

脉冲电压幅值与电解液流动状态对无掩模定域性电沉积微镍柱的影响

钱宁开, 吴蒙华, 贾卫平, 佐姗姗, 王 慧

(大连大学, 辽宁 大连 116622)

摘要: 为探究脉冲电压幅值与电解液流动状态对无掩模定域性电沉积微镍柱的影响, 采用体视显微镜和扫描电子显微镜 SEM 对电沉积的微镍柱进行观察、检测, 并计算了平均沉积直径和速率。在实验的基础上通过控制变量法研究了脉冲电压幅值与电解液流动状态对沉积微镍柱平均直径、平均沉积速率和表面形貌的影响。研究表明, 当脉冲电压幅值在 3.8~4.4 V 时, 电压幅值越大, 微镍柱沉积速率越大, 表面形貌越粗糙; 平均沉积直径和速率会随电解液流动状态变化而发生改变, 当流量在 0.025~0.25 mm³/s 时, 沉积速率随电解液流量的增加而加快; 电压由 3.8 V 增至 4.4 V 时, 液滴、微液滴和微射流状态下微镍柱沉积直径增大, 冲击射流状态下微镍柱直径则先增大后减小且微镍柱顶部呈明显的尖锥状并在镍柱周边存在“毛刺”; 微镍柱的表面形貌随电解液流动状态的不同而不同, 大流量喷射(0.25 mm³/s)条件下, 微镍柱表面更平整、致密。

关键词: 脉冲电压幅值; 电解液流动状态; 无掩模; 定域性电沉积; 微镍柱

中图分类号: TG146.1⁺5

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)03-0918-06

由于航空制造、微机电、生物医疗等领域的发展需求, 微、纳米结构的制备已成为国内外研究热点之一^[1,2], 为满足低成本、高效率、可操控的要求^[3-5], 近年来多种基于增材制造原理并辅以不同加工方式的微纳米 3D 打印技术被发掘, 且展现出较好的应用前景和较高的研究价值^[6-8]。常规的金属 3D 打印技术制备微、纳米结构时, 多将打印材料经高温熔融后, 以增材制造离散/堆积的理念^[5]逐层累加成形, 存在热积累严重、残余内应力大、氧化相变偏析等局限^[9-11]。同时, 高昂的热源产生设备以及真空或惰性气体环境也使得其难以推广^[10]。无掩模定域性电沉积技术将电沉积原理与金属材料逐层堆积的特性相结合, 采用以点成线、以线成层、层层叠加的成形方式, 能够获得内应力小、无热变形、无裂纹缺陷等的复杂金属微纳米结构^[12], 既避免了常规金属 3D 打印技术所带来的问题, 也发挥了电化学沉积中材料以离子形式转移的优势^[13], 可达到室温下制备高精度复杂微纳米结构的目的。

近年来, 无掩模定域性电沉积技术受到一些国内外研究人员的关注。如: 中南大学 Wang 等^[14]利用玻璃管和环氧树脂制造的侧面绝缘微阳极进行实验, 探

究了极间电压与极间距对沉积物形貌、沉积速率的影响。Sundaram 等^[15,16]利用锥状电极制备了“L”形镍柱连接体, 并通过实验和仿真研究了电流密度、脉冲频率对定域性电沉积的影响。而 Hirt 等^[17]则利用 AFM 中空探针电极实现了简单三维金属微结构的无掩模定域性电沉积增材制造, 成功制备了微圆柱阵列和简单壁状铜质三维微结构。由此可见, 目前国内外学者对无掩模定域性电沉积技术的研究仍处于对工艺制造可行性、工艺参数影响及数值仿真的初期阶段, 且探究了不同电参数对工艺的作用效果及规律^[18], 而对无掩模定域性电沉积中流场作用的研究并不多见。鉴于此, 研究了在不同电压条件下, 电解液流动状态对无掩模定域性电沉积的影响, 利用控制变量法探索了脉冲电压幅值与电解液流动状态对无掩模定域性电沉积微镍柱的尺寸、形貌的作用效果。

1 无掩模定域性电沉积的基本原理及其电解液流动状态

1.1 基本原理

无掩模定域性电沉积技术不同于常规的金属粉末熔融增材制造技术, 它是电化学沉积原理与增材制造“自下而上, 材料累加”理念有机结合的新技术^[19],

收稿日期: 2020-03-11

基金项目: 国家自然科学基金(51875071)

作者简介: 钱宁开, 男, 1995 年生, 硕士生, 大连大学机械工程学院, 辽宁 大连 116622, E-mail: 1445431496@qq.com

其原理如图 1 所示。无掩膜区域性电沉积加工过程中，微阳极距阴极基底一定间距(一般小于 30 μm)，金属离子溶液沿微阳极流向阴极表面，在“电流尖端效应”作用下产生区域性沉积。当电解液流向阴极基底时，因电解液存在一定黏度，且阴极表面并非绝对光滑，由流体力学可知，流动液体在受阻时，不同区域的流体将表现不同的流动性质^[20]。故结合加工原理，将无掩膜区域性电沉积的液流区域分为：自由射流区、沿壁流动区、滞留区和有效加工区，如图 1 所示。

1.2 电解液流动状态

在无掩膜区域性电沉积过程中，电解液受泵的压力、电场力(分为法向电场力 F_N 和切向电场力 F_t)、溶液粘滞力和液体表面张力共同作用，在同一电解液及电场条件下，电解液的流动状态随压力的变化而发生改变，电解液的受力情况如图 2a 所示。通过实验观察，按喷射流体在空气中滴落的状态将其大致划分为 4 种电解液流动状态：液滴状态、微液滴状态、微射流状态和冲击射流状态，其电解液流量分别为 0.025、0.05、

0.1、0.25 mm³/s，4 种电解液流动状态如图 2b 所示。

2 实验

电解液溶液以氨基磺酸盐溶液为主，电解液配方及工艺参数见表 1。将配制的电解液置于超声水槽中，在温度为 45~50 °C 下进行超声并搅拌 50 min 后，置于恒温水浴中以保持电解液温度基本恒定；阴极基底为 30 mm×10 mm×2 mm 的铜片，电沉积实验开始前需对铜片进行打磨、抛光、除油、活化等前处理，以保证阴极基底表面光滑，易于电沉积；微型阳极采用一锥形状铂丝并利用金相砂纸对铂丝末端进行微修形和光整处理，使其末端直径小于 15 μm；电沉积过程中，阳极伸出喷嘴约 300 μm，微型阳极与喷嘴内壁间形成一同心圆环缝隙，电解液以一定速度经喷嘴从环形缝隙中流出，并沿阳极流向阴极表面，从而形成导通电路。

电沉积过程中微区域内的电场因电解液流动状态不同而变化，同时电解液流动状态也会对微区域区域性电沉积过程中的传质及电化学反应过程产生影响^[21]。为探究不同电解液流动状态对无掩膜区域性电沉积微镍柱的具体影响效果，在不同电压下对液滴、微液滴、微射流、冲击射流 4 种电解液流动状态分别进行了实验。实验中脉冲电压取值范围为 3.8~4.4 V，脉冲频率为 10 kHz，占空比为 0.45，电解液温度为 50 °C，电解液流量为 0.025~0.25 mm³/s，两极的初始极间距为 10 μm。实验中，阴阳两极保持相对位置不变，当阴极每一沉积层达到末端时，阳极抬升 10 μm，如此循环，直到微镍柱沉积到预期高度(450~500 μm)。

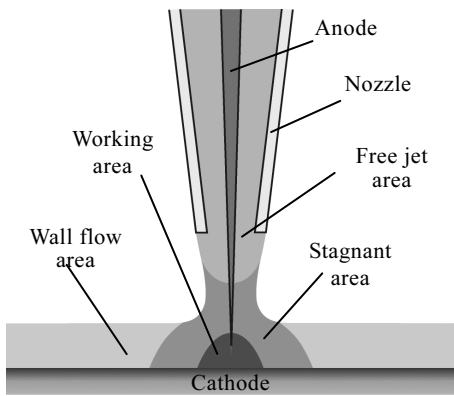


图 1 无掩膜区域性电沉积原理图

Fig.1 Schematic of the principles of mask-less local electrochemical deposition

3 结果与分析

3.1 脉冲电压对微镍柱沉积速率及沉积形貌的影响

有关学者的研究表明，电压对沉积速率及沉积物

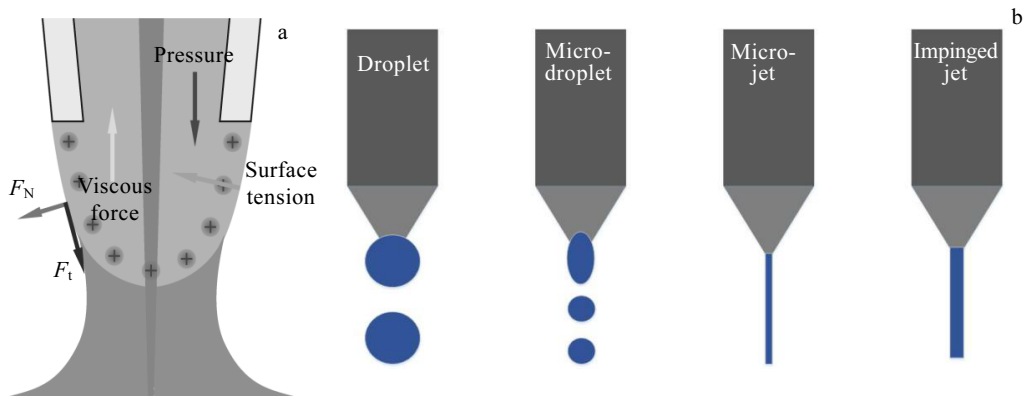


图 2 电解液受力情况及 4 种电解液流动状态

Fig.2 Electrolyte forces (a) and four flow states (b) of electrolyte

表 1 电镀液组成及工艺参数

Table 1 Bath composition and process parameters

Composition	Value
H ₄ N ₂ NiO ₆ S ₂ ·4H ₂ O content/g·L ⁻¹	300
NiCl ₂ ·6H ₂ O content /g·L ⁻¹	30
H ₃ BO ₃ content/g·L ⁻¹	30
Temperature/°C	50
Pulse frequency/kHz	10
Duty ratio/%	45
Applied pulse voltage/V	3.8~4.4
Electrolyte flow/mm ³ ·s ⁻¹	0.025~0.25
Initial interelectrode gap/μm	10
Electrodeposition height/μm	450~500

形貌有很大影响，过大或过小的电压都会对沉积速率及沉积物形貌产生很大影响^[15]。因此，结合现有脉冲电源技术特性，本实验中脉冲电压幅值分别设置为 3.8、4.0、4.2、4.4 V。利用体视显微镜（尼康 SMZ745）和扫描电子显微镜（卡尔·蔡司 EVO18）对微镍柱形貌、尺寸进行观察和测量，采用多段测量取平均值的方法获得微镍柱的平均直径。通过计算获得不同参数下的平均沉积速率，其计算表达式为：

$$v = \frac{\pi d^2 h}{4t} \quad (1)$$

式中， v 表示沉积速率； d 表示镍柱平均直径； h 为镍柱有效沉积高度； t 为电沉积总时间。

在不同电压（3.8、4、4.2、4.4 V）下分别以 4 种电解液流动状态进行定性电沉积，获得不同脉冲电压对沉积速率的影响如图 3 所示，微镍柱形貌如图 4 所示。

从图 3 可以看出，随电压的增大，微镍柱的平均沉积速率提高。同时，电压较小时，沉积速率相对稳定，而电压逐渐增大后，平均沉积速率稳定性下降，即大电压条件下，微镍柱的沉积速率随电解液流动状态变化更显著。这一现象的主要原因是：脉冲电压增大，电场强度随之提高，沉积速率加快。电压较小时，电流密度小，沉积反应速率低，受流场影响不大；电压增加后，金属离子在阴极表面更易沉积，但电解液流动状态变化使微区域内离子量改变，故电压增大后沉积速率受流场影响显著。

由图 4 观察到，同一电解液流动状态下，电压幅值较小（3.8 V）时，电沉积的镍晶尺寸及分布相对均匀，但随着电压幅值增大，微镍柱逐渐被细小晶粒覆盖，表面变得粗糙。这主要是由于电压幅值较小时，镍晶成核速率大于晶粒成长速率，晶粒细化，同时低的电流密度抑制了反应中氢的析出，使微镍柱中的孔隙较少，微镍柱均匀沉积，故获得的电沉积体表面相

对较光滑。随着电压幅值增大，沉积速率提高，镍晶的成核速率和成长速率都较大，快速形成了大量尺寸较小的晶胞，同时析出氢气增多，微镍柱中的孔隙增多，在电沉积和析氢反应的共同作用下，微镍柱表面被细小晶粒不均匀覆盖，表面形貌变得粗糙^[21]。

3.2 电解液流动状态对微镍柱平均直径及平均沉积速率的影响

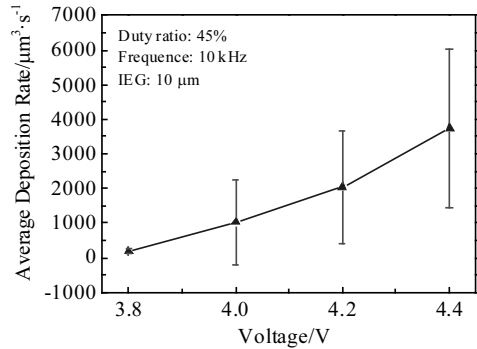


图 3 脉冲电压对平均沉积速率的影响

Fig.3 Effect of pulse voltages on average deposition

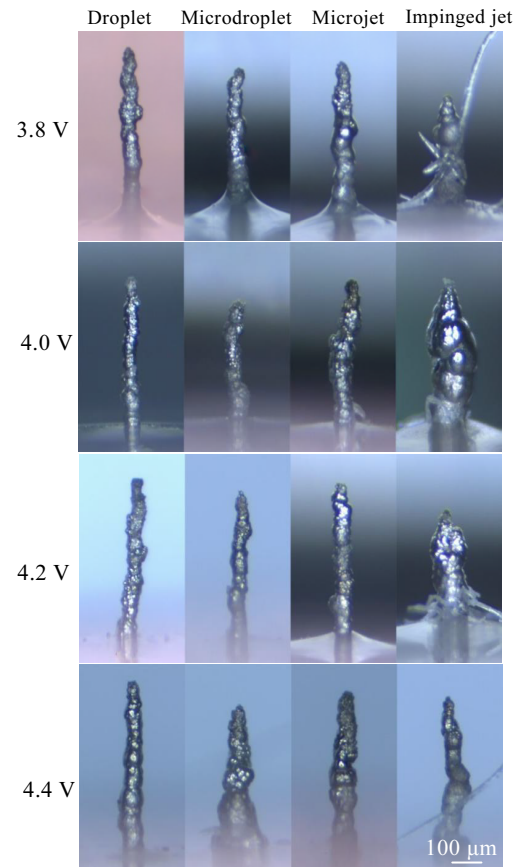


图 4 不同电压及 4 种电解液流动状态下电沉积的镍柱实物图
Fig.4 Nickel column deposited in four electrolyte flow states at different voltages

不同脉冲电压及不同电解液流动状态下电沉积的微镍柱平均直径变化如图 5 所示。从图 5 可发现，同一电压下，液滴状态下电沉积的微镍柱直径最小，冲击射流状态下电沉积的微镍柱直径最大，且微镍柱的平均直径随电解液流量的增大而增大；在液滴、微液滴、微射流状态下电沉积的微镍柱其直径大小随着电压的增大而增大，而冲击射流状态下，随着电压的增大，微镍柱直径先增大后减小。

这一现象的主要原因是：不同的电解液流动状态在基底造成的流场状态不同。同一电压下，流量大的电解液可以产生直径更大的液柱，电沉积微区域内的有效加工区(图 1 中所示)增大，从而微镍柱的平均直径增大。随着电压的增大，微区域内的电流密度增大，加工区域内可维持沉积发生的有效电场宽度增加^[22]，故在液滴、微液滴、微射流状态下微镍柱的直径随电压增大而增大。但在冲击射流状态下，电压小于 4.0 V 时，电压增大，有效电场宽度增加，微镍柱直径增大；电压继续增大(大于 4.0 V)后，电场由微型阳极向四周扩散，微区域中央电流密度更集中^[15,16]，同时液流外侧流量过大，在冲刷作用下沉积难以发生，故微区域中央先形成“尖顶”，“尖顶”进一步加强了微区域中央的电流尖端效应，使微镍柱直径减小。

不同电压及不同电解液流动状态下电沉积微镍柱平均沉积速率的变化规律如图 6 所示。从图 6 可以发现，随着电压的增大，不同电解液流动状态下电沉积微镍柱的平均沉积速率增大。在小电压条件 (3.8 V) 下，4 种电解液流动状态下获得的微镍柱沉积速率都相对较慢，而当电压增大(达 4.4 V)时，微射流和冲击射流状态下的平均沉积速率明显加快。同时，在同一电压下，采用不同的电解液流动状态，电沉积微镍柱的速率不同，沉积速率与溶液流量呈正相关，液滴状态下的沉积速率最小，冲击射流状态下的沉积速率最大。

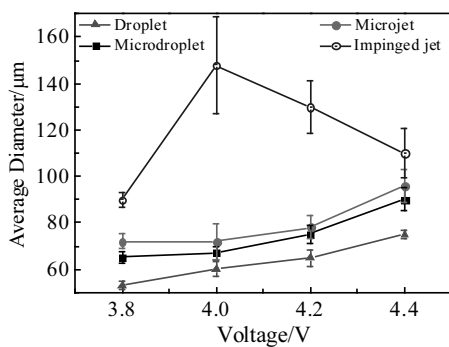


图 5 各电压下不同电解液流动状态沉积的镍柱平均直径变化
Fig.5 Average diameter change of nickel column deposited in different electrolyte flow states at different voltages

电解液流动状态的变化对电化学沉积的传质过程有很大的影响^[23]。扩散和对流是电沉积中离子转移的 2 种基本方式，在同一电压下，小流量的液滴状态产生的液流并不会直接到达有效加工区，而是在阻力作用下流入滞留区后进入沿壁流动区流出，离子交换以由浓度梯度而产生的扩散为主^[23-25]，故而传质过程缓慢，沉积速率小；随着流量的增大，液流压力增大，致使液束靠近乃至进入有效加工区，离子交换逐渐由扩散过渡为以对流方式为主^[22,25]，传质速率加快，沉积速率也随之提高。小电压时，电流密度小，无论哪种电解液流动状态，电场都难以持续提供足够的能量完成沉积过程，因此沉积速率相对较小；而当电压增大时，电场强度的提高加速了沉积反应的发生，同时在大流量喷射状态下，有效加工区内消耗的离子能够被迅速补充，所以微射流和冲击射流状态下，沉积速率显著增加。

3.3 电解液流动状态对微镍柱形貌的影响

由图 4 所示的不同电压下 4 种电解液流动状态下沉积的微镍柱实物可观察到，在冲击射流状态下电沉积的微镍柱顶部呈明显的尖锥状，且在其周边伴有细长的“毛刺”。这是因为电场由微型阳极中心向四周梯度扩散，中心电场强度相对较高^[15,18]，同时液束在流向阴极时，中间流量小，外侧流量大，液束对已成形的微镍柱不断冲刷，使得外侧沉积相对困难，因此阳极中心下方沉积速率快，逐渐形成尖锥状。此外，较大流量溶液直接冲击阴极表面也会导致基底附近电沉积微区域的流场不稳定^[23]，这使得在有效加工区外围存在电场极值，离子在极值电场处发生沉积反应，并跟随微镍柱生长，逐渐成为“毛刺”。

为探究不同种电解液流动状态对无掩模定性电沉积微镍柱的微观形貌特征，以 4.0 V 电压及不同种电

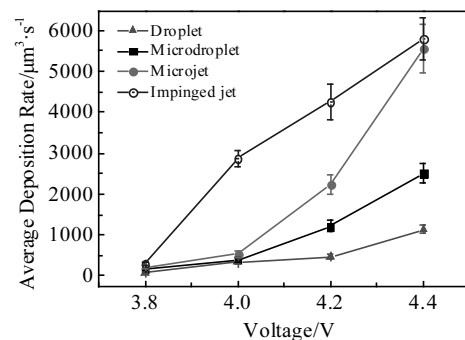


图 6 各电压下不同电解液流动状态沉积的镍柱平均沉积速率变化
Fig.6 Average deposition rates of nickel column deposited in different electrolyte flow states at different voltages

解液流动状态下电沉积的微镍柱为对象, 利用 SEM 观测的各微镍柱表面形貌如图 7 所示。通过对比发现, 不同电解液流动状态下电沉积的微镍柱微观形貌不同, 随着流量的增大, 构成微镍柱的晶胞尺寸减小, 微镍柱表面更致密。造成这一现象的原因是: 在大流量射流状态下, 微区域内电沉积的离子交换

速率快^[25,26], 有效沉积区内离子浓度高, 且溶液电导率大, 阴极过电位增加, 导致镍晶成核速率大于生长速率, 使得微镍柱晶粒细化, 沉积体表面更加致密光滑; 而小流量状态下, 镍晶成核速率慢, 镍晶在成核后继续生长, 形成较大晶胞。

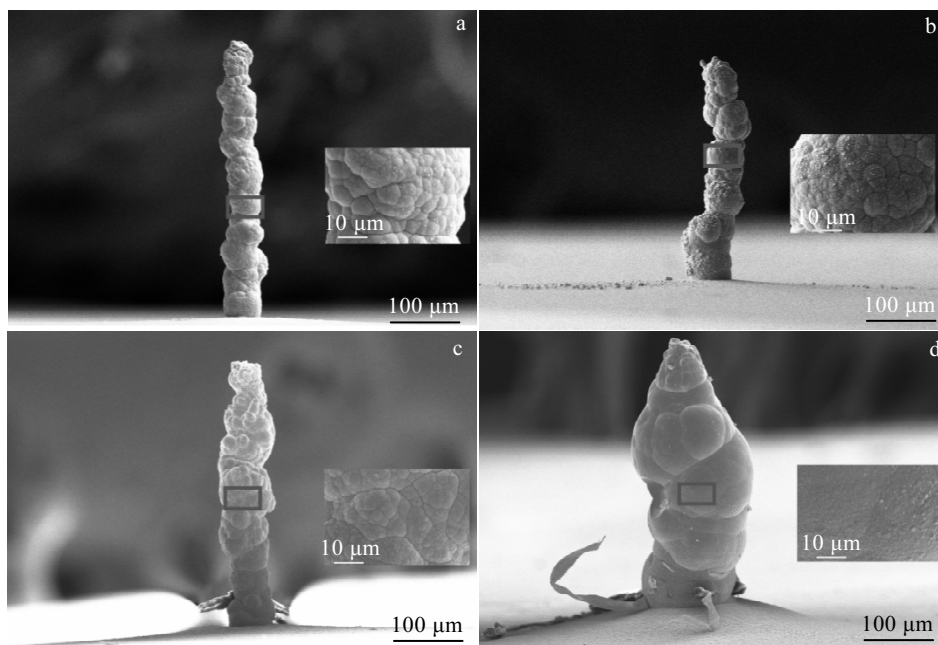


图 7 4.0 V 电压及不同种电解液流动状态下电沉积微镍柱 SEM 照片

Fig.7 SEM images of nickel column deposited in different electrolyte flow states at 4.0 V: (a) droplet, (b) microdroplet, (c) microjet, and (d) impinging jet

4 结 论

1) 脉冲电压幅值在 3.8~4.4 V 时, 随电压的增大, 微镍柱表面被细小晶胞不规则堆积, 表面形貌变粗糙; 液滴、微液滴、微射流状态下电压增大, 镍柱直径增大; 冲击射流状态下, 微镍柱直径则先增大后减小。

2) 同一电压下, 大流量的电解液流动状态下微镍柱的平均直径更大; 电解液流量范围为 0.025~0.25 mm³/s 时, 电解液流动速度越大, 微区域内的传质速率越大, 沉积速率越高。

3) 冲击射流状态下电沉积的微镍柱顶部呈明显的尖锥状, 且过大的流量状态致使电场分布不均, 微镍柱周边常伴有细长的“毛刺”。

4) 流量(0.025~0.25 mm³/s)增大, 镍晶成核速度加快, 晶粒尺寸减小, 微镍柱表面更致密。

参考文献 References

[1] Mehrabi H, Aminzadeh I. *Microsystem Technologies*[J], 2020,

26(2): 531

[2] Feng Zhu, Zhi Shaotao, Wei Mingchen *et al. Sensors and Actuators: A Physical*[J], 2019, 299: 111 640

[3] Cao Yun(曹云), Xi Zhanwen(席占稳), Wang Jiong(王昊) *et al. Journal of Zhejiang University (Engineering)*(浙江大学学报(工学版))[J], 2017, 51(9): 18 151 833

[4] Piottier V, Klein A, Plewa K *et al. Microsystem Technologies*[J], 2017, 24: 1247

[5] Li Dichen(李涤尘), He Jiankang(何健康), Tian Xiaoyong(田小永) *et al. Journal of Mechanical Engineering*(机械工程学报)[J], 2013, 49(6): 129

[6] Kuo Chil-Chyuan, Chen Weihua, Li Jainfu *et al. The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* [J], 2018, 94: 1533

[7] Yudistira H T, Tenggara A P, Oh S S *et al. Journal of Micromechanics and Microengineering*[J], 2015, 25(4): 45 006

[8] Lan Hongbo(兰红波), Zhao Jiawei(赵佳伟), Qian Lei(钱垒) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology*(航空制造技

- 术)[J], 2019, 62(S1): 38
- [9] Wei Lei(魏雷), Lin Xin(林鑫), Wang Meng(王猛) *et al. Aeronautical Manufacturing Technology(航空制造技术)*[J], 2017, 60(13): 16
- [10] Lun Shuncun, Su Yue, Wang Zeming. *Science China Materials*[J], 2020, 63: 1279
- [11] Zhirmov I, Mekhontsev S, Lane B *et al. Manufacturing Letters*[J], 2020, 23: 49
- [12] Jia Weiping(贾卫平), Wu Menghua(吴蒙华), Jia Zhenyuan(贾振元) *et al. Rare Metal Materials and Engineering(稀有金属材料与工程)*[J], 2019, 48(2): 341
- [13] Said R A. *Nanotechnology*[J], 2004, 15(5): 649
- [14] Wang Fuliang, Bian Hailiang, Wang Feng *et al. Journal of the Electrochemical Society*[J], 2017, 164(3): 758
- [15] Kamaraj A B, Sundaram M. *Journal of Applied Electrochemistry*[J], 2018, 48(7): 463
- [16] Brant A M, Sundaram M M, Kamaraj A B *et al. J Manuf Sci Eng*[J], 2015, 137(1): 11
- [17] Hirt L, Ihle S, Pan Z J *et al. Adv Mater*[J], 2016, 28(2): 2311
- [18] Kamaraj A, Lewis S, Sundaram M. *Procedia CIRP*[J], 2016, 42: 788
- [19] Daryadel S, Behroozfar A, Morsali S R *et al. Nano Letters*[J], 2018, 18(17): 208
- [20] Hong Shuwen(洪淑文), Huang Yinhui(黄因慧), Tian Zongjun(田宗军) *et al. Electroplating & Pollution Control(电镀与环保)*[J], 2007, 27(2): 7
- [21] Wang Fuliang, Xiao Yufei, Bian Hailiang *et al. Materials Research Express*[J], 2019, 6(9):
- [22] Brant A, Sundaram M. *Precision Engineering*[J], 2019, 56: 412
- [23] Lv Hui(吕辉), Jiang Bingyan(蒋炳炎), Weng Can(翁灿) *et al. Journal of Central South University(Science and Technology)(中南大学学报, 自然科学版)*[J], 2017, 48(5): 1211
- [24] Zhang Wenjuan(张文娟), Ma Jun(马军), Wang Zhiwei(王执伟) *et al. Membrane Science and Technology(膜科学与技术)*[J], 2017, 37(1): 44
- [25] Habib M A, Rahman M. *Procedia Engineering*[J], 2013, 56: 766
- [26] Volgina V M, Kabanova T B, Davydov A D. *Chemical Engineering Science*[J], 2018, 183: 123

Effect of Pulse Voltage Amplitude and Electrolyte Flow States on Micro Nickel Column Prepared by Mask-less Localized Electrochemical Deposition

Qian Ningkai, Wu Menghua, Jia Weiping, Zuo Shanshan, Wang Hui

(Dalian University, Dalian 116622, China)

Abstract: In order to explore the influence of different electrolyte flow states on mask-less localized electrodeposition, the nickel column was detected by stereoscopic microscopy and scanning electron microscopy, and the average deposition diameter and rate were calculated. On the basis of experiments, the effects of pulse voltage amplitude and electrolyte flow states on average deposition diameter, average deposition rate and surface morphology of micro nickel column were studied by control variable method. The results shows that when the pulse voltage amplitude is 3.8~4.4V, the higher pulse voltage amplitude leads to the greater deposition rate and rougher surface of the micro nickel column. The average deposition diameter and rate will change with the change of electrolyte flow states, and the deposition rate increase with the increase of the flow rate of the electrolyte when the electrolyte flow is between 0.025 and 0.25 mm³/s. As the voltage increases form 3.8 to 4.4 V, the deposition diameter of the micro nickel column increases in droplet, droplet and micro-jet states, but in the impinging jet state, the diameter of the micro-nickel column first increases and then decreases. At the time, the tip of the nickel column is tapered and there are “burrs” around the nickel column. The surface of nickel column varies with the velocity of each injection mode. The surface of nickel column is denser under the condition of high electrolyte flow injection (0.25 mm³/s).

Key words: pulse voltage amplitude; electrolyte flow states; mask-less; localized electrochemical deposition; micro nickel column

Corresponding author: Wu Menghua, Ph. D., Professor, College of Mechanical Engineering, Dalian University, Dalian 116622, P. R. China, E-mail: wmh005@163.com