

# 基于数值模拟的电镀 3D 打印厚度均匀性研究

汤家港<sup>1</sup>, 葛大丽<sup>1a,2</sup>

(1.中国科学技术大学 a.近代力学系 b.先进技术研究院 安徽春谷增材制造联合实验室, 合肥 230088; 2.安徽建筑大学 土木工程学院, 合肥 230601)

**摘要:** **目的** 优化电镀 3D 打印工艺, 提高单层电沉积厚度的均匀性。**方法** 建立耦合电解液流动、物质传递、电极反应的多物理场模型, 并数值求解, 研究反应离子浓度和电解液电势的分布云图, 以及沉积层截面形貌随时间的演化规律, 分析影响沉积层厚度均匀性的直接因素。最后讨论抑制剂本体浓度  $C_S$ 、对流流速  $u_0$ 、电解液电导率  $\kappa$  及阴极电位  $\varphi_c$  等因素对沉积层厚度均匀性的影响规律。**结果** 随着沉积时间的增长, 沉积层的形貌越发不平整, 反应离子浓度和电解液电势的分布云图随沉积层截面形貌的变化而变化。加入  $40 \mu\text{mol/L}$  抑制剂后, 沉积层表面的反应离子浓度和过电势的分布更加均匀。抑制剂本体浓度越高, 沉积层截面形貌越平整, 沉积层厚度均匀性越好, 但存在一个饱和抑制剂浓度  $40 \mu\text{mol/L}$ 。沉积层厚度均匀性随对流流速或电解液电导率的增大先增后减, 随阴极电位增大单调递增。**结论** 阴极表面反应离子浓度和过电势的不均匀分布是导致沉积层厚度不均匀性的直接因素。添加抑制剂可有效改善沉积层厚度的均匀性, 过大或过小的流速或电导率都会降低沉积层的厚度均匀性, 适当提高阴极电位可提高沉积层厚度均匀性。

**关键词:** 增材制造; 电镀 3D 打印; 厚度均匀性; 电极反应动力学; 物质传递; 多物理场模型

**中图分类号:** TQ153 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3660(2023)03-0318-09

**DOI:** 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2023.03.029

## Thickness Uniformity of Electroplating 3D Printing Based on Numerical Simulation

TANG Jia-gang<sup>1</sup>, GE Da-li<sup>1a,2</sup>

(1. a. Department of Modern Mechanics, b. IAT-Chungu Joint Laboratory for Additive Manufacturing, University of Science and Technology of China, Hefei 230088, China; 2. School of Architecture and Construction, Anhui Jianzhu University, Hefei 230601, China)

**ABSTRACT:** Electroplating 3D printing is one of the most important electrodeposition-based additive manufacturing technologies. Compared with traditional manufacturing technology, it has some distinct advantages such as high dimensional accuracy and great process repeatability. However, the thickness non-uniformity of the electrodeposited coatings is a bottleneck problem for the further development of the technology. This problem seriously affects the accuracy, availability, and mechanical properties of the printed parts. The work aims to optimize the electroplating 3D printing process and improve the thickness uniformity of

收稿日期: 2022-03-04; 修订日期: 2022-08-31

Received: 2022-03-04; Revised: 2022-08-31

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划项目 (1804a09020001)

Fund: The Key Research and Development Program of Anhui Province (1804a09020001)

作者简介: 汤家港 (1997—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为电镀 3D 打印技术。

Biography: TANG Jia-gang (1997-), Male, Postgraduate, Research focus: electroplating 3D printing technology.

引文格式: 汤家港, 葛大丽. 基于数值模拟的电镀 3D 打印厚度均匀性研究[J]. 表面技术, 2023, 52(3): 318-326.

TANG Jia-gang, GE Da-li. Thickness Uniformity of Electroplating 3D Printing Based on Numerical Simulation[J]. Surface Technology, 2023, 52(3): 318-326.

single-layer electrodeposition. The multi-physical field theory model coupling electrolyte flow, mass transfer, and electrode reaction was established and numerically solved. The evolution law of the distribution cloud diagram of reactive ion concentration and electrolyte potential as well as deposited layer morphology with time was studied. Combined with electrode reaction kinetics, the direct factors affecting the thickness uniformity of the deposited layer were analyzed. Finally, the effect of main factors on the thickness uniformity of the deposited layer was discussed, such as inhibitor concentration in bulk solution  $C_s$ , fluid velocity in bulk solution  $u_0$ , conductivity of the electrolyte  $\kappa$ , and cathode potential  $\varphi_c$ . The simulation results indicated that with the increase of deposition time, the morphology of the deposited layer became more and more uneven. The distribution cloud diagram of reactive ion concentration and electrolyte potential varied with the morphology of the deposited layer. The distribution uniformity of reactive ion concentration and overpotential on the surface of the deposited layer was improved after addition of 40  $\mu\text{mol/L}$  inhibitor. Generally, as the inhibitor concentration in bulk solution increased, the morphology of the deposited layer became smoother and the thickness uniformity of the deposited layer became better. However, there was a saturated concentration of 40  $\mu\text{mol/L}$ . When the saturation concentration exceeded the saturated concentration, the thickness uniformity of the deposited layer did not increase with the increase of the concentration of inhibitor. The morphology of the deposited layer was usually saddle-shaped. The thickness of the left side of the deposited layer was slightly higher than that of the right side at a low fluid velocity. As the fluid velocity increased, the morphology of the deposited layer gradually changed to a saddle shape with a lower left and a higher right. At low conductivity, the deposited layer exhibited a saddle-shaped morphology. With the increase of conductivity, the morphology of the deposited layer gradually changed to a hump-shaped morphology. The lower the cathode potential was, the more obvious the saddle shape features were. The thickness uniformity of the deposited layer firstly increased and then decreased with the increase of fluid velocity or electrolyte conductivity, and monotonically increased with the increase of cathode potential. The non-uniform distribution of reactive ion concentration and overpotential on the cathode surface directly leads to the non-uniformity of deposited layer thickness. At the same time, the changing morphology of the deposited layer can react on the distribution of reactive ion concentration and overpotential on the cathode surface. Adding enough inhibitors can effectively improve the thickness uniformity of the deposited layer. Too large or too small fluid velocity or conductivity will reduce the thickness uniformity of the deposited layer. The thickness uniformity of the deposited layer can be improved by appropriately increasing the cathode potential.

**KEY WORDS:** additive manufacturing; electroplating 3D printing; thickness uniformity; kinetics of electrode reaction; material transfer; multi-physical field model

增材制造技术作为一种颠覆性的新型制造技术, 以其强大的个性化制造能力, 在医疗器械、航空航天、精密仪器、智能传感器等领域有着广阔的应用前景<sup>[1-5]</sup>。电镀 3D 打印技术是金属微增材制造最重要的成形方式之一, 相比传统制造技术, 其具有较高的加工精度和工艺复现性<sup>[6-9]</sup>。电镀 3D 打印技术基于电沉积原理, 通过溅射 Cr/Cu 种子层、光刻胶涂布曝光成膜、电镀 Cu 完成一层沉积的循环往复过程, 层层叠加得到三维实体, 最后去胶得到金属三维微结构, 如图 1a 所示。然而, 单层沉积后的沉积层存在厚度不均匀问题, 这会导致打印件内部出现空洞、层间结合力下降, 严重影响打印件的力学性能<sup>[10-13]</sup>。

为了提高单层沉积的厚度均匀性, 国内外学者进行了大量研究。Li 等<sup>[13]</sup>通过优选电镀液温度和电流密度, 获得了厚度均匀、截面轮廓平坦的沉积层。Jiang 等<sup>[14]</sup>开发了一种带有可移动阴极的微电铸系统, 实验验证了在电沉积过程中使用辅助阴极和绝缘挡板可以改善沉积层厚度均匀性。Cao 等<sup>[15]</sup>使用脉冲反向电流电源提高了沉积层厚度的均匀性, 并分析了占空比

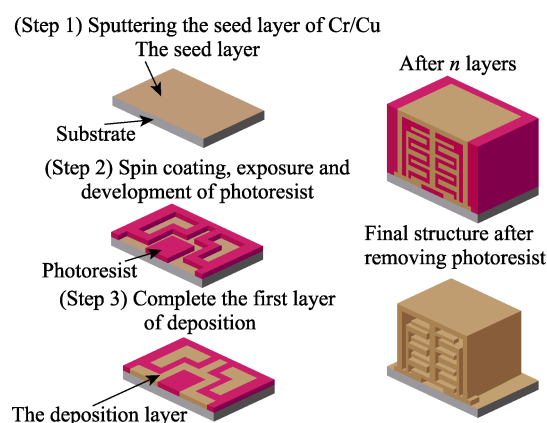


图 1 电镀 3D 打印成形原理

Fig.1 Forming principle of electroplating 3D printing

对沉积层厚度均匀性的影响。Chan 等<sup>[16]</sup>研究了磁场对沉积层的影响, 验证磁场可以改善沉积层表面质量。Zhao 等<sup>[17]</sup>对兆声辅助电铸进行了研究, 验证了兆声可以增强传质、改善沉积层厚度均匀性。Suzuki 等<sup>[18]</sup>使用明胶、硫脲和氯离子作为添加剂, 提高了电解液的分散能力。研究表明, 明胶氯离子共同作用可

以提高铜沉积的极化电阻,改善沉积层厚度的均匀性。Moffat 等<sup>[19]</sup>在电解液中加入聚醚作为抑制剂,避免了高纵横比下沉积层中空隙的产生,改善了侧壁沉积层厚度的均匀性。上述方法虽然可以改善沉积层厚度均匀性,但都存在不足之处。其中,辅助阴极和绝缘挡板不适用于复杂结构,优选工艺参数及使用添加剂均需要大量重复性实验才能达到最优参数,实验成本高。相比实验方法,数值模拟方法可操作性强、结果直观、成本低廉。利用数值模拟方法,研究人员可以施加实验方法难以达到的条件,能对计算域中任意区域的物理量进行分析,可以得到电沉积过程中反应离子浓度、电场、流场、沉积厚度等变量的实时分布及随时间演化情况。同时,数值模拟方法可以为工艺改进提供理论指导,为工艺改进指明方向,大大降低实验成本。陈晖等<sup>[20]</sup>利用 Fluent 软件研究了对流方式对反应离子浓度分布及沉积层厚度均匀性的影响,但忽略了电场因素的影响。苗斌等<sup>[21]</sup>运用 COMSOL Multiphysics 软件建立了磁场、电场、流场的耦合模型,分析了磁场对电场、流场以及阴极沉积层厚度分布的影响,但没有考虑金属/电解液界面形貌演化对电场、流场及反应离子浓度分布的影响。

因此,本文针对电沉积过程中的电解液流动、物质传递、电极反应等理化过程,建立多物理场耦合模型,并数值求解,利用数值模拟方法的优势,研究了不同抑制剂本体浓度下的反应离子浓度和电场的分布云图,以及沉积层截面形貌随时间的演化情况,对影响沉积层厚度均匀性的直接因素进行了分析,并讨论了不同工艺参数对最终界面形貌及沉积层厚度均匀性的影响规律,以期对电镀 3D 打印技术的工艺改进与应用提供参考。

## 1 多物理场模型建立

为了方便研究,本文以打印长 3 cm、宽 250  $\mu\text{m}$ 、高 50  $\mu\text{m}$  的长方体微结构为例,对其电沉积过程进行了有限元模拟。考虑微结构长度远大于其截面尺寸,本文主要针对阴极附近的电解液边界层区域,构建了如图 2 所示的二维半电池简化模型。模型总宽度  $L$  为 700  $\mu\text{m}$ ,光刻胶掩膜的厚度  $h$  为 50  $\mu\text{m}$ ,阴极宽度  $w$  为 250  $\mu\text{m}$ ,边界层厚度  $\delta$  为 200  $\mu\text{m}$ 。边界层内存在电解液的强迫对流,其上边界为体电解液边界,标志着边界层内电解液向本体电解液的转变。

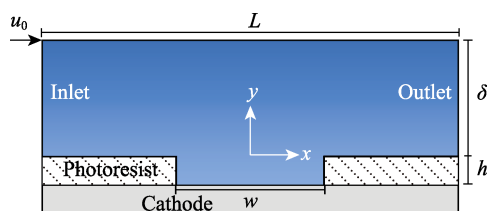


图 2 多物理场模型

Fig.2 Schematic diagram of multi-physical field model

### 1.1 理论模型

电解液的流动可视作不可压缩的层流流动,强迫对流下可忽略重力影响,速度场  $\mathbf{u}$  满足连续性方程以及 Navier-Stokes 方程。由于存在强迫对流循环供液,电镀液的温度基本保持恒定,数值模拟时不考虑传热过程。

模拟电解液为电中性溶液,其中含有大量惰性电解质。惰性电解质是电解液主要载流子,电沉积过程中,其浓度没有明显变化,电解液电导率  $\kappa$  可视作恒定值。电解液中的电势  $\phi_1$  近似满足拉普拉斯方程,与铜离子通量相关的电流密度矢量  $\mathbf{J}$  满足欧姆定律。因为加入的抑制剂含量远少于惰性电解质含量,故此处将电解液的密度、黏度等视作常数。

电解液域中每种物质的浓度  $C_i$  及其通量  $N_i$  满足对流扩散 Nernst-Planck 方程<sup>[22]</sup>:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\nabla \cdot \mathbf{N}_i = -\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i - z_i u_{m,i} F C_i \nabla \phi_1 + C_i \mathbf{u}) \quad (1)$$

式中:  $D_i$  为物质  $i$  的扩散系数;  $z_i$  为物质  $i$  所带电荷数;  $F$  为法拉第常数;  $u_{m,i}$  为物质  $i$  的迁移率。

惰性电解质作为载流子,大大降低了电迁移在反应离子传质过程中的作用<sup>[22]</sup>,即式(1)中  $\nabla \phi_1$  项可忽略,式(1)简化为:

$$\frac{dC_i}{dt} = -\nabla \cdot (-D_i \nabla C_i + C_i \mathbf{u}) \quad (2)$$

### 1.2 电极反应和边界条件

抑制剂在阴极表面的积累遵循 Langmuir 吸附动力学,定义抑制剂在电极局部表面的浓度与其饱和覆盖浓度的比值为抑制剂覆盖率  $\theta_s$ ,则抑制剂覆盖率  $\theta_s$  在电极表面的变化可表示为:

$$\frac{d\theta_s}{dt} = k_s^+ C_s^0 (1 - \theta_s) - k_s^- \theta_s \quad (3)$$

式中:  $k_s^+$  为吸附速率常数;  $C_s^0$  为抑制剂在金属/电铸液界面的浓度;  $k_s^-$  为失活速率常数。

考虑抑制剂对铜沉积动力学的影响,将覆盖率  $\theta_s$  作为权重,阴极局部净电流密度  $J_{loc}$  记为裸露表面 ( $\theta_s=0$ ) 与抑制剂饱和覆盖表面 ( $\theta_s=1$ ) 电流密度  $J_{\theta=0,1}$  的加权之和<sup>[23-24]</sup>:

$$J_{loc}(\theta_s, C_{Cu}^0, \eta) = i_{\theta=0}(C_{Cu}^0, \eta)(1 - \theta_s) + i_{\theta=1}(C_{Cu}^0, \eta)\theta_s \quad (4)$$

$$\eta = \phi_c - \phi_1 - E_{eq} \quad (5)$$

式中:  $C_{Cu}^0$  为铜离子在阴极表面的浓度;  $\eta$  为阴极过电势;  $\phi_c$  为阴极电位;  $\phi_1$  为阴极表面电解液电位;  $E_{eq}$  为平衡电极电位。

电流密度  $J_{\theta=0,1}$  (取阴极电流为正) 与电极过电势  $\eta$  满足考虑浓差极化的 Butler-Volmer 方程<sup>[22]</sup>:

$$J_{\theta=0,1} = J_{\theta=0,1}^0 \{ C_{Cu}^0 (C_{Cu}^b)^{-1} \exp(-\alpha F \eta R^{-1} T^{-1}) - \exp[(1 - \alpha) F \eta R^{-1} T^{-1}] \} = \mathbf{i} \cdot \mathbf{n} \quad (6)$$

式中:  $J_{\theta=0,1}^0$  分别为  $C_{Cu}^0 = C_{Cu}^b$  时裸露表面 ( $\theta_s=0$ ) 与

抑制剂饱和覆盖表面 ( $\theta_s=1$ ) 的交换电流密度;  $\alpha$  为电荷传递系数;  $C_{Cu}^b$  为铜离子在体电解液中的浓度;  $F$  为法拉第常数;  $R$  为通用气体常数;  $\mathbf{n}$  为朝向电解液外的法向量。

局部沉积速率  $R_d$  等于铜离子从电解液到达电极表面的通量, 其与局部电流密度  $J_{loc}$  满足法拉第定律:

$$R_d = \frac{J_{loc}}{2F} = -D_{Cu} \nabla C_{Cu} \cdot \mathbf{n} \quad (7)$$

类似地, 抑制剂从电解液到达阴极表面的通量等于其在阴极表面的吸附速率:

$$-D_{Cu} \nabla C_{Cu} \cdot \mathbf{n} = \Gamma_s k_s^+ C_s^o (1 - \theta_s) \quad (8)$$

式中:  $\Gamma_s$  为抑制剂在阴极表面的饱和覆盖浓度。

沉积界面的法向生长速度  $V_n$  正比于局部电流密度  $J_{loc}$ :

$$V_n = \frac{\Omega}{2F} \cdot J_{loc} \quad (9)$$

式中:  $\Omega$  为固态铜的摩尔体积。

阴极表面和掩膜表面为固定壁面, 本文使用了无滑移边界条件。仿真域上边界施加一个恒定速度  $u_0$  代表体电解液区域的流速, 此处使用了移动壁边界条件。电解液从仿真域左侧流入、右侧流出, 入口为零压力的法向流, 出口为充分发展的流动。仿真域左边界和上边界的物质浓度均等于其本体浓度。掩膜表面绝缘, 且反应离子无法通过, 采用绝缘和无通量边界条件。仿真域上边界作为辅助计算边界, 电势设为 0。相关仿真参数取值见表 1。

表 1 仿真参数  
Tab.1 Parameters for simulation

Parameters	Value
$E_{eq}$	-0.345 V
$u_0$	10 m/s
$\kappa$	1 S/m
$\phi_c$	-0.795 V
$C_{Cu}^b$	0.6 mol/L
$D_{Cu}$	$2 \times 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$
$D_S$	$1 \times 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$
$\Gamma_s$	$9.2 \times 10^{-8} \text{ mol}/\text{m}^2$
$k_s^+$	$2\,500 \text{ m}^3/(\text{mol} \cdot \text{s})$
$k_s^-$	$0.1 \text{ s}^{-1}$
$i_0^o$	$150 \text{ A}/\text{m}^2$
$i_1^o$	$1.5 \text{ A}/\text{m}^2$
$\alpha$	0.5

对整个方程组使用 COMSOL Multiphysics 5.4 软件包和默认求解器进行有限元数值求解, 使用的计算模块包括二次电流分布、稀物质传递、层流、系数形式边界偏微分方程、变形几何, 并通过前沿追踪计算方法实现对移动边界拓扑变化的近似。几何模型采用

自由三角形网格, 沟道附近区域内使用网格细化, 在不影响模型精度的情况下减少计算量。

## 2 结果与讨论

### 2.1 沉积层厚度均匀性评价方法

本文使用变异系数 (Coefficient of Variance) <sup>[25]</sup>  $R_{COV}$  来定量评价沉积层的厚度均匀性,  $R_{COV}$  越小, 沉积层厚度均匀性越好。

$$R_{COV} = \frac{\sigma_d}{\bar{d}} \times 100\% = \frac{\sqrt{\frac{1}{m} \sum_{j=1}^m (d_j - \bar{d})^2}}{\bar{d}} \times 100\% \quad (10)$$

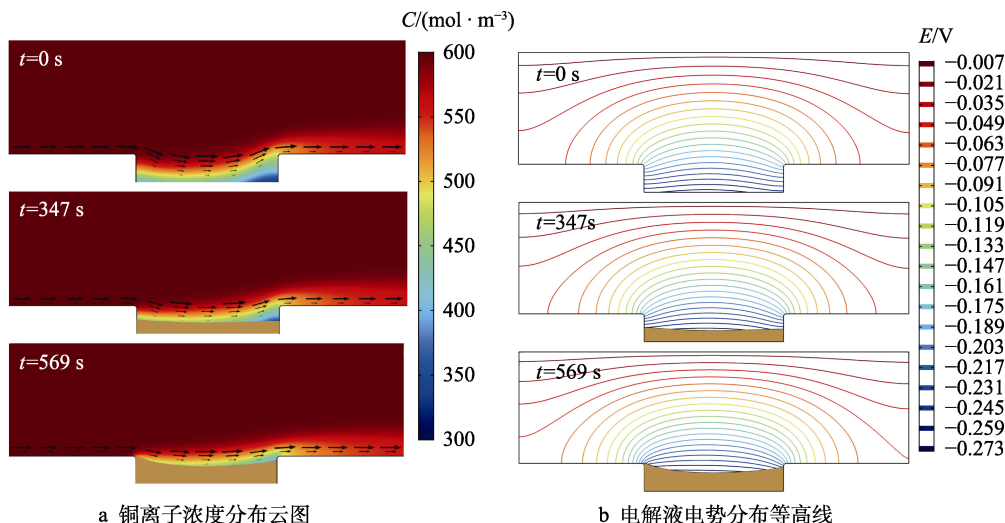
式中:  $\bar{d}$  为沉积层平均厚度;  $\sigma_d$  为沉积层厚度的总体标准差。

### 2.2 沉积层截面形貌演化及其厚度均匀性影响因素分析

0、347、569 s 时刻无抑制剂条件下的铜离子浓度及电解液电势分布云图见图 3, 其中铜黄色区域为沉积层, 此时沉积层最大厚度  $d_{max}$  分别为 0、0.5h、h。图 3a 中黑色箭头表示电解液的速度矢量, 为了便于研究, 只绘出了  $0.1u_0$  以下的速度矢量。由式 (2) 和式 (7) 可知, 反应离子浓度分布受对流传质、物质扩散以及电极反应消耗共同影响。对流方向的不对称导致了反应离子浓度的左右不对称分布, 反应离子从左向右穿过仿真域的过程中, 一部分离子因为电极反应被消耗, 此时传质不足以弥补消耗, 致使出口侧离子浓度相比入口侧浓度更低。不同时刻电解液中电势的等值线云图见图 3b, 由于几何形状不规则和电场边缘效应, 阴极上方掩膜间隙内的电势等值线弯曲为帽形, 阴极界面电解液电势表现为两边高中间低的马鞍形分布。由式 (5) 可知, 阴极过电势表现为中间高两边低的帽形分布。

初始时刻, 阴极两侧电流密度更大, 反应离子消耗更快, 同时掩膜与阴极夹角处存在回流, 使得对流传质供应的离子更少, 仅凭离子扩散不足以弥补浓度差异, 最终导致阴极两侧的反应离子浓度低于阴极中间部分的离子浓度。随着时间变化, 沉积层逐渐向上生长, 阴极过电势的帽形趋势增强, 其分布的不均匀性增加, 所以沉积层为马鞍形形貌, 且马鞍形趋势逐渐增强, 其厚度均匀性降低。同时, 阴极两侧回流消失, 对流传质与离子扩散共同作用, 弥补了阴极离子消耗的差异, 阴极界面离子浓度呈左高右低分布, 进而影响沉积层截面形貌, 使得左侧沉积厚度略高于右侧。两种形貌趋势结合, 最终沉积层表现出左高右低的马鞍形形貌。结合式 (6) 和 (9) 可知, 阴极界面反应离子浓度、过电势分布不均导致阴极表面厚度增长速率不相等, 是影响沉积层厚度均匀性的直接因素。





a 铜离子浓度分布云图

b 电解液电势分布等高线

图3 无抑制剂条件下铜离子浓度及电解液电势分布随时间的变化

Fig.3 Variation of copper ion concentration and electrolyte potential with time without inhibitor:

a) contour plot of the copper ion concentration; b) isocontour map of electrolyte potential

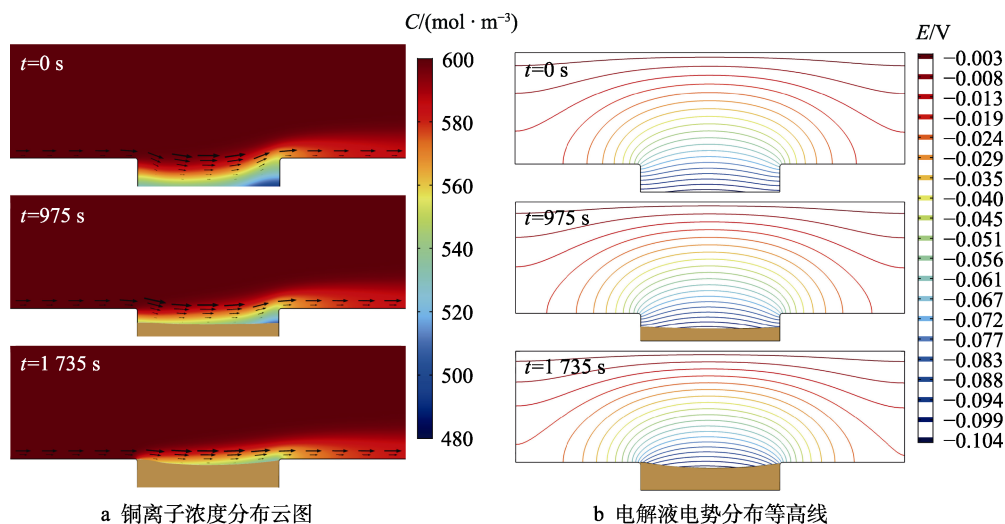
0、975、1 735 s时刻 40  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂条件下的铜离子浓度及电解液电势分布云图见图 4, 其中铜黄色区域为沉积层, 此时沉积层最大厚度  $d_{\text{max}}$  分别为 0、0.5h、h。抑制剂可以在电极表面形成吸附层, 吸附层的存在可以抑制反应离子在阴极表面的还原, 导致电极反应速率常数变小, 进而降低电极反应速率, 间接影响离子浓度与电势分布<sup>[26]</sup>。由于抑制剂使阴极反应速率降低, 反应离子消耗更慢, 减弱了离子耗竭效应, 阴极附近的反应离子浓度相比无抑制剂条件得到明显提高, 阴极表面浓度差异程度相应降低, 即阴极表面反应离子浓度  $C_{\text{c}}$  更均匀性, 如图 4a 所示。由式 (7) 可知, 阴极反应速率减小, 阴极表面局部电流密度减小, 电解液中电流密度相应减小。如图 4b 所示, 以零电势面为基准, 电解液电势相比无抑制剂条件增大, 阴极界面的电解液电势差异程度相应降低。

结合式 (5) 可知, 阴极表面过电势  $\eta$  分布更均匀。受阴极反应速率降低的影响, 阴极极化度得到提高, 等效极化电阻增大。由二次电流分布理论可知, 阴极极化度越高, 阴极电流密度越均匀, 沉积厚度越均匀<sup>[27]</sup>。

对比图 3 和图 4 中沉积层的截面形貌可知, 含抑制剂的沉积层截面形貌更加平整, 厚度更均匀。结合式 (4)、(6) 和 (9), 这是由于含抑制剂的沉积层的阴极界面反应离子浓度  $C_{\text{c}}$ 、过电势  $\eta$  的分布更均匀, 所以添加抑制剂的沉积层截面形貌的平整性和厚度均匀性均得到明显改善。

## 2.3 不同抑制剂本体浓度下工艺参数的影响

反应离子浓度分布与对流传质、物质扩散密切相关, 而对流传质受流场控制, 过电势分布则受电场控制, 同时电极反应速率常数对两者均有影响。因此,



a 铜离子浓度分布云图

b 电解液电势分布等高线

图4 抑制剂本体浓度 40  $\mu\text{mol/L}$  条件下铜离子浓度及电解液电势分布随时间的变化Fig.4 Variation of copper ion concentration and electrolyte potential with time under 40  $\mu\text{mol/L}$  inhibitor:

a) contour plot of the copper ion concentration; b) isocontour map of electrolyte potential

在电沉积过程中, 抑制剂本体浓度、流场、电导率、阴极电位等因素均能通过影响阴极界面上的反应离子浓度  $C_{\text{Ca}}$  及过电势  $\eta$  分布, 进而影响沉积层截面形貌, 并改变沉积层的厚度均匀性。因此, 本节在改变抑制剂本体浓度的基础上, 进一步研究不同工艺参数对沉积层截面形貌及其厚度均匀性的影响规律。

### 2.3.1 对流流速 $u_0$ 的影响

对流流速  $u_0$  与流场分布密切相关, 是影响阴极反应离子浓度  $C_{\text{Ca}}$  分布的重要因素之一。电导率为 1 S/m、阴极电位为  $-0.795$  V 时, 不同流速、不同抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化如图 5 所示。流速为 1 mm/s 时, 沉积层在不含抑制剂条件下为左高右低的马鞍形形貌。加入 5  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂后, 抑制剂浓度分布类似于反应离子浓度分布, 此时抑制剂不足以全面覆盖阴极表面, 入口侧抑制剂浓度更高、覆盖率更大, 阴极表面上抑制剂覆盖率的差异主导了沉积层的厚度差异, 所以左侧沉积厚度低于右侧, 最终出现左低右高的马鞍形形貌。增加抑制剂本

体浓度至 40  $\mu\text{mol/L}$ , 抑制剂足以全面覆盖阴极表面, 相对均匀的抑制剂覆盖率对沉积层厚度差异的影响可以忽略, 沉积形貌明显更加平整, 因阴极两侧的反应离子浓度差异, 沉积形貌变为左高右低的马鞍形形貌。逐渐增加抑制剂本体浓度至 80  $\mu\text{mol/L}$ , 沉积层截面形貌基本无变化, 说明抑制剂本体浓度达到 40  $\mu\text{mol/L}$  后便已饱和。流速为 10 mm/s 时, 对流传质供应的反应离子更充足, 离子耗竭效应减弱, 阴极两侧的反应离子浓度差异减小, 使得沉积层左高右低的形貌趋势减弱。加入 5  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂后, 沉积层为左低右高的马鞍形形貌, 但相比 1 mm/s 条件下, 抑制剂浓度分布更均匀, 形貌明显更加平整。增加抑制剂本体浓度至饱和后, 沉积层厚度更均匀, 表现为左高右低的马鞍形。流速为 100 mm/s 时, 对流传质使得阴极两侧的反应离子浓度差异更小, 沉积层表现为左右较为对称的马鞍形形貌。达到饱和浓度 40  $\mu\text{mol/L}$  前, 抑制剂本体浓度越高, 沉积层截面形貌越平整。

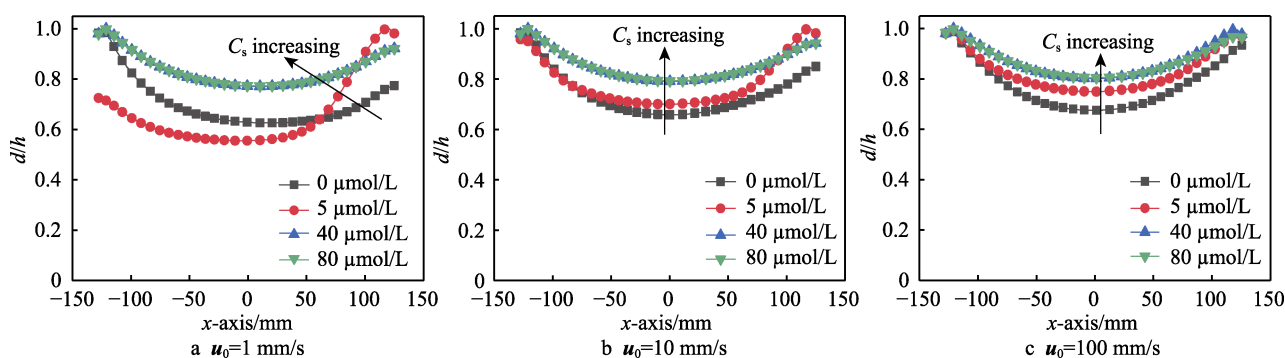


图 5 不同流速和抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化

Fig.5 Variation of the morphology of final deposited layer with different fluid velocities and inhibitor concentrations

不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随流速的变化曲线如图 6 所示。从图 6 中可以看出, 无抑制剂条件下, 沉积厚度变异系数  $R_{\text{COV}}$  随流速增大先减后增, 沉积层厚度均匀性随流速增大先增后减。加入 5  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂后,  $R_{\text{COV}}$  随流速增大而减小, 厚度均匀性随流速的增大而增大。在更大抑制剂本体浓度下,  $R_{\text{COV}}$  均随流速增大先减后增, 沉积层厚度均匀性均随流速增大先增后减, 抑制剂本体浓度越接近饱和和浓度,  $R_{\text{COV}}$  越小, 沉积层厚度均匀性越大。结合图 5 可知, 小流速下, 对流传质供应反应离子的能力不足, 导致阴极左侧反应离子浓度更高, 沉积层通常出现左高右低的形貌; 大流速下, 对流传质过快, 离子供应过量, 部分反应离子在右侧掩膜顶角处发生堆积, 使得阴极右侧反应离子浓度高于左侧, 沉积层通常出现左低右高的形貌。5  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂下, 因为抑制剂本体浓度不足, 在所取参数范围内, 左侧抑制剂浓度始终高于右侧, 随着流速增长, 抑制剂浓度越发均匀, 使得厚度均匀性随流速的增大而增大。

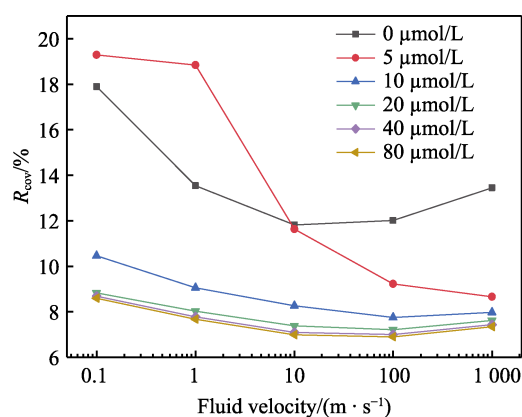


图 6 不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随流速变化曲线

Fig.6 Curve of deposited layer thickness uniformity with the fluid velocity at different inhibitor concentrations

### 2.3.2 电解液电导率 $\kappa$ 的影响

作为电场分布重要因素之一的电解液电导率  $\kappa$

与阴极过电势  $\eta$  分布密切相关。流速为 100 mm/s、阴极电位为  $-0.795$  V 时,不同电导率、不同抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化情况如图 7 所示。电导率为 1 S/m 时,沉积层均为马鞍形形貌,且随着抑制剂本体浓度的增加,马鞍形形貌趋势减弱,沉积层越发平整。电导率为 3 S/m 时,无抑制剂条件下的沉积层出现驼峰形形貌趋势,随着抑制剂本体浓度增加,沉积层截面形貌向马鞍形转变,整体形貌趋于平整。电导率为 5 S/m 时,无抑制剂条件下的沉积层表现为明显的驼峰形形貌;加入 5  $\mu\text{mol/L}$  抑制剂后,沉积层截面形貌变为马鞍形;抑制剂本体浓度达到饱和浓度 40  $\mu\text{mol/L}$  后,沉积层更为平整。无抑制剂时,电导率增大,阴极平均电流密度随之增大,因为电场边缘效应阴极两侧的电密度尤为突出,使得阴极两侧反应离子消耗更快,仅凭对流传质与离子扩散无法补充,离子耗竭更加严重,最终导致沉积层边缘处厚度突降、呈现驼峰形形貌。加入抑制剂后,电极反应速率下降,阴极平均电流密度减小,离子耗竭减弱,相比无抑制剂条件,高电导率下的沉积层截面形貌由驼峰形转变为马鞍形。

不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随电导率的变化曲线如图 8 所示。由图 8 可知,无抑制剂

条件下,沉积厚度变异系数  $R_{\text{COV}}$  随电导率的增大先减后增,沉积层厚度均匀性随电导率的增大先增后减。结合图 7 可知,低电导率下,沉积层为马鞍形形貌,随着电导率增大,沉积层趋于平整,厚度均匀性提高,同时电导率越高,阴极两侧的离子耗竭越严重,最终引起沉积层两侧厚度突降,沉积层截面形貌趋于驼峰形,厚度均匀性降低,两种形貌趋势相互竞争,因此出现沉积层厚度均匀性随电导率增大而先增后减的情况。加入抑制剂后,沉积厚度变异系数  $R_{\text{COV}}$  随电导率的增大而减小,沉积层厚度均匀性随电导率的增大而增大,抑制剂本体浓度越接近饱和浓度,  $R_{\text{COV}}$  越小,沉积层厚度均匀性越大。因为抑制剂的存在使电极反应速率下降,减弱了阴极两侧的离子耗竭,沉积层更趋于平整,此时阴极电流密度分布近似满足二次电流分布理论,电导率越大,阴极电流密度越均匀,沉积厚度越均匀。

### 2.3.3 阴极电位 $\varphi_c$ 的影响

阴极电位  $\varphi_c$  作为电场分布的另一个重要影响因素,不同的阴极电位  $\varphi_c$  会产生不同的阴极过电势  $\eta$  分布。不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随阴极电位的变化曲线如图 9 所示。沉积厚度变异系数  $R_{\text{COV}}$  随阴极电位的增大而减小,沉积层厚度均匀性随阴极

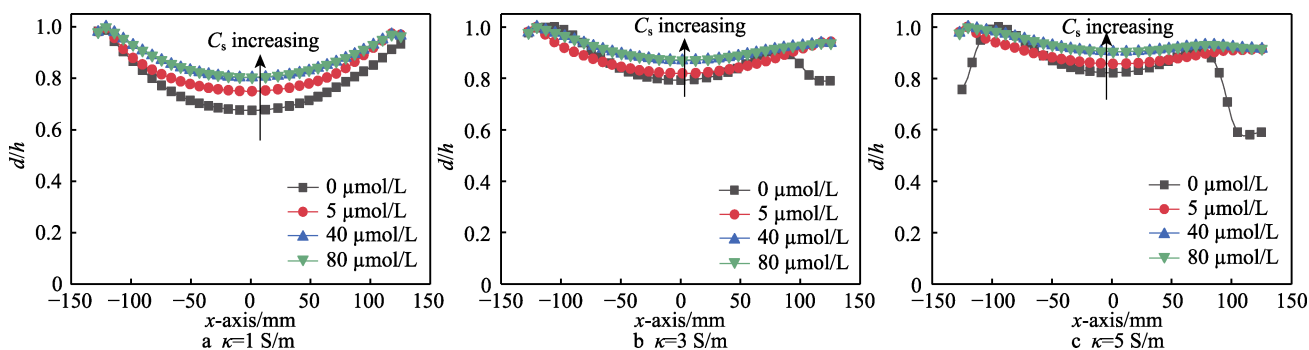


图 7 不同电导率和抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化

Fig.7 Variation of the morphology of final deposited layer with different conductivities and inhibitor concentrations

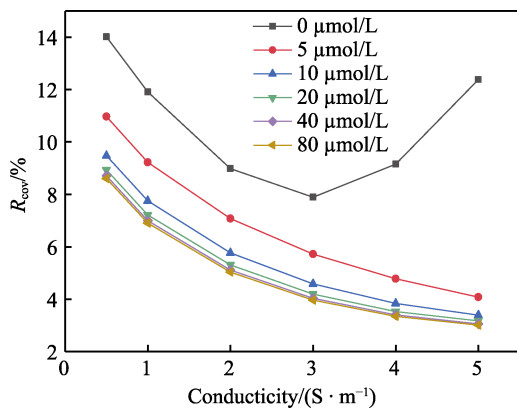


图 8 不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随电导率变化曲线

Fig.8 Curve of deposited layer thickness uniformity with conductivity at different inhibitor concentrations

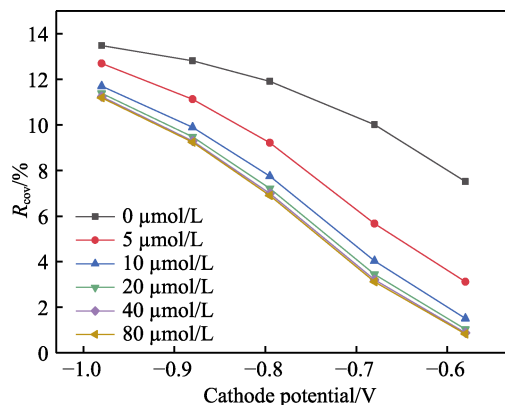


图 9 不同抑制剂本体浓度下沉积层厚度均匀性随阴极电位变化曲线

Fig.9 Curve of deposited layer thickness uniformity with cathode potential at different inhibitor concentrations



电位的增大而增大, 同时抑制剂本体浓度越接近饱和浓度,  $R_{COV}$  越小, 沉积层厚度均匀性越大。阴极电位增大后, 阴极反应速率减慢, 阴极极化度增大, 使得阴极电流密度分布更均匀, 进而提高沉积层厚度均匀性。

流速为 100 mm/s、电导率为 1 S/m 时, 不同阴极电位、不同抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化情况如图 10 所示。可以看出, 沉积层均为马鞍形形貌, 阴极电位越高, 抑制剂本体浓度越大, 沉积

层越平整。对比图 10a—c 可知, 阴极电位越高, 抑制剂对沉积层厚度均匀性的改善作用越明显。低阴极电位下, 阴极过电势  $\eta$  较大, 反应离子足以击穿抑制剂吸附层到达阴极表面完成还原反应, 因此抑制剂对沉积层厚度均匀性的改善效果不明显。实际电沉积过程中, 阴极电位需要低于析出电位才能产生沉积层, 考虑到沉积层的质量要求, 可以适当提高阴极电位来改善沉积层厚度均匀性。

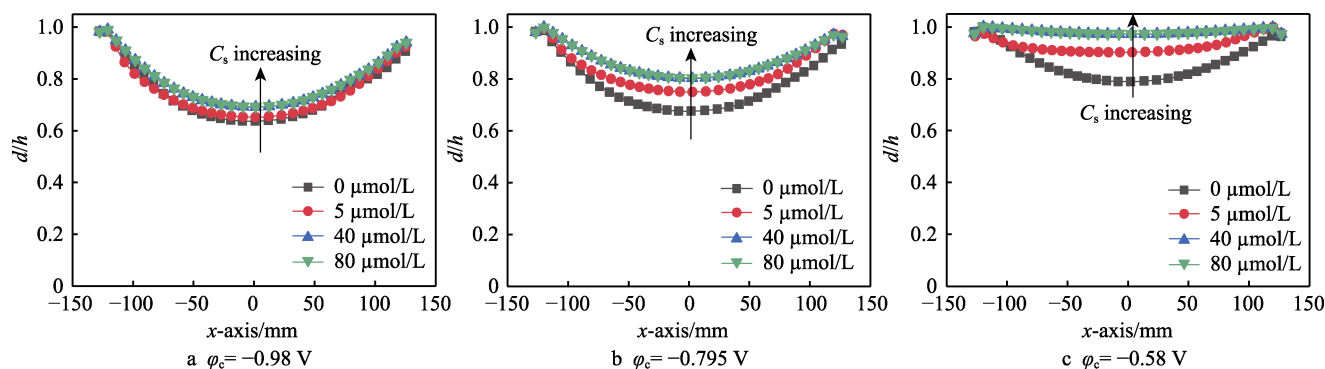


图 10 不同阴极电位和抑制剂本体浓度下最终沉积层截面形貌的变化

Fig.10 Variation of the morphology of final deposited layer with different cathode potentials and inhibitor concentrations

### 3 结论

1) 沉积层的形貌随电镀时间增长而越发不平整, 其局部生长速率受阴极界面反应离子浓度和过电势分布的直接影响, 阴极界面反应离子浓度和过电势的分布越均匀, 最终得到的沉积层截面形貌越平整、厚度越均匀。同时, 随时间变化的沉积层截面形貌可以反向影响离子浓度和过电势的分布。

2) 抑制剂的存在可以间接影响阴极界面反应离子浓度和过电势的分布, 从而明显改善沉积层的厚度均匀性。抑制剂本体浓度越高, 改善效果越好, 但存在一个饱和浓度 40  $\mu\text{mol/L}$ 。

3) 对流流速、电解液电导率、阴极电位均能影响沉积层截面形貌, 改变沉积层的厚度均匀性。过大或过小的对流流速都会导致沉积层截面形貌左右不对称, 降低沉积层的厚度均匀性; 增大电导率可以提高沉积层的厚度均匀性, 但过大的电导率会导致阴极靠近掩膜的边缘处出现严重的离子耗竭, 反而会降低沉积层厚度均匀性; 适当提高阴极电位可以改善沉积层的厚度均匀性。

#### 参考文献:

[1] 卢秉恒. 增材制造技术——现状与未来[J]. 中国机械工程, 2020, 31(1): 19-23.  
LU Bing-heng. Additive Manufacturing—Current Situation and Future[J]. China Mechanical Engineering, 2020,

31(1): 19-23.  
[2] HIRT L, REISER A, SPOLENAK R, et al. Additive Manufacturing of Metal Structures at the Micrometer Scale[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2017, 29(17): 1604211.  
[3] XIE Jun-yao, YOU Xue-qiu, HUANG Yu-qing, et al. 3D-Printed Integrative Probeheads for Magnetic Resonance[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1-11.  
[4] NGO T D, KASHANI A, IMBALZANO G, et al. Additive Manufacturing (3D Printing): A Review of Materials, Methods, Applications and Challenges[J]. Composites Part B: Engineering, 2018, 143: 172-196.  
[5] LIU Hao-dong, ZHANG Hong-jian, HAN Wen-qi, et al. 3D Printed Flexible Strain Sensors: From Printing to Devices and Signals[J]. Advanced Materials (Deerfield Beach, Fla), 2021, 33(8): e2004782.  
[6] ZHANG Hong-gang, ZHANG Nan, GILCHRIST M, et al. Advances in Precision Micro/Nano-Electroforming: A State-of-the-Art Review[J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 2020, 30(10): 103002.  
[7] MCGEOUGH J A, LEU M C, RAJURKAR K P, et al. Electroforming Process and Application to Micro/Macro Manufacturing[J]. CIRP Annals, 2001, 50(2): 499-514.  
[8] COHEN A, CHEN R, FRODIS U, et al. Microscale Metal Additive Manufacturing of Multi-Component Medical Devices[J]. Rapid Prototyping Journal, 2010, 16(3): 209-215.  
[9] 明平美, 李欣潮, 张新民, 等. 电化学三维微沉积技术及其研究进展[J]. 中国科学: 技术科学, 2018, 48(4): 347-359.  
MING Ping-mei, LI Xin-chao, ZHANG Xin-min, et al.



- Research Progress of Electrochemical Three-Dimensional Micro-Deposition Technology[J]. *Scientia Sinica (Technologica)*, 2018, 48(4): 347-359.
- [10] YANG H, KANG S W. Improvement of Thickness Uniformity in Nickel Electroforming for the LIGA Process[J]. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, 2000, 40(7): 1065-1072.
- [11] 李慧娟, 明平美, 赵云龙, 等. 电沉积层厚度分布均匀性的研究进展[J]. *电加工与模具*, 2016(5): 47-51.  
LI Hui-juan, MING Ping-mei, ZHAO Yun-long, et al. Study Progress of Electrodeposited Layer Thickness Distribution Uniformity[J]. *Electromachining & Mould*, 2016(5): 47-51.
- [12] WU Yuan-yuan, QIAN Shuang-qing, ZHANG Hua, et al. Experimental Study on Three-Dimensional Microstructure Copper Electroforming Based on 3D Printing Technology[J]. *Micromachines*, 2019, 10(12): 887.
- [13] LI Jia-dong, ZHANG Ping, WU Yi-hui, et al. Uniformity Study of Nickel Thin-Film Microstructure Deposited by Electroplating[J]. *Microsystem Technologies*, 2009, 15(4): 505-510.
- [14] JIANG Bing-yan, WENG Can, ZHOU Ming-yong, et al. Improvement of Thickness Deposition Uniformity in Nickel Electroforming for Micro Mold Inserts[J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23(10): 2536-2541.
- [15] CAO Q D, FANG Liang, LV Jiu-ming, et al. Effects of Pulse Reverse Electroforming Parameters on the Thickness Uniformity of Electroformed Copper Foil[J]. *Transactions of the IMF*, 2018, 96(2): 108-112.
- [16] CHAN K C, WONG K P, QU N S. The Effect of a Magnetic Field on the Surface Finish of Nickel Electroforms[J]. *Transactions of the IMF*, 2002, 80(3): 110-112.
- [17] ZHAO Ming, DU Li-qun, XU Zheng, et al. Improving the Thickness Uniformity of Micro Electroforming Layer by Megasonic Agitation and the Application[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2020, 239: 122331.
- [18] SUZUKI A, OUE S, KOBAYASHI S, et al. Effects of Additives on the Surface Roughness and Throwing Power of Copper Deposited from Electrefining Solutions[J]. *Materials Transactions*, 2017, 58(11): 1538-1545.
- [19] BRAUN T M, JOSELL D, SILVA M, et al. Effect of Chloride Concentration on Copper Deposition in through Silicon Vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2019, 166(1): 3259-3271.
- [20] 陈晖, 李光杨, 汪红, 等. 对流—扩散传质对微电铸镀层均匀性的影响[J]. *传感器与微系统*, 2010, 29(8): 41-43.  
CHEN Hui, LI Guang-yang, WANG Hong, et al. Effect of Convective-Diffusive Mass Transfer on Coating Uniformity Electroforming[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2010, 29(8): 41-43.
- [21] 苗斌. 超声波和磁场复合作用下微电铸工艺试验研究[D]. 大连: 大连大学, 2013.  
MIAO Bin. Experimental Study of the Micro-Electro Forming Combined Effects of the Ultrasonic and Magnetic Fields[D]. Dalian: Dalian University, 2013.
- [22] 艾伦·巴德, 拉里·福克纳. 电化学方法: 原理和应用[M]. 第2版. 邵元华, 等, 译. 北京: 化学工业出版社, 2005.  
BARD A J, FAULKNER L R. *Electrochemical Methods Principles and Applications*[M]. 2nd ed. Translated by SHAO Yuan-hua, et al. Beijing: Chemical Industry Press, 2005.
- [23] BRAUN T M, JOSELL D, JOHN J, et al. Simulation of Copper Electrodeposition in Millimeter Size Through-Silicon Vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167: 162508.
- [24] BRAUN T M, JOSELL D, JOHN J, et al. Simulation of Copper Electrodeposition in Through-Hole Vias[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167: 013510.
- [25] 冀林仙. 基于多物理场耦合的印制电路电镀铜互连研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.  
JI Lin-xian. Investigation of Copper Electrodeposition for Printed-Circuit Interconnection Based on Multiphysics Coupling Method[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016.
- [26] 肖宁. EPE 系列镀铜抑制剂的填孔性能与作用机理研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.  
XIAO Ning. Study on Microvia Filling Performances and Action Mechanisms of EPE Inhibitors in Copper Electroplating Process[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
- [27] 蔡元兴, 孙齐磊. 电镀电化学原理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2014.  
CAI Yuan-xing, SUN Qi-lei. *Principle of Electroplating Electrochemistry*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2014.

责任编辑: 刘世忠