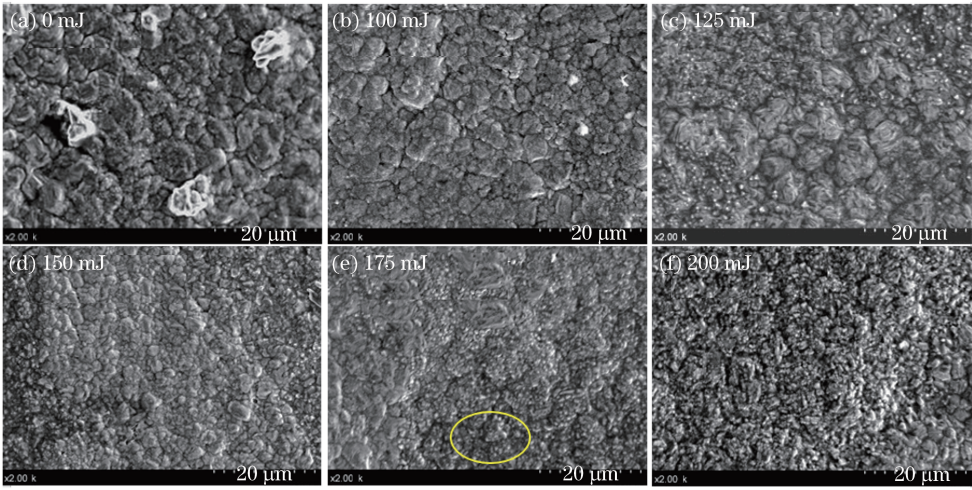


图 7 不同激光能量下沉积体的表面形貌 SEM 图像

Fig. 7 SEM images of surface morphologies of deposited samples under different laser energies

激光聚焦点处溶液被击穿,产生了等离子体冲击和空泡脉动的射流冲击,从而在沉积区域内产生多种形式的强搅拌,形成了一种独特的定域搅拌效应。在此效应下,金属离子加速从溶液内部向阴极表面迁移,增加了阴极表面离子浓度。另外,由于实验使用的是脉冲电源,相邻脉冲信号间有时间间隔,为及时补充阴极表面离子提供了所需时间,增加了阴极附近离子浓度。激光冲击效应与脉冲电源配合,极大地减薄了扩散层,抑制了浓差极化,为电化学沉积提供了良好的液相传质环境。浓差极化的有效抑制,大大提高了极限电流密度,增大了阴极过电位。随着阴极过电位的增大,形核率提升。当高温高压的等离子体作用于基板表面时,其表面微层易产生塑性变形,表面位错密度增大,形核中心增多^[14],从另一方面也提高了形核率。在激光与沉积液相互作用下,形成新核的速率加快,晶粒细化。

图 8 为不同激光单脉冲能量下形成的沉积体的截面形貌图。比较图 8(a)与图 8(b)~(f)可知,与无激光辐照下生成的沉积体相比,激光辐照下生成的沉积体内部气孔明显减小,晶粒呈无定向生长。图 8(a)中无激光辐照时形成的沉积体内孔隙较多且明显,晶粒形状主要呈粒状。随着激光单脉冲能量的增加,晶粒开始呈无定向生长,有粒状、条状及片状,如图 8(b)~(f)所示,在图 8(f)中可明显观察到气孔较少且晶粒密集、生长形状多样化。由于定域电化学沉积的特性,阴阳两极间隙间的电场较强,极易发生析氢反应,导致沉

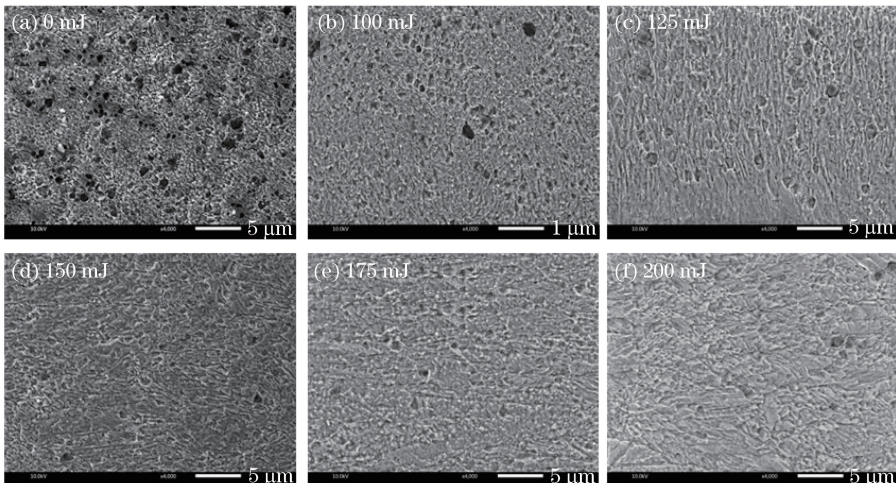


图 8 不同激光能量下沉积体的截面形貌 SEM 图像

Fig. 8 SEM images of cross-section morphologies of deposited samples under different laser energies

积体内部孔隙较多。在激光与沉积液相互作用所形成的多种冲击下,析氢反应减缓,沉积体内部孔隙减少,晶粒生长不定向且致密。

3.3 冲击效应对表面形貌的影响

图 9(a)为无激光辐照时定域电化学沉积得到的沉积体 SEM 图,图 9(b)为图 9(a)中的定域沉积体去除表面后得到的 SEM 图,图 9(c)为有激光辐照时定域电沉积得到的沉积体 SEM 图。从图 9 可以明显地看出,在激光辐照下得到的沉积体表面光洁平整。相反,无激光辐照时得到的沉积体容易出现疏松、裂纹、凸起等缺陷,且去除表面后发现较多的孔隙,如图 9(a)、(b)中的黄色标记所示。

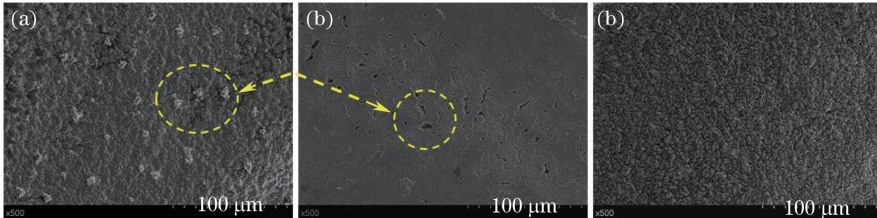


图 9 沉积体的 SEM 图像。(a)无激光辐照;(b)无激光辐照,去除表面;(c)激光辐照

Fig. 9 SEM images of deposited samples. (a) Laser off; (b) laser off, surface removed; (c) laser on

在定域电沉积过程中,由于阴极与阳极之间存在强电场,沉积速率较快,阴极表面易发生析氢反应。随着加工时间的增加,析氢量逐渐增多,析出的氢气气泡往往会滞留在沉积体表面,甚至出现滞留的氢气气泡被正在生长的沉积体包围,氢气气泡夹杂其中,此时沉积体易出现气孔、凸起、内部结构疏松等缺陷。激光辐照时,激光击穿沉积液产生的等离子体冲击波和空泡脉动冲击波先后冲击沉积体,有效地排除了滞留在沉积体中的氢气,降低了沉积体出现气孔的概率,改善了表面质量。此外,空泡溃灭会形成强烈的射流冲击,及时清除了沉积体及其周围的杂质和粒子,进一步提高了表面质量。

当普通定域电沉积反应进行到一定时间后,阴极极限电流密度趋于稳定,增大了浓差极化,导致新的晶核无法形成,原晶核继续生长,造成晶粒粗大,甚至局部异常生长形成凸起,降低了沉积体表面质量。激光辐照可以加大沉积过程中的极限电流密度,增大阴极过电位,促进晶粒细化。此外,沉积表面所形成的凸起易被等离子体和空泡射流冲击消除,所得沉积体表面更加平整光滑。

4 结 论

在定域电沉积加工过程中,引入激光进行复合加工实验,实时检测脉冲激光与沉积液相互作用产生的力学信号,通过微观分析方法,研究了不同激光能量对定域电沉积铜晶粒及其表面形貌的影响,结论如下。

1) 激光在电化学复合沉积过程中能形成以等离子体冲击为主的冲击效应,冲击效应随着激光能量的增加而增大;沉积体宽度随着激光能量的增加而增加,但激光能量增大至一定程度时,宽度增加不明显。

2) 与普通定域电沉积相比,脉冲激光的冲击效应可以形成独特的微区搅拌效应,有效改善液相传质环境,增大阴极过电位,使晶粒细化明显,沉积体内部气孔减少。激光与液体相互作用可以有效冲击沉积体表面,减少表面孔隙、裂纹等缺陷,提高表面形貌平整度。

参 考 文 献

- [1] Zhu Baoguo, Wang Zhenlong. Developments and applications of electrodeposition[J]. *Electromachining and Mould*, 2006(5): 1-6.
朱保国, 王振龙. 电铸技术的应用及发展[J]. *电加工与模具*, 2006(5): 1-6.
- [2] Byeon J H, Kim Y W. Ultrasound-assisted copper deposition on a polymer membrane and application for methanol steam reforming[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2013, 20(1): 472-477.
- [3] Ming Pingmei, Lü Yinding, Zhang Yan, *et al.* The research progress of magnetochemical deposition technology [J]. *Journal of Henan Polytechnic University*, 2011, 30(5): 571-576.
明平美, 吕印定, 张 燕, 等. 磁电化学沉积技术研究进展[J]. *河南理工大学学报*, 2011, 30(5): 571-576.
- [4] von Gutfeld R J, Acosta R E, Romankiw L T. Laser-enhanced plating and etching: Mechanisms and applications[J].

- IBM Journal of Research and Development, 1982, 26(2): 136-144.
- [5] Shafeev G A, Hoffmann P. Light-enhanced electroless Cu deposition on laser-treated polyimide surface[J]. Applied Surface Science, 1999, 138-139: 455-460.
- [6] Chen S H, Lin J. 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.
- [7] Liang Zhijie, Yan Tao. Research on experiments of laser enhanced electro brush plating technology[J]. China Surface Engineering, 2006, 19(5): 190-194.
梁志杰, 闫 涛. 激光强化电刷镀技术试验研究[J]. 中国表面工程, 2006, 19(5): 190-194.
- [8] Ding Qingming, Yao Jianhua, Kong Fanzhi. Microstructure and microhardness of NiAl/nano Al₂O₃ electroless composite plated coating by laser hardening[J]. Infrared and Laser Engineering, 2011, 40(4): 655-658.
丁庆明, 姚建华, 孔凡志. 激光强化 NiAl/纳米 Al₂O₃ 复合镀层的显微组织与显微硬度[J]. 红外与激光工程, 2011, 40(4): 655-658.
- [9] Zhang Changtao, Zhang Zhaoyang, Cai Mingxia, *et al.* Effect of pulsed laser thermal shock to electro-deposition[J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(1): 65-70.
张长桃, 张朝阳, 蔡明霞, 等. 脉冲激光热力冲击效应对电沉积的作用[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(1): 65-70.
- [10] Fan Hui. Studies on the character of metal material surface machining by composite electrodeposition and laser cladding strengthening[D]. Nanjing: Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, 2005: 20-26.
范 晖. 金属材料表层复合电沉积及激光强化工艺研究[D]. 南京: 南京航空航天大学, 2005: 20-26.
- [11] Li Ming. Theoretical and experimental studies on high power laser induced liquid plasma [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010: 69-78.
李 明. 高功率激光诱导液体介质产生等离子体的理论研究和实验测试[D]. 南京: 南京理工大学, 2010: 69-78.
- [12] Li Xuwei, Chen Chuanguo, Zhang Xianzeng, *et al.* Influence of different defocus conditions on vapor channel induced by pulsed CO₂ laser[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(2): 0217001.
李旭伟, 陈传国, 张先增, 等. 聚焦辐照条件对脉冲 CO₂ 激光诱导液体气穴通道效应的影响[J]. 光学学报, 2015, 35(2): 0217001.
- [13] Lü Tao, Chen Fang, Zhang Wei. Experimental study of cavitation bubble and shock wave induced by Q-switched focused laser pulse underwater[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(5): 051401.
吕 涛, 陈 昉, 张 伟. 聚焦调 Q 脉冲激光水下诱导空化泡和冲击波实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(5): 051401.
- [14] Chen Zhuping. Special electroplating technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004: 172-186.
陈祝平. 特种电镀技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004: 172-186.