

不锈钢表面定域金镀层的激光诱导电沉积试验研究

徐坤*, 郭盛, 冷志豪, 戴学仁, 沈文嵘, 吴予澄, 鲁金忠, 张朝阳

江苏大学机械工程学院, 江苏 镇江 212013

摘要 为了解决 316L 不锈钢基板直接电沉积的困难、前处理复杂和现有局部电沉积技术柔性差的问题,在电沉积系统中引入激光,在利用激光去除不锈钢表面氧化膜的同时实现了无掩模诱导定域电沉积。采用扫描电子显微镜、X 射线色散谱分析法、循环伏安法和电流-时间曲线对加工机理及镀层性能进行了理论和试验分析,研究了激光的单脉冲能量、扫描速度和脉冲频率对镀层表面形貌的影响规律,并研究了热累积效应对沉积精度的影响。试验结果表明,激光的引入可以在未经前处理的不锈钢表面实现局部电沉积,且镀层表面质量、耐腐蚀性和结合力较好,尺寸精度和沉积速率高。

关键词 激光技术; 电沉积; 不锈钢; 定域金镀层; 氧化膜

中图分类号 TN249

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.2202003

1 引言

随着电子工业的迅速发展,电子器件的功能性表面制备成为了高精尖电子元件应用的关键^[1-2],常见材料 316L 不锈钢的功能性电镀金需求日益增加。不锈钢表面极易在空气中形成致密的钝化膜,阻碍不锈钢表面的直接电镀,为了得到光亮、致密的金镀层,工业上需要对不锈钢表面进行酸洗、预镀等多道前处理工序^[3],工艺繁琐,且表面处理不当容易造成镀层起皮、脱落。

鉴于电子器件的局部功能性需求和贵金属镀层的高成本限制,企业一般采用局部电镀方法进行生产。常用的定域电沉积金镀层方法是采用全部沉积再刻蚀或者屏蔽非镀面再沉积的方法进行加工:前者费时,成本过高,且容易造成基底损伤;后者利用仿形夹具或采用可剥掩模胶进行作业,步骤繁琐,分步操作效率低^[4-5]。随着电子器件性能的不不断提升,产品结构趋于复杂且对沉积区域尺寸精度提出了越来越高的要求,仿形夹具设计及制作难度越来越大,常用的定域电沉积金镀层方法生产效率及成品率不断下降,难以满足高端产品的生产需求。因此开发一种新型高效的微细电化学局域沉积金技术具有重要意义。

激光由于具有高相干性和高功率密度等特性而被引入电沉积的研究中。叶匀分等^[6]利用激光强化喷射技术在不锈钢上实现了局部电沉积,利用激光照射提高了沉积电流效率,改善了镀层质量及其与基体的结

合力。Wang 等^[7]利用激光清洗对不锈钢表面进行了前处理,激光的热效应导致基底上形成了规则的环形叠加熔池形貌,镀层与基底机械连锁,提高了结合力,改善了力学性能。Grishko 等^[8]利用氩激光对氰化物溶液中的金和铜进行了增强电沉积,指出激光导致的阴极表面热活化是提高电沉积速率的关键,但是过高的激光能量会击穿溶液并使之沸腾,反而降低了镀层质量。Wu 等^[9]在电沉积中引入激光制备非晶态镍磷合金镀层,激光热效应不仅促进了具有更小晶核和更高密度的非晶态镍磷合金的形成,而且提高了镀层的耐蚀性、硬度和耐磨性,并且激光热能抵消了部分残余拉伸应力。聂昕等^[10]研究了脉冲激光冲击效应对定域电沉积铜的影响,探讨了激光辅助微细电极局部电沉积的机理,提出激光的热效应能促进晶粒成核,加快电化学反应速度并能显著细化晶粒,避免缺陷的积累。

目前学者对不锈钢基板电镀中引入激光的研究主要集中在电沉积前处理步骤的优化,包括激光清洗和激光刻蚀去除氧化膜,对激光复合电沉积的研究主要集中在利用激光强化电沉积改善镀层质量^[11-14],以及半导体基板的激光定域电沉积^[15-18],而关于不锈钢基体前处理和激光诱导定域电沉积的同步进行研究鲜有报道。从理论上来说,利用激光的热效应实现不锈钢基体活化和电沉积金镀层的一体化工艺是合理可行的。本文介绍了激光诱导电沉积金镀层的制备原理,讨论了激光单脉冲能量、扫描速度和脉冲频率对镀层

收稿日期: 2021-12-27; 修回日期: 2022-02-17; 录用日期: 2022-02-23

基金项目: 国家自然科学基金(52105449)、江苏省博士后科研资助计划(2021K264B)、江苏省研究生实践创新计划(SJCX21_1679)

通信作者: *xukun@ujs.edu.cn

表面形貌的影响,并利用该工艺实现了典型图案的制备,简化了不锈钢电镀的步骤,提高了电镀效率。

2 试验装置及方法

2.1 试验设备

搭建了图 1 所示的激光诱导电沉积制备定域金镀层的试验平台,主要包括激光辐照系统和电沉积系统。激光辐照系统采用纳秒激光微加工系统,激光波长为 1064 nm,激光峰值功率为 60 W,激

光重复频率范围为 1~4000 kHz,脉冲宽度为 1~500 ns 可调,最大扫描速度为 6000 mm/s。电沉积系统采用函数/任意波形发生器作为电沉积电源,脉冲频率范围为 0~3000 Hz,占空比为 20%~100%。

利用扫描电镜(SEM)观察镀层的表面形貌,并使用附设的能谱仪(EDS)随机选取 5 点测试镀层元素含量。使用激光扫描共聚焦显微镜测量沉积层的厚度和粗糙度以及定域沉积层的三维表面形貌。

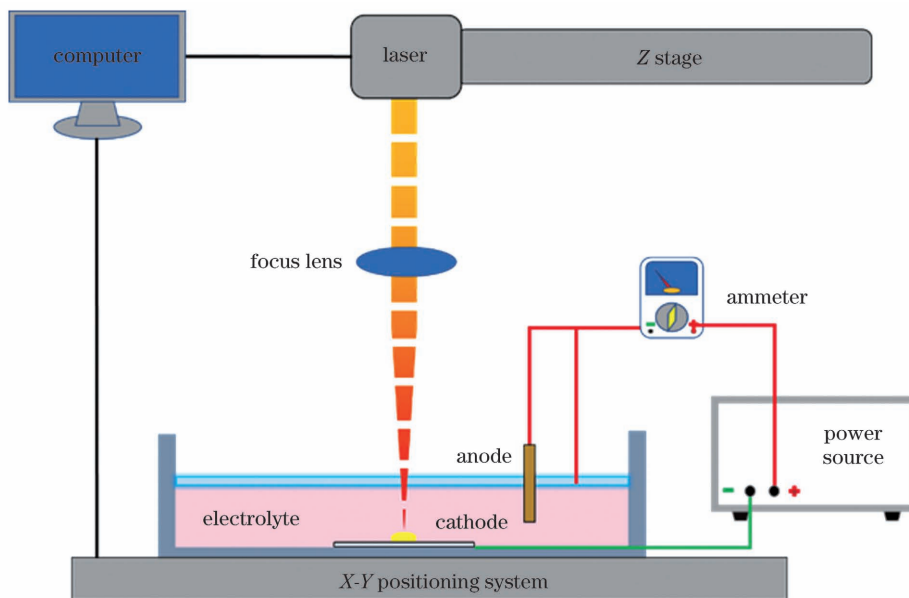


图 1 激光诱导无掩膜定域电沉积金系统示意图

Fig. 1 Schematic of laser-induced maskless localized electrodeposition system

2.2 试验材料及加工参数

制备了电沉积夹具来实现电场均匀分布的效果,夹具由绝缘材料制成,内部充满粉色透明溶液。脉冲电源的正极连接工作阳极和辅助阳极,负极连接阴极

基板(316L 不锈钢,尺寸为 20.00 mm×30.00 mm×0.15 mm)。

电沉积液的配方以及加工过程中选用的电参数和激光参数如表 1 所示。

表 1 激光诱导电沉积金镀层的加工参数

Table 1 Processing parameters of laser induced electrodeposition gold coating

Parameter	Content
Mass concentration of $K[Au(CN)_2]$	6 g/L
Mass concentration of $H_3C_6H_5O_7$	70 g/L
Mass concentration of $K_3C_6H_5O_7$	90 g/L
Mass concentration of $CoSO_4 \cdot 7H_2O$	3 g/L
pH value	3.9-4.0
Ambient temperature	25 °C
Anode	Ruthenium iridium titanium mesh
Cathode	316L stainless steel
Liquid layer thickness	1 mm
Voltage	1.8 V @ < 2 mA
Scanning line spacing	40 μm
Repetition rate of pulse power	1000 Hz
Duty cycle of pulse power	50%

3 试验结果与讨论

3.1 加工机理分析

激光诱导不锈钢电化学沉积原理如图 2 所示,其加工原理有以下三点:

1) 激光清洗可去除不锈钢基底的钝化膜,起到活化作用。激光扫描可有效去除基板表面的钝化膜、吸附的油脂和颗粒物,消除表面划痕、孔洞以及微凸起等缺陷,改善基底形貌。

2) 激光在清洗不锈钢表面的同时,余留的热量提

高了固液的界面温度,增大了电沉积过程中的极限电流密度^[19],降低了反应活化能,诱导基板发生了电沉积。

3) 当激光进行重复扫描时,已存在的金镀层表面光亮,对激光反射率较高,激光不会对镀层造成损伤。已发生电沉积的区域继续累积能量,热累积效应迅速增大了阴极的极限电流密度,激光辐照区域的溶液与周围溶液产生热梯度,发生强烈的微区搅拌^[20],抑制了浓差极化,提高了传质效率和沉积速度,从而实现了镀层沉积速率和表面质量的提高。

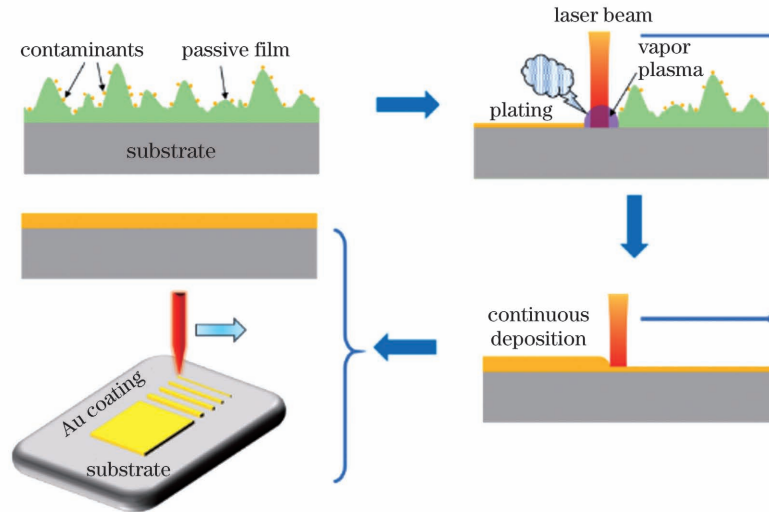


图 2 激光诱导不锈钢表面电沉积金的原理图

Fig. 2 Schematics of laser induced electrodeposition gold on stainless steel surface

3.2 激光诱导不锈钢表面沉积的作用分析

为了验证激光对不锈钢表面钝化膜的清洗作用,对原基板和经过激光扫描后的基板的截面进行了 EDS 元素分析,结果如图 3 所示。如图 3(a) 所示,区域 I 是不锈钢表面附着氧化物和颗粒物等杂质的污染层,氧含量(质量分数)达到 35%,区域 II 为污染层与基

体的分界区域,氧含量(质量分数)为 3.45%,而基体 III 中氧含量(体积分数)仅为 0.85%。图 3(b) 显示了不锈钢表面经激光扫描后的截面形貌。可以清晰地看到:被激光扫描后的表面平整,镀层的表面粗糙度得到改善;区域 IV 的氧含量(质量分数)为 2.64%,远小于区域 I 中的氧含量,说明不锈钢表面的污染层被有效去除。

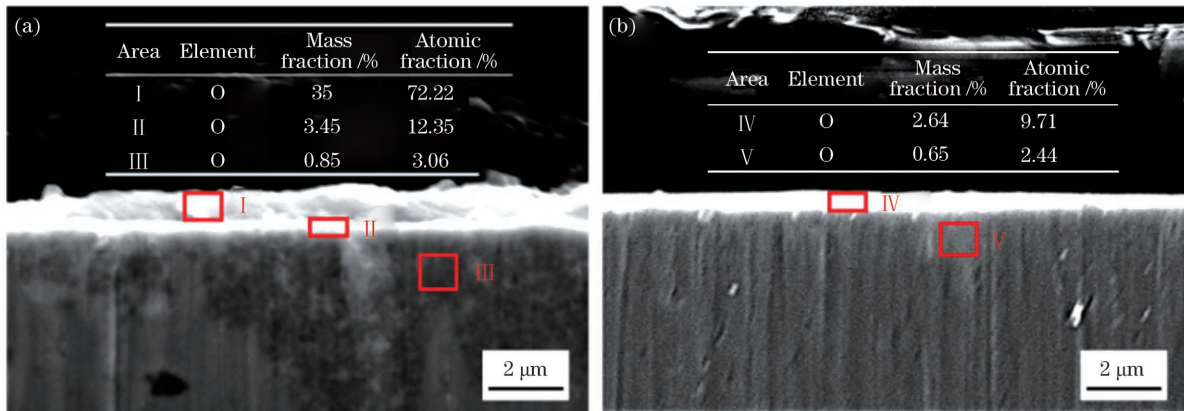


图 3 激光扫描前后 316L 不锈钢基底截面的 EDS 分析。(a) 激光扫描前;(b) 激光扫描后

Fig. 3 EDS analysis of 316L stainless steel substrate cross-section before and after laser scanning. (a) Before laser scanning; (b) after laser scanning

在尺寸为 10 mm × 10 mm 的正方形基板区域测试了激光扫描前后的循环伏安法(CV)曲线,如图 4 所

示。可以观察到曲线中的还原峰位置发生了变化,激光扫描后基板的还原电位(E)从 -0.229 V 正移至

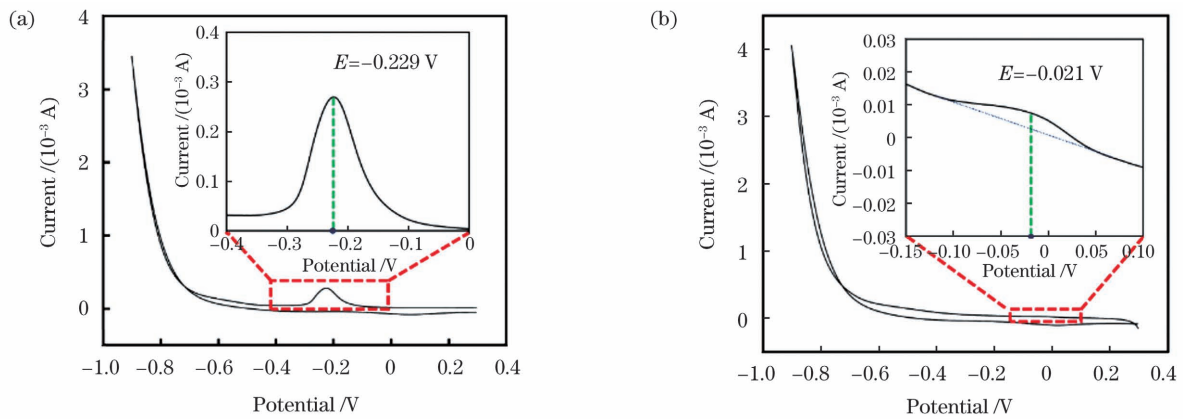


图 4 激光扫描前后 316L 不锈钢基底的 CV 曲线。(a)激光扫描前;(b)激光扫描后

Fig. 4 CV curves of 316L stainless steel substrate before and after laser scanning. (a) Before laser scanning; (b) after laser scanning

-0.021 V,说明还原过程得到了促进,进一步证明了激光去除表面污染层后,基板的还原能力加强,这为金镀层的沉积提供了基础条件。

为了分析测试激光的热效应对金镀层沉积过程的影响,在尺寸为 10 mm×10 mm 的基板上,利用激光持续扫描 1 mm×1 mm 的正方形区域,激光单脉冲能量为 4 μJ,辐照时间为 200 s,基板在激光作用下的电流-时间曲线如图 5 所示。可以看出,在激光辐照的前 150 s 内电流迅速增大,之后的 50 s 内由于沉积液温度的稳定,电流也保持平稳。当激光停止辐照时,电流急剧下降。电流的变化趋势验证了激光热效应提高极限电流密度是实现镀层进一步沉积的关键。

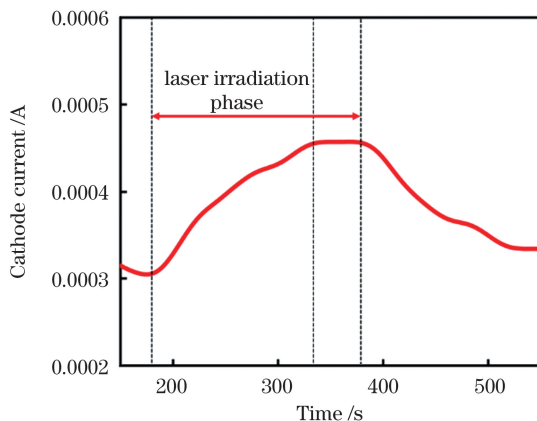


图 5 激光单脉冲能量为 4 μJ 时的电流-时间曲线

Fig. 5 Current-time curve when energy of laser single pulse is 4 μJ

3.3 激光单脉冲能量对镀层形貌的影响

为了探究不同激光单脉冲能量对金镀层形貌的影响,利用扫描电子显微镜和激光扫描共聚焦显微镜 (CLSM) 观察镀层在激光单脉冲能量为 1~9 μJ 时的形貌变化。所用激光频率 (f) 为 3 MHz,扫描速度 (v) 为 10 mm/s,扫描次数 (n) 为 2,离焦量 (z) 为 0 mm。

由图 6(a)~(c) 可以看出,随着单脉冲能量的提高,镀层的表面形貌得到改善,基板裸露区域逐渐消

失,镀层的气孔等缺陷减少。这主要是因为当激光单脉冲能量较小时,激光能量不足以去除不锈钢钝化膜,镀层无法全部覆盖基板表面。当激光单脉冲能量逐渐提高时,基板表面钝化膜逐渐被去除,金镀层的致密性和平整度得到提高。但当激光单脉冲能量进一步增大时,如图 6(e) 所示,镀层的缺陷逐渐增多,沉积部位不均匀,形貌质量下降。这主要是因为激光单脉冲能量增大时,虽然基板表面氧化膜被去除,但是过高的能量导致阴极表面溶液发生局部沸腾和飞溅现象,镀层表面产生大量凸起和气孔等缺陷,阻碍了晶粒的生成和镀层厚度的增加。

利用激光扫描共聚焦显微镜测量对比了激光单脉冲能量为 0~9 μJ 时的镀层粗糙度,结果如图 7 所示,镀层的粗糙度变化规律与表面形貌的变化规律一致,但将激光扫描后的镀层与不锈钢原表面对比发现,激光扫描后的镀层粗糙度均小于不锈钢原镀层,说明激光单脉冲能量均能对表面粗糙度起到增益效果。

为了进一步研究激光单脉冲能量对镀层覆盖率的影响,分别对基板和激光单脉冲能量为 1、5、9 μJ 时制备的镀层典型部位进行了 EDS 分析,主要观察镀层中 Au、Fe、O 元素含量的变化趋势。如图 8 所示,在镀层形貌质量提高的过程中,Au 元素含量逐渐上升,Fe 和 O 元素含量呈下降趋势。激光能量过低或过高时制备的镀层含 O 量和含 Fe 量均偏高,但两种参数下制备的镀层元素差别较大。当单脉冲能量为 1 μJ 时,镀层 Au 含量(质量分数)为 2.85%,而当单脉冲能量提高到 9 μJ 时,Au 含量(质量分数)为 83.85%。这主要是因为上文中提到的镀层形貌缺陷的形成机理不同。对于图 8(b) 中的镀层缺陷,主要是激光能量太小不足以去除氧化膜,部分激光扫描区域无法发生沉积,从而基板露出。对于图 8(d) 中的缺陷,主要是激光能量过大,阻碍了金镀层的进一步生成,镀层较薄且致密度差,造成了 Au 元素含量的下降。

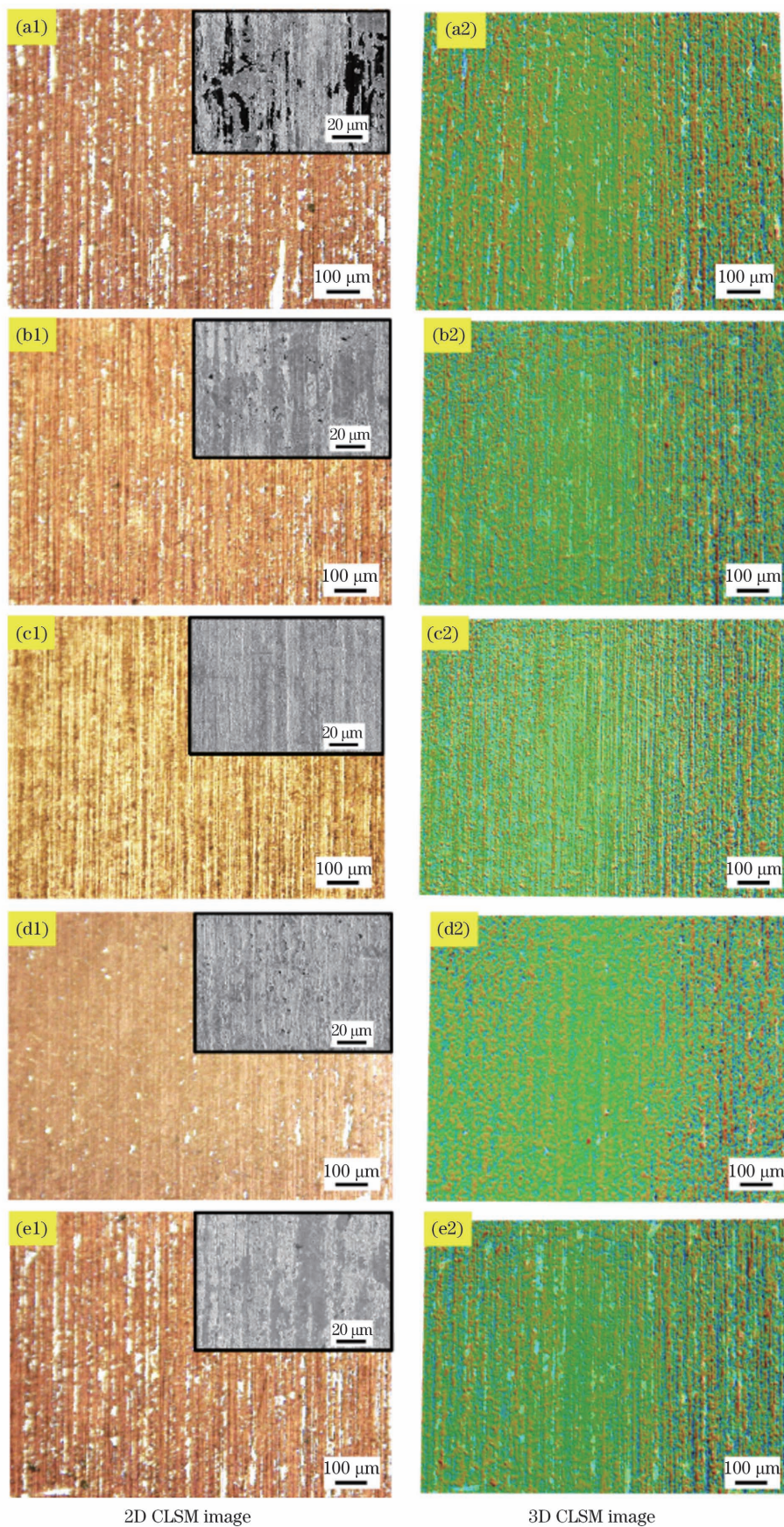


图 6 不同单脉冲能量下金镀层表面形貌的对比图, 插图为二维 SEM 图。(a1)(a2) 1 μJ ; (b1)(b2) 3 μJ ; (c1)(c2) 5 μJ ; (d1)(d2) 7 μJ ; (e1)(e2) 9 μJ

Fig. 6 Comparison of surface morphologies of gold coatings under different single pulse energy with 2D SEM images shown in insets. (a1)(a2) 1 μJ ; (b1)(b2) 3 μJ ; (c1)(c2) 5 μJ ; (d1)(d2) 7 μJ ; (e1)(e2) 9 μJ

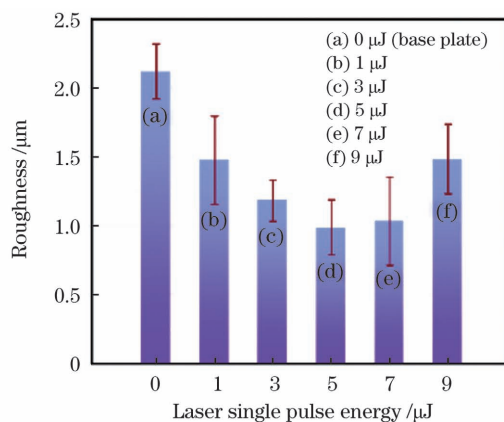


图 7 不同单脉冲能量下金镀层粗糙度的对比图

Fig. 7 Comparison of roughness of gold coatings under different single pulse energy

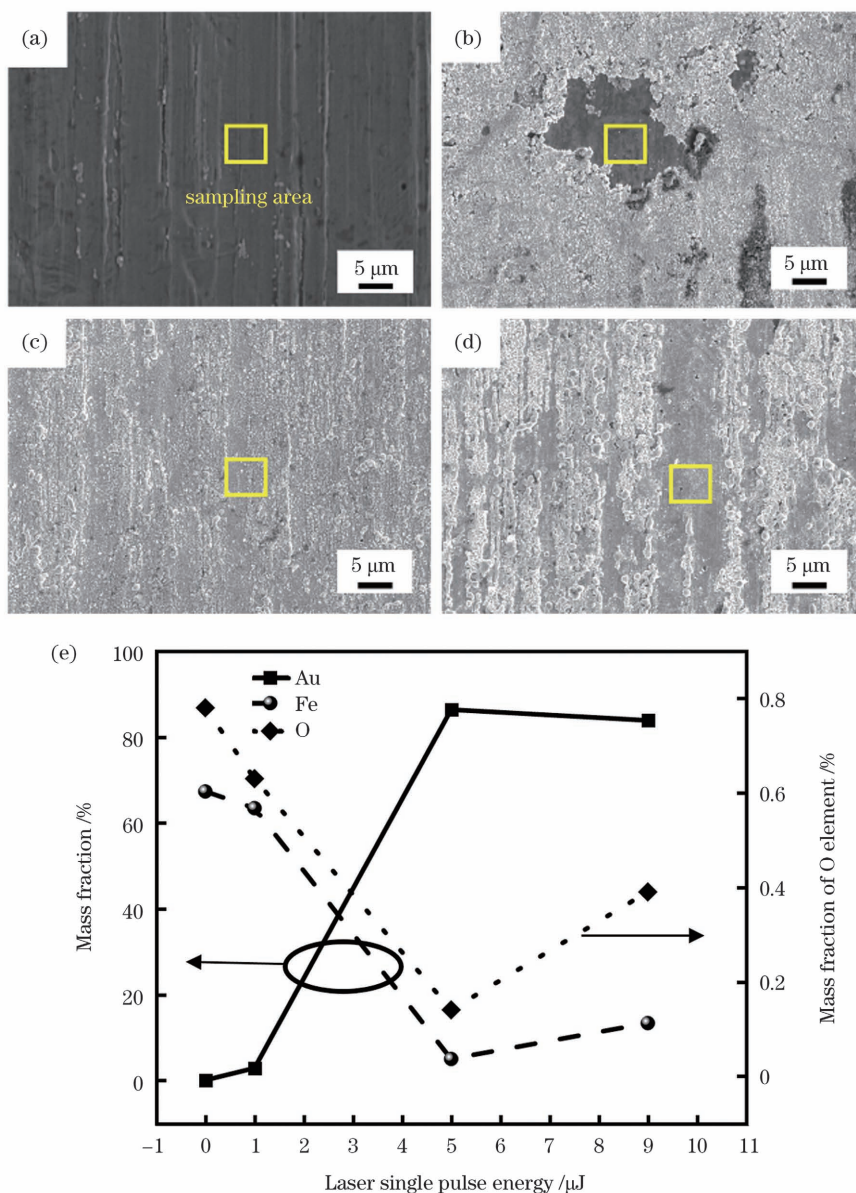


图 8 不同单脉冲能量下金镀层典型区域的 EDS 图和元素含量。 (a) 0 μJ (基板); (b) 1 μJ ; (c) 5 μJ ; (d) 9 μJ ; (e) 元素含量
Fig. 8 EDS diagrams and element contents of typical areas of gold coating under different single pulse energy. (a) 0 μJ (base plate); (b) 1 μJ ; (c) 5 μJ ; (d) 9 μJ ; (e) element contents

3.4 激光扫描速度和脉冲频率对镀层形貌的影响

为了研究激光扫描速度和脉冲频率对镀层形貌的影响,在激光脉冲频率(3000 kHz)和单脉冲能量(5 μJ)保持恒定的情况下,对不同扫描速度(1~20 mm/s)下制备的镀层进行二维和三维形貌拍摄以及表面轮廓曲线测量。如图 9、10 所示,激光扫描速度的变化对金镀层形貌的影响较大,随着扫描速度的逐渐上升(1~10 mm/s),镀层覆盖率和致密度显著增大,晶粒尺寸减小,镀层表面平整度得到提高。这是由于扫描速度较低时,镀层表面热量累积过高,固液表面发生沸腾,阻碍了 Au 原子在基体表面上的成核生长,从而金镀层未均匀覆盖不锈钢表面,镀层表面形貌质量不佳,晶粒尺寸粗大,故线粗糙度增大。

随着扫描速度的增加,基板表面热传递逐渐处于平衡状态,不锈钢基体表面上存在大量均匀可供 Au 原子形核的活性位点,镀层的成核效率增加,表面形貌得到明显改善。但随着扫描速度的进一步提高(10~20 mm/s),镀层的覆盖率和致密度均明显减小。这主要是由于激光扫描速度过高,同区域内的激光脉冲个数较少,激光热累积效应较低。另外,过高的扫描速度降低了激光光斑重叠率,激光光斑作用的区域不连续,导致基板受热不均匀,降低了表面形貌质量。

为了进一步研究激光的热效应对金镀层成核生长规律的影响,在不锈钢氧化膜被完全清除的基础上,保

持单脉冲能量(5 μJ)和扫描速度(10 mm/s)不变,对不同激光脉冲频率(500~4000 kHz)下制备的镀层进行二维形貌分析。由图 11 可知:不锈钢表面基本都被镀层覆盖,说明第一阶段氧化膜的去除已完成;随着激光重复频率的增大,镀层的表面形貌质量升高且逐渐趋于稳定。这主要是因为脉冲频率升高时(500~3000 kHz),单位时间内的激光脉冲数增加,基板上同一位置被激光照射的次数增加,激光热效应的累积作用增强,显著提高了固液界面温度。根据 Nernst 方程^[21]:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\alpha_0}{\alpha_r}, \quad (1)$$

式中: E 为平衡电位; E_0 为标准电极电位; R 为摩尔气体常数; T 为绝对温度; n 为反应电子数; F 为法拉第常数($9.6485 \times 10^4 \text{ C/mol}$); α_0 为溶液活度; α_r 为离子活度。随着激光照射区域温度的升高,反应的平衡电位 E 也随之升高。根据阴极过电位公式^[22]:

$$\eta_c = E - E_c, \quad (2)$$

式中: η_c 为阴极过电位; E_c 为阴极电位。由式(1)、(2)可知,阴极过电位随着温度的上升而升高,有效提高了电子的转移速率,加快了电沉积过程中的形核速率,细化了晶粒^[23],极大改善了镀层表面质量。

当激光脉冲频率进一步增加时(3000~4000 kHz)时,单位区域内的脉冲数达到极限,再增加脉冲频率时激光热累积效应的增益效果减弱,镀层表面质量趋于稳定。

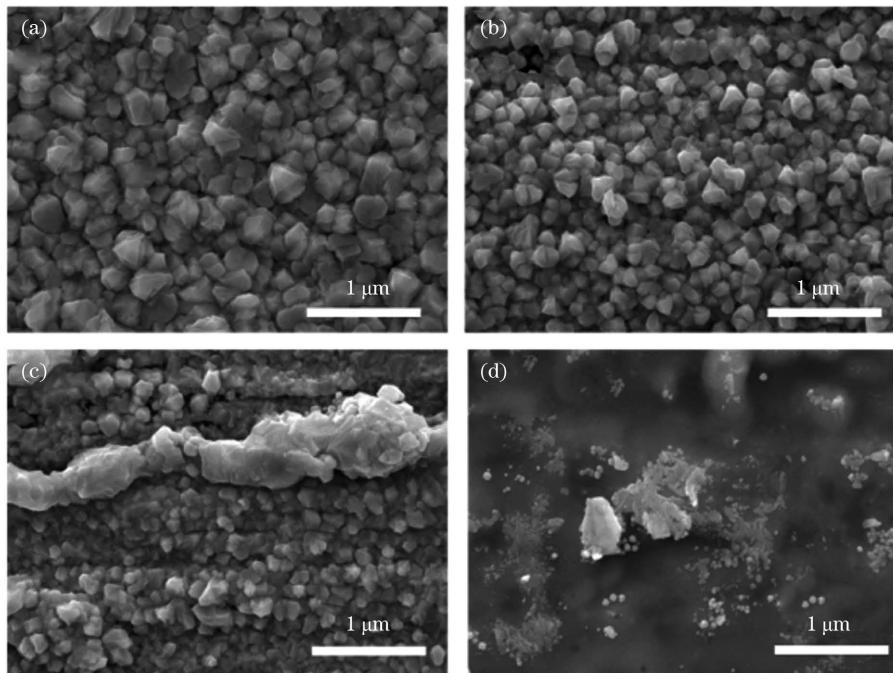


图 9 不同激光扫描速度下金镀层的高倍形貌图。

(a) 5 mm/s; (b) 10 mm/s; (c) 15 mm/s; (d) 20 mm/s

Fig. 9 High-magnification morphologies of gold coatings under different laser scanning speeds. (a) 5 mm/s; (b) 10 mm/s; (c) 15 mm/s; (d) 20 mm/s

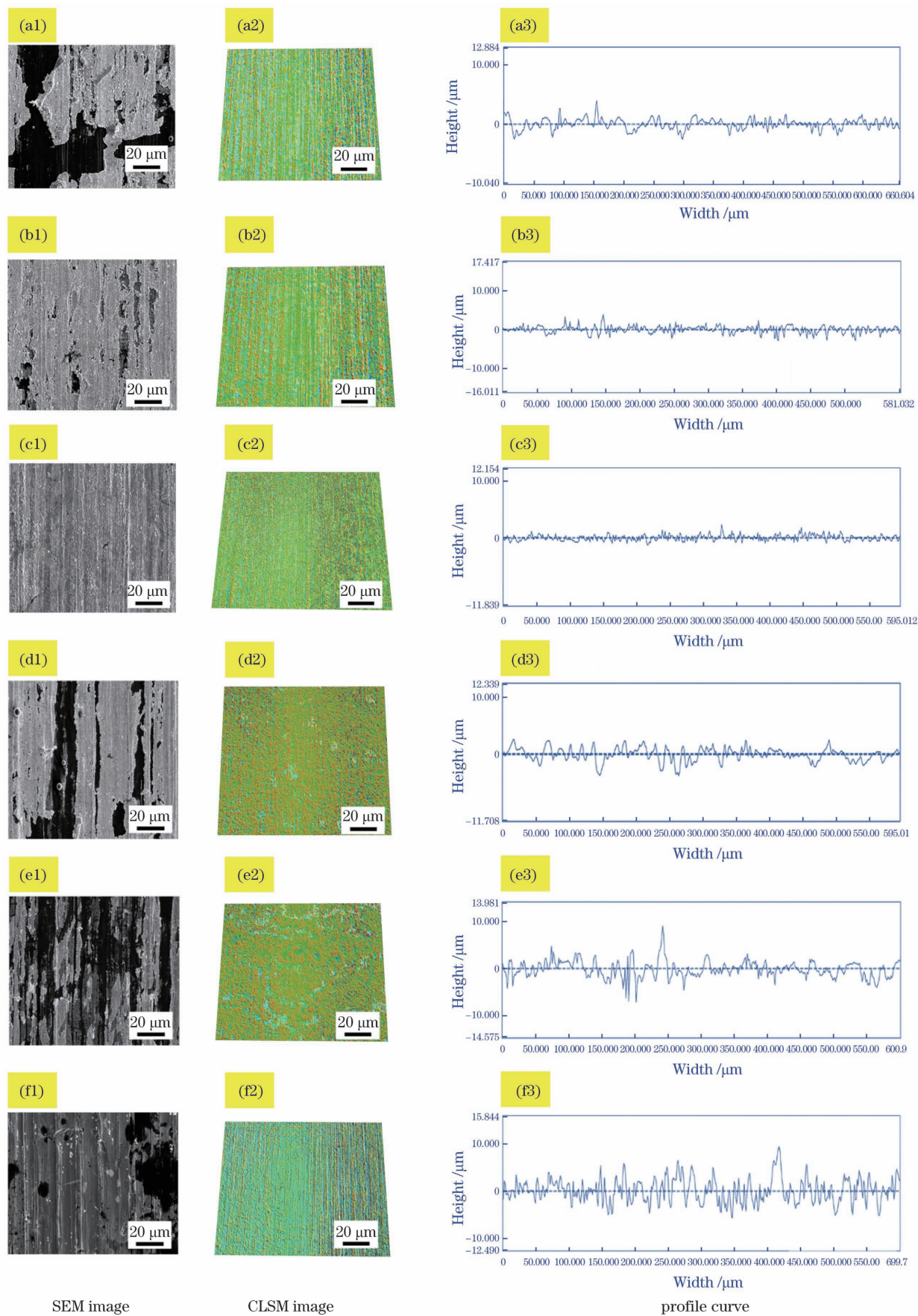


图 10 不同激光扫描速度下的金镀层形貌和轮廓曲线。(a1)~(a3) 1 mm/s;(b1)~(b3) 5 mm/s;(c1)~(c3) 10 mm/s;(d1)~(d3) 15 mm/s;(e1)~(e3) 20 mm/s;(f1)~(f3) 基板

Fig. 10 Morphologies and profile curves of gold coatings under different laser scanning speeds. (a1)~(a3) 1 mm/s; (b1)~(b3) 5 mm/s; (c1)~(c3) 10 mm/s; (d1)~(d3) 15 mm/s; (e1)~(e3) 20 mm/s; (f1)~(f3) base plate

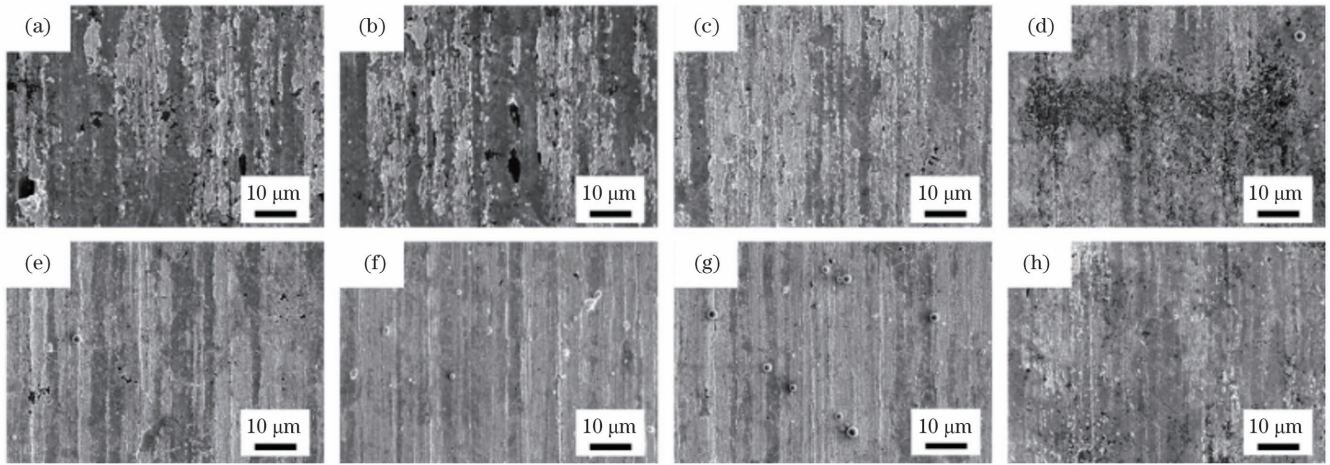


图 11 不同激光脉冲频率下的金镀层 SEM 图。(a) 500 kHz; (b) 1000 kHz; (c) 1500 kHz; (d) 2000 kHz; (e) 2500 kHz; (f) 3000 kHz; (g) 3500 kHz; (h) 4000 kHz

Fig. 11 SEM images of gold coatings under different laser pulse frequencies. (a) 500 kHz; (b) 1000 kHz; (c) 1500 kHz; (d) 2000 kHz; (e) 2500 kHz; (f) 3000 kHz; (g) 3500 kHz; (h) 4000 kHz

3.5 热累积效应对沉积精度的影响

在试验中发现,过高的激光热累积效应会使激光未扫描区域发生杂散沉积,大大降低镀层的尺寸精度。为了研究激光热累积效应对沉积精度的影响,在不同激光功率(5 ~ 40 W)下制备两个相邻的 3 mm × 3 mm 正方形区域,间隔为 900 μm,并进行了 SEM 和

EDS 分析。从图 12 中可以发现,随着激光功率的提高,两镀层中间出现的杂散沉积逐渐增多,直到将间隔填满。这主要是因为过高的激光热量在镀层外部溢出,基板上氧化膜的缺陷和薄弱区域发生了浅表面杂散沉积,该沉积稀疏且附着力低,表面形貌质量差,大大降低了沉积尺寸精度。

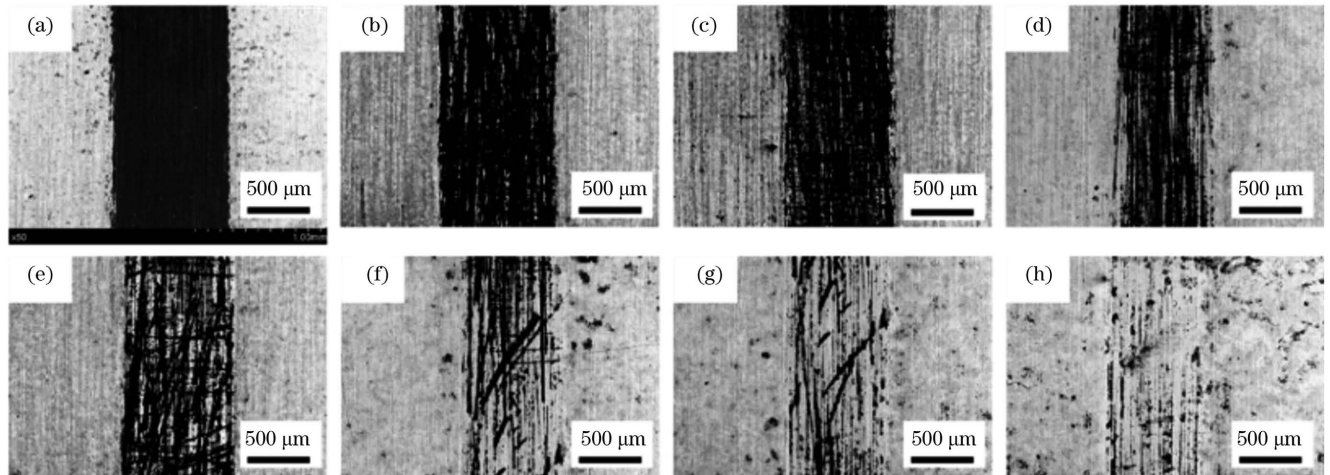


图 12 不同激光功率下的正方形金镀层间隔区域的 SEM 图。(a) 5 W; (b) 10 W; (c) 15 W; (d) 20 W; (e) 25 W; (f) 30 W; (g) 35 W; (h) 40 W

Fig. 12 SEM images of interval areas of square gold coatings under different laser powers. (a) 5 W; (b) 10 W; (c) 15 W; (d) 20 W; (e) 25 W; (f) 30 W; (g) 35 W; (h) 40 W

如图 13、14 所示,对两个激光功率(5 W, 30 W)下制备的镀层间隔进行 EDS 面扫元素分析。可以明显看出,当激光功率为 5 W 时,镀层和基底的元素分布界面清晰,镀层的 Fe、Cr 和 O 元素含量较少;但当激光功率为 30 W 时,杂散沉积的 Fe、Cr 和 O 元素含量明显大于普通镀层,镀层的间隔处出现了较明显的 Au 镀层,说明激光功率的提升导致激光热累积效应过多,出现了不良反应,对周围非镀区域影响较

大,产生的杂散沉积影响了镀层的外观形貌和尺寸精度,并造成相邻镀区镀层连接,无法满足制造指标要求和用户需求,且造成镀液的浪费。在图 13 中可以清晰地看出,间隔处杂散沉积的 Au 元素分布密度小于普通镀层且存在漏镀的情况,这表明杂散沉积虽然也由热效应诱导形成,但是由于没有去除氧化膜,杂散沉积层的均匀度和致密度都较低,属于无效沉积。

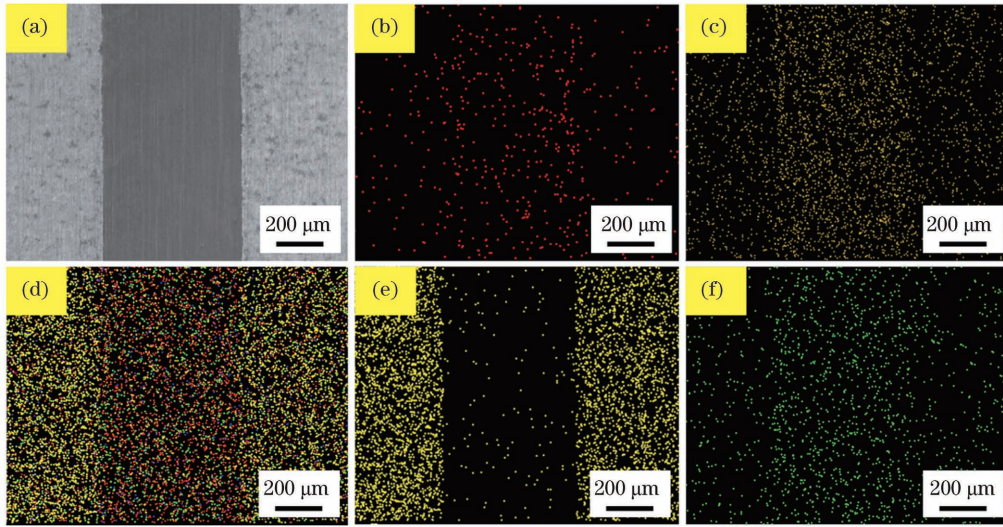


图 13 激光功率为 5 W 时正方形金镀层间隔区域的 EDS 图。(a)SEM;(b)O;(c)Fe;(d)元素叠加;(e)Au;(f)Cr

Fig. 13 EDS diagrams of square gold coating interval area when laser power is 5 W. (a) SEM; (b) O; (c) Fe; (d) element overlay; (e) Au; (f) Cr

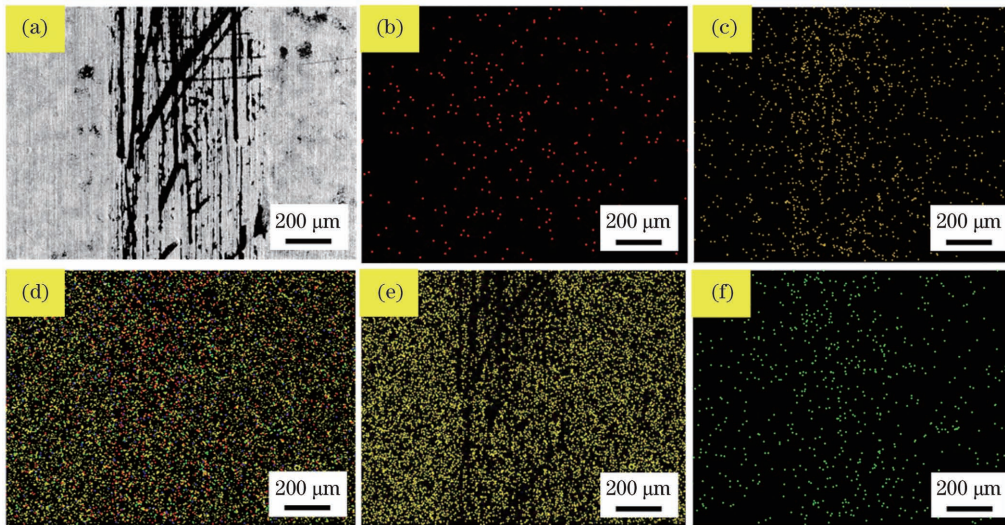


图 14 激光功率为 30 W 时正方形金镀层间隔区域的 EDS 图。(a)SEM;(b)O;(c)Fe;(d)元素叠加;(e)Au;(f)Cr

Fig. 14 EDS diagrams of square gold coating interval area when laser power is 30 W. (a) SEM; (b) O; (c) Fe; (d) element overlay; (e) Au; (f) Cr

4 优化参数试验及分析

4.1 优化参数下制备的镀层的服役性能

经过优化参数试验,得到了表 2 所示的激光最优参数。

表 2 诱导电沉积金镀层的最佳激光参数

Table 1 Optimum laser parameters for induced electrodeposition of gold coating

Parameter	Value
Laser scanning speed	10 mm/s
Laser scanning frequency	3000 kHz
Laser single pulse energy	5 μJ
Number of scanings	2

利用折弯试验和热震试验对最优参数下制备的镀层进行结合力测试。通过激光诱导和直接电镀两种方

法分别制备了金镀层,对镀件进行 180°反复弯折直至断裂。观察断裂处的镀层情况,如图 15(a)、(b)所示,激光诱导制备的镀层没有剥落或分离等失效现象,而直接电镀制备的镀层在断裂处发生了脱落。将制备好的镀件在 280 °C 的马弗炉内恒温放置 30 min,接着放入冷水中骤冷,观察表面形貌,如图 16 所示,发现镀层没有出现鼓泡、起皮、脱落等现象。根据镀层结合力试验可知,镀层的结合力良好。

为了测试最优激光参数下诱导制备的金镀层的耐腐蚀性,将镀层浸没在浓度为 2 mol/L 的盐酸中 24 h,通过光学显微镜和扫描电子显微镜观察镀层腐蚀试验前后的形貌变化。如图 17(b)、(d)所示,不锈钢基板发生了严重的腐蚀痕迹,激光诱导制备的镀层无明显变化,表面无裂纹、脱离等腐蚀痕迹,说明镀层的耐腐蚀性良好。

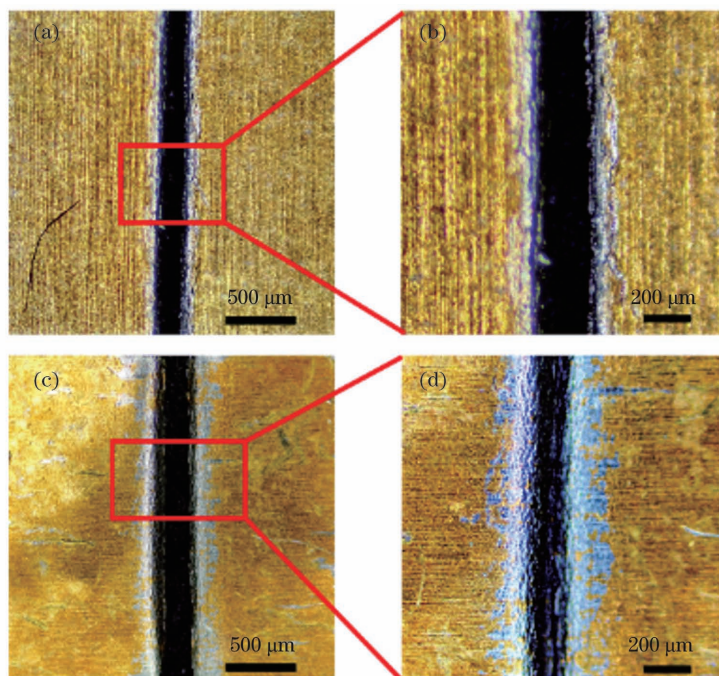


图 15 镀层折弯试验中的形貌图。(a)(b)激光诱导金镀层;(c)(d)直接电镀金镀层

Fig. 15 Morphologies of coatings in bending test. (a)(b) Laser induced gold coating; (c)(d) direct electroplating gold coating

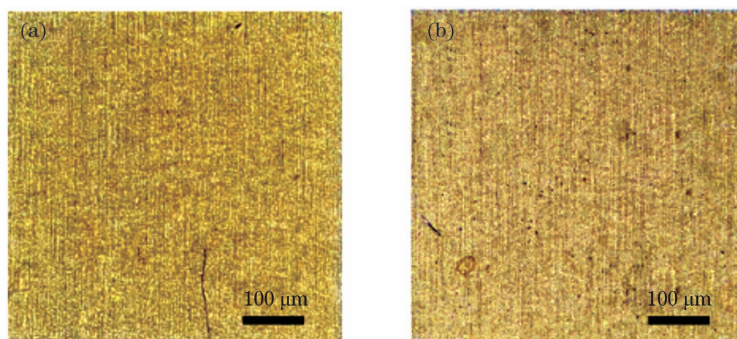


图 16 激光诱导金镀层热震试验前后的形貌图。(a)试验前;(b)试验后

Fig. 16 Morphologies of laser induced gold coating before and after thermal shock test. (a) Before test; (b) after test

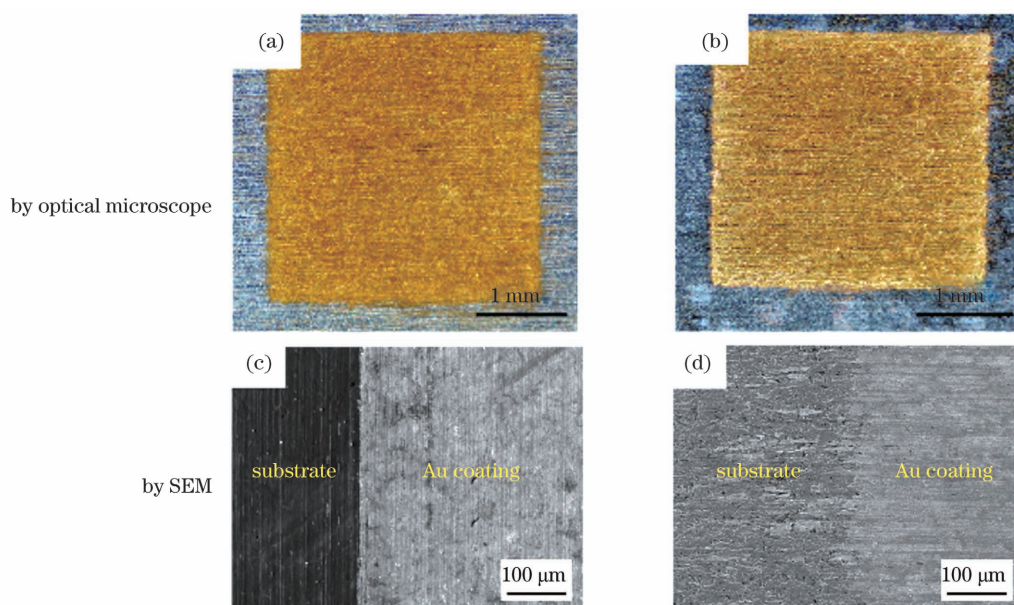


图 17 镀层腐蚀试验前后的形貌图。(a)(c)腐蚀试验前;(b)(d)腐蚀试验后

Fig. 17 Morphologies of coatings before and after corrosion test. (a)(c) Before corrosion test; (b)(d) after corrosion test

4.2 典型局部金镀层图案的制备

图 18 所示是利用激光诱导不锈钢表面电沉积定域金镀层技术制备的典型图案,使用的激光单脉冲能量为 $5 \mu\text{J}$ 。图 18(a)是不同尺寸下的椭圆形镀层,图案清晰,精度达到 $\pm 0.1 \text{ mm}$,单个图案的沉积时间为 5 s 。

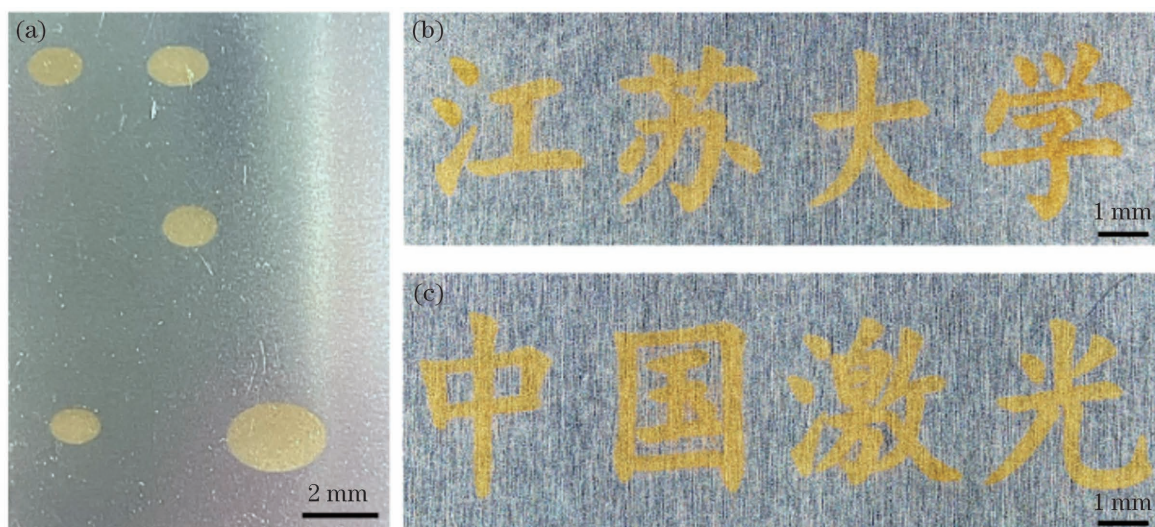


图 18 激光诱导电沉积制备的典型图案。(a)不同尺寸椭圆图案;(b)(c)汉字

Fig. 18 Typical patterns prepared by laser induced electrodeposition. (a) Oval patterns with different sizes; (b)(c) Chinese characters

5 结 论

研究了 316L 不锈钢基体上前处理和激光诱导定域电沉积同步进行的机理,实现了金镀层微米级精度的定域沉积。研究了不同激光单脉冲能量、扫描速度和脉冲频率下镀层表面形貌的变化,分析了热累积效应对沉积精度的影响,并在 316L 不锈钢基体上诱导制备出典型的局部金镀层图案。

激光扫描 316L 不锈钢表面能有效去除表面氧化膜,活化基底,实现氧化膜去除和电沉积的同步进行,且不会造成已镀区域的损伤。激光单脉冲能量的有限提高有助于镀层表面形貌的改善,减小镀层的粗糙度;但当单脉冲能量进一步提高时,镀层表面基板裸露、气孔等缺陷增多,表面质量下降。通过逐步提高激光扫描速度,可有效改善镀层的平整度,在扫描速度为 10 mm/s 时达到最佳状态;当扫描速度进一步提高时,镀层的覆盖率和致密度显著增大,颗粒明显粗化。激光脉冲频率的提高增强了激光热效应的累积作用,有效提高了电子的转移速率,加快了电沉积过程中的形核速率,细化了晶粒。过高的激光热累积效应会使激光未扫描区域发生杂散沉积,降低镀层的尺寸精度。杂散沉积层的结合力和致密度较低,元素分布不均匀。通过优化试验得到最优激光参数,在该参数下制备的金镀层的结合力、耐腐蚀性等服役性能良好,所制备的典型局部金镀层图案精度高且美观。

参 考 文 献

[1] 汤洋. 快速电沉积氧化锌纳米柱及其非辐射复合[J]. 光光学

图 18(b)、(c)是尺寸为 $15 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$ 的汉字,沉积时间为 30 s ,图案的分辨率高,镀层与基体的分界线清晰。

典型表面图案的制备体现了不锈钢表面电沉积金镀层技术良好的定域性、可控性和加工效率,制备的图案精度高且美观。

报, 2020, 40(16): 1616001.

Tang Y. Fast electrochemical deposition and non-radiative recombination of ZnO nanorods[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(16): 1616001.

[2] 李晨, 杨研伟, 夏田, 等. 基于木材上激光诱导石墨烯集成传感器的研究[J]. 中国激光, 2022, 49(2): 0202005.

Li C, Yang Y W, Xia T, et al. Integrated sensor based on laser-induced graphene on wood[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(2): 0202005.

[3] 王昊, 林雪. 不锈钢表面酸洗钝化与电抛光[J]. 电镀与环保, 2018, 38(1): 46-48.

Wang H, Lin X. Acid passivation and electropolishing of stainless steel[J]. Electroplating & Pollution Control, 2018, 38(1): 46-48.

[4] Green T A, Liew M J, Roy S. Electrodeposition of gold from a thiosulfate-sulfite bath for microelectronic applications [J]. Journal of the Electrochemical Society, 2003(3): C104-C110.

[5] 徐玉娟, 宋路路, 江洪涛. 几种连接器局部镀金的保护方法[J]. 电镀与涂饰, 2015, 34(9): 505-509, 535.

Xu Y J, Song L L, Jiang H T. Protection methods for partial gold plating on several kinds of connectors[J]. Electroplating & Finishing, 2015, 34(9): 505-509, 535.

[6] 叶匀分, 王建, 王德荣, 等. 不锈钢表面酸洗钝化与电抛光[J]. 电镀与环保, 1997(6): 3-6.

Ye Y F, Wang J, Wang D R, et al. Direct local electrodeposition of gold on stainless steel by laser enhanced jetting technology[J]. Electroplating & Pollution Control, 1997(6): 3-6.

[7] Wang Y, Shen L D, Jiang W, et al. Laser processing as an alternative electrodeposition pretreatment [J]. Surface and Coatings Technology, 2019, 357: 957-964.

[8] Grishko V I, Duley W W, Gu Z H, et al. Laser-assisted electrochemical deposition on certain cathodes [J]. Electrochimica Acta, 2001, 47(4): 643-650.

[9] Wu Y C, Zhang Z Y, Xu K, et al. A study on the formation conditions of amorphous nickel-phosphorus (Ni-P) alloy by laser-assisted electrodeposition [J]. Applied Surface Science, 2021, 535: 147707.

- [10] 聂昕, 张朝阳, 刘皋, 等. 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[J]. 中国激光, 2017, 44(4): 0402013. Nie X, Zhang Z Y, Liu G, et al. Influence of pulsed laser shock effect on grain and its surface morphology of locally electrodeposited copper[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(4): 0402013.
- [11] Lin Q, Sheppard K. Laser-enhanced electrodeposition of lead-tin solder[J]. Journal of Electrochemical Society, 1992, 139(6): 8-9.
- [12] Yu Z L, Meng X D, Yin M, et al. Pulsed laser-assisted ionic liquid electrodeposition of gallium nanoparticles and germanium nanostructures for energy storage[J]. Chemical Physics Letters, 2018, 698: 181-186.
- [13] 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 & Laser Technology, 2012, 44(1): 169-176.
- [14] Zouari I, Lopicque F, Calvo M, et al. Zinc electrodeposition assisted by a pulsed YAG laser beam: effects of hydrodynamic conditions[J]. Journal of the Electrochemical Society, 1992, 139(8): 2163-2170.
- [15] Jin J Y, Teramae N, Haraguchi H. Laser-induced electrodeposition of polyaniline on a gold electrode [J]. Chemistry Letters, 1993, 22(1): 101-104.
- [16] Kautek W, Sorg N, Paatsch W. Laser-induced electrodeposition of transition metals on silicon[J]. Electrochimica Acta, 1991, 36(11/12): 1803-1810.
- [17] Xia K W, Chiang W Y, de la Rosa C J L, et al. Photo-induced electrodeposition of metallic nanostructures on graphene [J]. Nanoscale, 2020, 12(20): 11063-11069.
- [18] Kordás K, Remes J, Leppävuori S, et al. Laser-assisted selective deposition of nickel patterns on porous silicon substrates[J]. Applied Surface Science, 2001, 178(1/2/3/4): 93-97.
- [19] Wu Y C, Zhang Z Y, Xu K, et al. Effect of laser single pulse energy on micro-structural, mechanical and corrosion properties of amorphous Ni-Fe-P alloy prepared by laser-assisted electrodeposition [J]. Surfaces and Interfaces, 2021, 22: 100811.
- [20] Zhang Z Y, Wu Y C, Wang A B, et al. A study on laser enhanced electrodeposition for preparation Fe-Ni alloy [J]. Materials, 2020, 13(16): 3560.
- [21] Zhang Z Y, Wu Y C, Xu K, et al. A study on steady-state magnetic field in the surface morphology and internal stress of electrodeposited amorphous Ni-Fe-P alloy based on laser irradiation[J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 425: 127677.
- [22] Zhang Z Y, Jiang Y J, Huang L, et al. Experiment study of laser thermal enhanced electrochemical deposition [J]. Microsystem Technologies, 2017, 23(6): 1695-1701.
- [23] Dai X R, Zhang Z Y, Jiang Y J, et al. Effects of laser irradiation on a copper electrodeposition process and coating quality [J]. International Journal of Electrochemical Science, 2017, 12(10): 9747-9757.

Study on Laser Induced Electrodeposition of Localized Gold Coating on Stainless Steel

Xu Kun^{*}, Guo Sheng, Leng Zhihao, Dai Xueren, Shen Wenrong, Wu Yucheng,
Lu Jinzhong, Zhang Zhaoyang

School of Mechanical Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, Jiangsu, China

Abstract

Objective With the electronic industry's rapid development, the preparation of the functional surface of electronic devices has become a critical link in the high-precision electronic components' application. The demand for 316L stainless steel with functional gold plating is increasing. Given the local functional requirements of electronic devices and the high-cost limitations of precious metal coatings, enterprises typically use the local electroplating approach for production. However, with the continuous enhancement of the performance of electronic devices, the product structure tends to be complex and puts forward higher requirements for the dimensional accuracy of the deposition area, as well as the design and manufacture of profiling fixtures are becoming more challenging, and the production efficiency and yield by this approach are declining, which poses a challenge to meet the production demand of high-end products. Thus, the development of new high-efficiency micro-electrochemical local gold deposition technology offers new ideas for developing domestic electronic devices, chip packaging, and other high-precision technologies, and is of certain importance for China's industrial upgrading and meeting international demand for high-end products.

Methods To solve the problems of difficult direct electrodeposition, complex pretreatment, and poor flexibility of existing local electrodeposition technology on 316L stainless steel substrate, the laser is presented into the electrodeposition system to eliminate the oxide film on the surface of stainless steel and induce maskless localized electrodeposition on the substrate surface. The machining mechanism and coating properties are investigated theoretically and experimentally using scanning electron microscopy (SEM), X-ray dispersion spectroscopy, cyclic voltammetry (CV), and current-time curve. The influence of laser single pulse energy, scanning speed, and pulse frequency on the surface morphology of the coating is explored, and the heat accumulation influence on the deposition accuracy is examined.

Results and Discussions Laser scanning 316L stainless steel surface can efficiently eliminate the surface oxide film, activate the substrate, and realize the simultaneous elimination of oxide film and electrodeposition, without disrupting the

plated area (Fig. 3). The limited increase of laser single pulse energy aids to enhance the coating surface morphology and reduces the coating roughness. However, when the single pulse energy is increased further, the bare substrate, pores, and other defects on the coating surface increase, and the surface quality decreases (Fig. 6). By gradually increasing the laser scanning speed, the flatness of the coating is effectively enhanced, and the best state is realized when the scanning speed is 10 mm/s. When the scanning speed is improved further, the coverage and density of the coating are considerably increased, and the particles are coarsened (Fig. 10). The increase of laser pulse frequency improves the laser thermal effect's accumulation, effectively improves the electron transfer rate, speeds up the nucleation rate in the electrodeposition process, and refines the grains (Fig. 11). The prolonged accumulation of the laser thermal effect will lead to stray deposition in the laser's unscanned area, reduce the dimensional accuracy of the coating, as well as cause low adhesion and density of the stray deposition layer, and uneven element distribution (Fig. 12). The optimal laser parameters are generated through the optimization test. The gold coating prepared under the optimal laser parameters has good service properties like adhesion and corrosion resistance, and the typical local gold coating pattern has high precision and beauty (Fig. 18).

Conclusions We propose a laser induced localized electrodeposition process on a stainless steel surface. This process integrates the elimination of oxide film on the stainless steel surface and the electrodeposition phase to realize high-efficiency localized electrodeposition on the 316L stainless steel surface. First, we examine the test mechanism and then obtain the influence of different laser parameters on the gold coating through a series of single-factor tests. Finally, we get the optimal parameters of laser induced electrodeposition of gold coating: the laser scanning speed, laser pulse frequency, laser single pulse energy, number of laser scannings are 10 mm/s, 3000 kHz, 5 μ J, and 2, respectively. We assess the service performance of the coating prepared under the optimized parameters by bending test, thermal shock test, and corrosion test. Through observation, it is discovered that the service performance of the coating is good and can meet the application requirements. This process is predicted to be used in the high-precision electronic component industry and offers new ideas for the surface treatment and packaging of electronic components.

Key words laser technique; electrodeposition; stainless steel; localized gold coating; oxide film