

南區電鍍槽參數測試

1. 前言

微機電製程中時常須要利用電鍍鎳之方式，來製作金屬鑄模或生產金屬微結構產品。其理由主要是在於鎳有良好的機械、化學、光澤、等優越的特性。而在電鍍鎳的領域範圍又細分成很多種不同的鍍液，可以參見坊間相關的書籍參考文獻[1]。中心所選用的電鍍鎳的鍍液，主要是由氨基磺酸鹽鍍鎳為主要成分。選擇本鍍液的原因在於這樣的鍍液有極佳的分散能力和比較低的應力殘留，所以比較常被使用在電鍍或者是功能性電鍍上面。

針對南區微奈米中心之電鍍槽，圖1.1，初始鍍液，作標準電鍍的參數測試。目的在控制電鍍的品質。根據本實驗規劃所測試的項目包含：電流密度與厚度的關係、電流密度與表面粗糙度的關係、電鍍條件與電鍍外觀上的差異、簡易厚膜電鍍測試、電流路徑與電鍍均勻度、電鍍液成分分析。根據電鍍的規範中所使用的專有名詞可以在附件一中查得。

2. 鎳電鍍之基本理論

2.1 鎳的電析出和電流效率[1]

鎳在陰極的電析出其方程式如下：



(2.1.1)

基於Faraday第一及第二定律鎳離子的電析出速率 r

$$r = \frac{i \cdot M}{z \cdot F \cdot g} \quad (2.1.2)$$

r ：電析出速率 (m/s)

i ：電流密度 (A/dm²)

z ：價數 (= 2)

g ：密度 (= 8.9 kg/dm³)

M ：分子量 (= 58.71 g/mol)

F ：Faraday常數 = 96,487 A s/mol

由此式可知當電流密度為1 A/dm²時鎳的電析出率為 12 μm/h。在(2.1.2)式中是假設電流完全用在鎳離子的還原上，事實上，在鎳電鑄過程中，氫氣會伴隨著產生，其方程式為：



因此並非所有的電流都用在鎳離子的還原，當中會有一定的比例，而用於鎳電析出的電流可用電流效率 表示：

$$\eta(\%) = \frac{m_t}{m_{\max}} \times 100\% = \frac{m_t}{r \cdot t \cdot A \cdot g} \times 100\% \quad (2.1.4)$$

t ：時間

A ：電鑄面積

m_t ：電鑄實際重量

m_{\max} ：理論之電鑄重量

式中的效率所表現的，就是理論上完全的電流消耗在鎳離子的還原反應所應該生成的鎳，與實際上實驗進行所得到的還原鎳的比例。雖然鎳的標準電位 - 0.25V較氫低，但是由於相

對較高的過電壓(Over potential)，所以依舊會有氫氣的反應發生，而至於實際上鍍電鑄的電流效率大都在90%以上。

在對於電鍍很要求製程厚度的情況下，所產生的反應效率就必須被考慮進去，才可以得到比較準確的厚度預測。

2.2陰極金屬電析出的反應機構

圖2.2.1顯示鎳離子由溶液中到陰極電析出的各步驟，各個步驟的阻力會產生一過電壓而全部過程所產生的過電壓總合 η_t 即電鑄時須加入之電位差。

$$\eta_t = \eta_{ct} + \eta_R + \eta_D + \eta_{kr} \quad (2.2.1)$$

η_t ：過電壓總合

η_{ct} ：穿越溶液的過電壓

η_R ：反應的過電壓

η_D ：擴散的過電壓

η_{kr} ：晶格排列的過電壓

整個過程的控制步驟是擴散步驟，亦即電鑄速率是由擴散的速率來決定的。

擴散層的濃度分佈可經由Nernst定律以線性關係表示，如圖2.2.2所示，經由Fick定律可將擴散層厚度，濃度差及電流密度以(2.2.2)式表示

$$i = \frac{z \cdot F \cdot D \cdot (C_0 - C_k)}{\delta_N}$$

(2.2.2)

δ_N ：擴散層厚度

D ：擴散係數

C_0 ：整體溶液濃度

C_k ：陰極表面溶液濃度

增加電流密度將降低陰極表面濃度直至 $C_k = 0$ 此時之電流密度為最大電流密度 i_{max} ，在微結構的電鑄中擴散層的厚度無法有效的減小，所以提高 i_{max} 最有效的方法是增加溫度以提高擴散係數或增加整體溶液濃度。

2.3 胺基磺酸電鑄液特性

鎳離子在表面的析出可經由無電極電鍍或電鍍來達成，無電鍍鎳之鎳層的延展性差，不適用於電鑄。工業上電鍍鎳的鍍液，一般而言，有硫酸系、氯系、氟硼系及胺基磺酸系。在微結構中的電鑄上採用胺基磺酸鎳，其原因有以下幾點：一是其所析出的鎳層相較於其他系列鍍液有較低之內應力，二是因其對水的高溶解度，能提供高鎳離子濃度及最高的電析出速率，三是其電析出的鎳層特性可經由操作的條件的改變而改善。在胺基磺酸電鑄液中，即使在無添加劑的狀態下，亦能析出無內應力的鎳層，此項特性有助於鍍液成分的監控。

胺基磺酸系鍍液的缺點就是其胺基磺酸根離子很容易水解[2]，其水解方程式：



過高的 NH_4^+ 濃度會導致鎳層內應力的提高，降低溫度和升高pH值可減緩水解速率。一般而言pH值不能小於3，溫度不能高過70℃。中心設備標準使用是pH值3.5~4.2，溫度45℃。

在胺基磺酸系鍍液中，使用硼酸的目的是當作pH值的緩衝劑，其作用有二：一是穩定pH值在很小的範圍以控制電析出鎳

層的性質，二是抑止擴散層的pH值因氫氣的析出而升高，避免 NiOH^+ 離子的生成。 NiOH^+ 離子會和胺基磺酸鎳形成 $9\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2$ 而沈澱，因而造成鎳層的缺陷。

硼酸的緩衝作用是經由硼酸間的聚合產生多硼酸(Polyboric acid)以及硼酸和鎳鹽之間的交互中和作用，使得酸性提高，降低pH值。所以其緩衝作用隨硼酸濃度的上升而提高，在實際應用上的硼酸濃度為30 - 40g/L，相當於25℃時硼酸的飽和溶解度40g/L。幾種常使用的胺基磺酸鎳電鑄液濃度成分和操作條件可以參見表2.3.1所示。

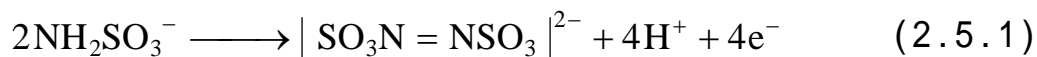
2.4 電鑄液之添加劑

為改善鎳層之性質通常會加入一些有機添加劑，最常加入的是界面活性劑，其作用有二：一是防止孔洞的生成，二是增加電鑄液和電鍍結構的表面吸附。界面活性劑有二個部分：親水基和拒水基，此種特性會增加電鑄液和電鍍結構的溼潤現象，使界面的面積增加，而達到上述二種作用。界面活性劑又可分離子型和非離子型，在鎳電鑄液中通常加入陰離子型界面活性劑。中心提供在前處理過程中添加介面活性劑使用。

此外為了增加鎳層硬度，降低應力或增加光澤，還可添加其他有機物，由於鍍液本身的分析並不是本次數據測試的目的，在此就不針對細部的內容多作討論。

2.5 可溶性陽極

鎳電鑄的陽極通常採用可溶性陽極，陽極的溶解性若較差會導致胺基磺酸離子的氧化：



$\text{N}_2(\text{SO}_3)_2^{2-}$ 會提高鎳層的應力，因此通常可添加氯離子來改善陽極的溶解性，但由於氯離子亦會增加鎳層的內應力，所以可採用碳極化或硫極化之鎳當陽極。研究顯示即使在不使用氯離子的溶液中，以硫極化的鎳當陽極亦可在 $20\text{A}/\text{dm}^2$ 的電流密度下電鑄，而陽極亦能在不產生氧化層的狀態下溶解。

由此可知在推算微電鍍的厚度時，可以用時間與所施加的電流密度來推算鍍層的厚度。但是別忘記還會因為電流在其他作用下的消耗、鍍液的改變、工件表面的狀況、幾何形狀（深寬比）、攪拌層度、和已經在鍍層完成析出的結構所影響，會略有差異。若是針對厚度有很高要求的製程，由於結構上的差異，還是必須另外的安排實驗來進行更準確的預測。

2.2 電鍍槽介紹

請參考中心微電鍍槽使用手冊。

3. 實驗設計與流程：

3.1 實驗前的準備

本實驗為了降低鍍液成分的不確定性，所以更換由廠商所提供的全新電鍍液主成分，包含氨基磺酸鎳、硼酸、氯化鎳等三種主要電鍍成本，並無添加額外的添加劑，使用者可以根據

個別的需求取得適當的電鍍配方，唯建議中心內部的鍍液不得隨意添加調整藥劑，會有較難控制電鍍品質的考量。個別的成分濃度請參考表格 3.1.1。並且為了管理鍍液的成分，另外設置了鍍液主成分滴定分析設備，利用化學呈色的反應來判斷化學成分的濃度，選用這種方式的好處，是可以在經過長時間沒有使用鍍液的時後，能夠有一個快速且方便的分析方式，得到電鍍液中主要成分的濃度。主要電鍍液的成分會嚴重的影響到電鍍析出的品質。另外，在多人使用的實驗設備環境，也會造成許多人為的變數不穩定，有效的控制鍍液的濃度，會是必要的動作。建議每位使用者在記行實驗之前先進行滴定的分析。關於滴定的分析方式，請參閱附件二。

由於電鍍的環境變數很多，所以建議使用者根據標準條件下先做測試性的電鍍，可以避免不可回復的錯誤，延誤整個實驗的進度。本實驗進行固定的標準環境變數。

固定變數包含：電鍍溫度、攪拌、鍍液循環速率、鍍液成分、
擊板間距、電流供給。

改變電鍍變數：電流密度、導入電流方式、夾具的差異。

量測電鍍品質：厚度、光澤、表面粗糙、均勻度。

3.2 一般電鍍步驟

在試片的準備中，必須先計算好電鍍的面積，並且根據預計電鍍所使用的電流密度，來設定電鍍的電流大小。本步驟包含試片的清洗去除表面較大污染的物體，如果沒有有機物的考

量可以使用中心內部提供的丙酮和異丙醇來做清洗，可以去除大部分人體污染源所產生的有機污染物質。如果在試片的表面已經有光阻之類的有機物質，就不適用上方的方式，可以透過大量DI的清水做沖洗。中心對於電鍍試片的前處理還提供了，酸、鹼脫脂清洗、去氧化層（添加介面活性劑）、還外加一個脫模槽。相關的成分請參考中心微電鍍槽使用手冊。簡易的實驗流程請參照圖示3.2.1。

必須還要額外注意的是在每個前處理浸泡的過程中，水清洗的動作必須確實，倘若清洗步驟不確實的情況下除了會污染槽體彼此間的成分外，也會使得前處理的液體沾附在試片表面，會嚴重的影響電鍍出來的品質。另外，根據圖示中最後的水浸泡程序建議時間超過15分鐘。由於試片的表面在前處理的時後有添加介面活性劑，和鍍液成分中可能會有的針孔降低劑，都會使得鍍液中的分子較容易沾附在試片的表面上，在試片製作過後沒有經過確實的清洗動作，很容易會有鍍液的析出呈現結晶的情況在電鍍的表面，在日後較不容易去除。

3.3 實驗設計

本測試實驗維持槽內鍍液的循環，保持鍍液溫度在 45 度的環境溫度、選用定電流的方式電鍍，沒有陰極攪拌、沒有對試片作攪拌、沒有添加額外的控制成分。

『實驗一』

預計得到最重要的參數電流密度與電鍍厚度，測試在四吋

晶圓上面，針對 2、4、6、8 A/dm² 等不同的電流密度進行測試，並且每隔 1 個鐘頭取得一個試片量測點，最常測試時間為連續電鍍 4 個小時，根據前面所提到理論的計算將可以得到厚度分別為 10、20、30、40 微米的厚度，計算的公式與表格，可以參考附件三檔案『電鍍鎳表格』。在相關的文獻中得知雖然透過脈衝式的電鍍方式可以得到比較良好的電鍍品質，但是礙於中心設備所提供的設定只開放定電流與定電壓的電鍍，所以並不針對脈衝電鍍的方式多作討論。

『實驗二』

針對不同的導入電流方式來測試，是否會有電鍍不均勻的現象。選用兩種電流導入的方式，包含使用鱷魚夾來直接的透過單一區域的面積供給電流；選用銀漆的方式在單點供給電流、四周供給電流與外圍四點供給電流，等上面三種供給電流的方式。並且於電鍍結果量測不同試片上面不同位置的厚度，以便於得到電鍍均勻度的數據。唯在選用銀漆的方式的時後必須注意，必須等候銀漆乾了之後才上覆蓋的膠帶，並且在試片固定結束之後，使用三用電表確認每個接點的訊號阻值是否過大，選用銀漆的方式比較容易產生斷路的現象。主要是因為在當銀漆乾燥之後會變得比較薄、比較脆，而試片會因為表面的不乾淨或者是一些特殊的結構，所導致並非與下面的不鏽鋼板完全的伏貼，所以只要在試片的處理過程中產生一點彎曲的力量，就會使得原先披覆在上面的銀漆產生龜裂，使得訊號斷路。這點在製程進行的時後必須特別注意。

『實驗三』

載玻片上電鍍測試，利用電鍍膠帶先將整個面積的載玻片全部貼滿，再透想要電鍍的面積切割開來，如此的方式得到欲電鍍裸露的區域，可以簡易的取得固定的電鍍面積，並無標準微影的製程步驟。利用 0.25Cm^2 的面積連續在不同的高度開口，可以達到相距電流導入區域不同距離的電鍍區域，選用 40 A/dm^2 的電流密度來測試比較，在不同距離的電鍍品質上的差異。

『實驗四』

選用厚膜的電鑄，先利用正形的厚膜光阻製作不同線寬的結構，並且顯影得到在電鑄之前的光阻模具，再透過四吋晶圓的外側給予均勻的電流訊號導入，請參見圖 3.3.1，嘗試得到電鑄的結構。選用 40 A/dm^2 的電流密度，其他測試參數相同於初始的測試參數。

4. 實驗結果與討論：

本實驗的量測皆是使用中心設備 -Step 來量測，不過由於量測的時候會因為量測的探針狀況和量測時後環境的震動所影響，所以會造成在量測上面的不準確性。另外，在電鍍的起始層是使用 Cr/Au (100/2000Å)。亦會根據在蒸鍍的時後所造成的厚度不準確性產生些微的誤差。

4.1 電流密度與厚度

在 2、4A/dm² 的電流密度下，透過連續的電鍍四個鐘頭，可以達到分別為 4.7 和 7.29 微米的厚度，此量測厚度與理論所計算得到的厚度有明顯的誤差，實驗的結果如圖 4.1.1

4.1.4，本實驗大概只得到 47.25% 的電鍍效率。推測是在電流的路徑上所產生的電流消耗所造成的。可能造成效率降低的因素有夾具的狀況、鍍液的流動、陰陽暴露面積的差異、試片表面的前處理、陰陽極所生成產物所造成。在本實驗進行過程中，發現中心設備的導電夾有明顯的氧化情況，在本實驗進行前使用沙紙試圖去除表面氧化，取得可以通導電流的狀況，但是仍舊有偏高的阻值產生，此處將會產生較大電流的消耗。

在 6、8A/dm² 的電流密度下，透過連續的電鍍二個鐘頭，可以達到分別為 6.73 和 10.30 微米的厚度。和前節所提到的電流效率差不多，51.9%，在相同的實驗環境下所得到接近的電鍍效率是可以預見的。

電流密度與厚度雖然有關係，可以透過經驗表格得到電鍍的時間與會達到的電鍍層厚度，但是在實驗電鍍的情況還會因為電鍍的結構，和一些清洗不完全所造成附著情況上而有所差異。

4.2 電流密度與表面粗糙度

電流密度一般而言在文獻上，可以得到與電鍍的表面粗糙度有相關，圖 4.2.1，根據本實驗的結果並沒有太過明顯的關

連，推測可能與所測試電鍍的厚度過低有關係。另外，在量測的過程中也可以發現，在相同的量測點位置，也會得到粗糙度量測明顯的差異，這點在量測上是可以理解的認為是在量測時所產生的不準確性所造成的。此現象在量測的過程中有過質疑，因此選定多點不同的位置來作粗糙度的量測，依舊得到相同的結論。因此比較有可能造成粗糙度不均勻的原因，是在所電鍍的厚度還不夠所造成的。倘若電鍍的厚度在 5 微米以下電鍍表面的粗糙度與所選用的電流密度並沒有太明顯的相關連。

4.3 電流導入與厚度均勻

本實驗選用載玻片來當測試的基板，並且在玻璃基板上面蒸鍍鉻 Cr 和金 Au，與上面一節所提到的電鍍起始層是相同的。分別測試三種不同導入電流的方式來進行實驗，分別是(I) 將取的載玻片黏貼在電鍍擊板上面，並且將整個浸泡在電鍍液的深度貼上電鍍膠帶，接著在將特定的區域上的膠帶取下，得到裸露的電鍍測試區域，直接將通導電擊用的鱷魚夾，夾在載玻片，位置於電鍍液內時在離開液面的上方處。如圖 4.3.1

(II) 載玻片上面得到相同的處理，但是這次的導入電流方式透過銀漆直接塗抹在不鏽鋼板和起始層的表面，並且選用和方式 1 相同的電鍍區開口。如圖 4.3.2 (III) 和方式 2 相同的處理方式，唯有本次的載玻片擺放位置不同，改為側面的電流導入方式。如圖 4.3.3。

量測在相同的電鍍面積下不同的量測點深度，取得電鍍品質與電鍍時電流導入方式的差異。

4.4 厚膜電鑄

根據一般微機電製程經常使用到的厚膜電鑄製程，本實驗亦安排實驗作厚膜的電鑄實驗，所選用的厚膜光阻是 SJR-5740 透過 σ -step 來量測實際光阻厚度如圖 4.4.1，利用廠商所提供的製程得到厚度 20 微米的光阻結構。相同於整片晶片的電鍍製程，在裸晶圓上蒸鍍上相同於前面的電鍍起始層，再採用一般厚膜的微影製程達到要求的厚度結構，經過顯影的過程，可以在顯微鏡底下取得上視圖的結構畫面，探討在不同圖案下所產生電鑄的效果。

根據圖片 4.4.2，在圓形結構內作電鑄情況下，我們可以明顯的看到在邊緣的地方有電鑄比較厚的現象，可以參考一般電鑄書籍，此一現象是因為在電鑄的過程中，會產生所謂的『電離集中』的效應，此一效應可以在每一個電鍍的邊緣發現，主要是在電鍍的過程中會牽涉到所謂電力線的密度，不論是電流還是電鍍過程中的離子會在邊緣的地方產生集中的效應，所以在這個位置的鎳離子會比較容易析出，自然的就會得到比較厚的電鑄結果。另外，可以根據實驗的結果也發現在比較小的圖案部分，會有焦黑的現象，見圖 4.4.3，是因為在比較小的區域所產生的電場相同，局部的電流過份的集中所致。另外，在電鑄的過程中必須留意電鍍的時間，避免電鍍的厚度超過所得結構的厚度。除了透過理論上的計算之外，還必須搭配實驗的輔助，其原因在於不同的線寬大小的電流所產生的電流集中效應並不相同，會使得同時間所電鍍出來的厚度不一致。

4.5 AFM 量測結果

針對電鍍的品質，除了上方的量測方式之外，還針對電鍍的品質用掃描式電子顯微鏡和原子力顯微鏡來量測。

圖 4.5.1 電鍍結果 SEM 影像，圖形中的圓形圖案的直徑是 50 微米，可以明顯得到電鍍的表面是有點粗糙的，這樣的結果可以在每篇電鍍的論文裡頭看到相同的感受，所量測到的平均表面粗糙度在 529.85 奈米，但是在電鍍的不部位所得到的粗糙度並沒有明顯的關係，而且分佈也很廣泛有些量測點的粗糙度甚至還達到 3562 奈米。一百倍的影像放大可以在圖 4.5.1(b)中得到。

圖 4.5.2 電鍍選用原子力顯微鏡 (AFM) 量測所得到的結果，(a)為掃描時後二維的圖案呈現，可以取得表面粗糙度為 256.12 奈米 (Ra)，圖形(b)為三維的立體影像，掃描區域範圍為 15 微米見方的大小。可以透過放大的比例來凸顯地貌的形狀，所以可以在圖形中所見到的地貌得到不是很平整的感覺。在圖 4.5.2，可以看得到電鍍的過程中在表面的成長是呈現尖銳的沈積。有點類似多晶的成長，這點亦可以在其他的電鍍實驗報告中得到類似的結論。

5. 結論

根據本實驗的結果，選用廠商所提供的電鍍參數在電流密度 $4\text{A}/\text{dm}^2$ ，電鍍溫度 45°C ，鍍液循環，使用不鏽鋼外加銀漆的電流導入方式，可以得到不錯的電鍍品質，亦可以成功的完成厚膜電鍍的實驗，唯使用者在使用中心電鍍槽的時候，因為電鍍的結果與電鍍的環境控制有關，建議還是需要根據個人的實驗條件下去作測試性的電鍍，以便於取得最適合實驗的參數。在接近本測試環境情況下的結構，包含製程的厚度、電鍍的面積、電鍍結構尺寸都必須列入考慮。並且在製程開始之前作電鍍液的濃度分析。在鍍液的管理上面可以參考附件四。

6. 參考文獻

[1.] Practical electroplating handbook / Parthasaradhy, N. V., ISBN: 0133808661.

[2.] C. H. Huang, "Hydrolysis of Sulfamate Ion in Nickel Sulfamate Solution", Plating and Surface Finishing, pp.64-68, (Sept.) 1994.

圖形和表格

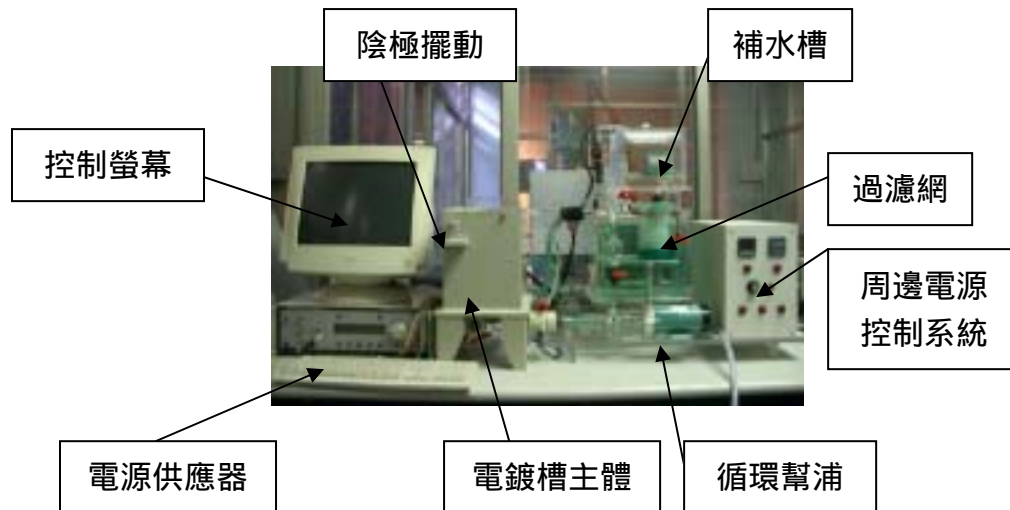


圖 1.1：中心電鍍設備

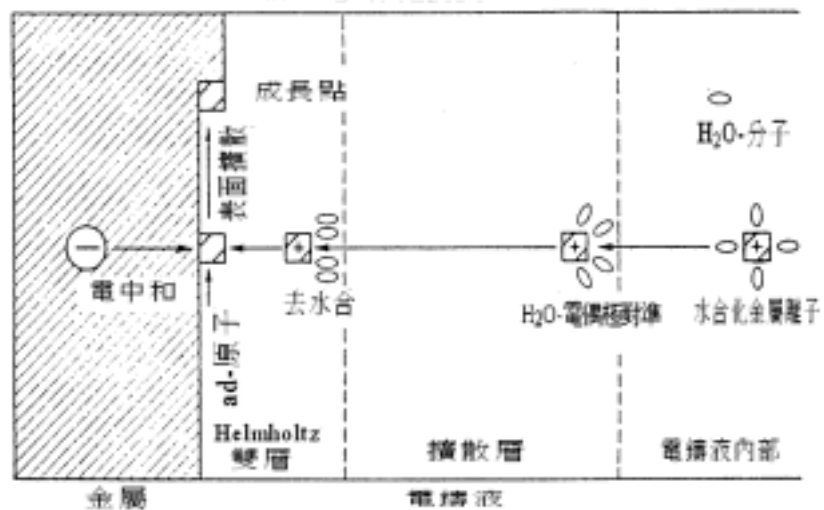


圖2.2.1：金屬陰極電析出步驟示意圖

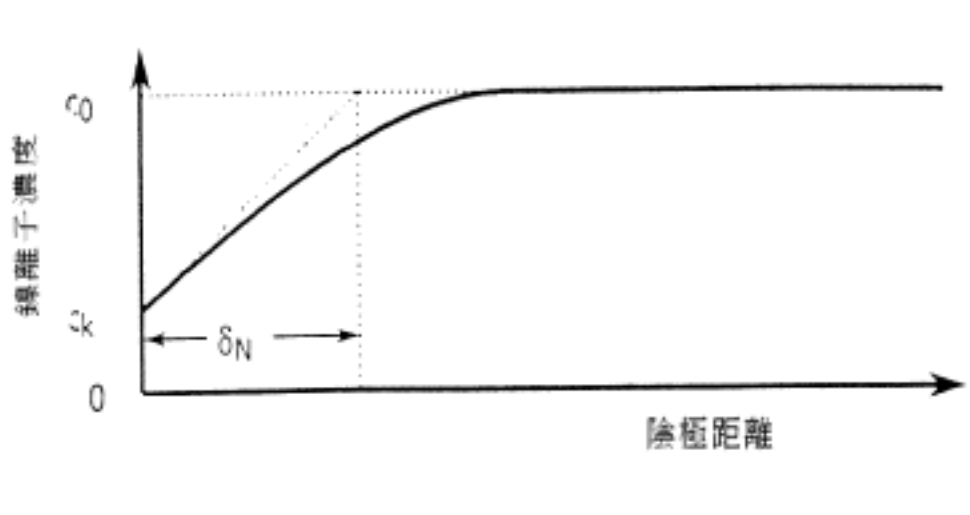


圖 2.2.2：陰極前鎳離子濃度分佈簡化圖

成分及操作條件	低濃度鍍液	中濃度鍍液	高濃度鍍液
胺基磺酸鎳 $\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	300 g/L	450 g/L	600 g/L
氯化鎳 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	30 g/L	-----	5 g/L
鎳離子 Ni^{2+}	51 g/L	76.4 g/L	102 g/L
硼 酸 H_3BO_3	30 g/L	30 g/L	40 g/L
溫 度	25 70	40 60	60
pH值	3.5 4.2	3.0 5.0	4.0
最大電流密度	15 A/dm ²	32 A/dm ²	86.4 A/dm ²

表 2.3.1 常用鎳電鍍液成分及操作條件表

鍍液組成		濃度範圍	標準組成
氨基磺酸鎳	$\text{Ni}(\text{NH}_2\text{SO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	450~550 ml/l	480~520 ml/l
鹽化鎳	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	2~7 g/l	3 ~ 5 g/l
硼酸	H_3BO_3	30~50 g/l	40~45 g/l
應力調整劑		2~10 ml/l	4 ~ 6 ml/l
濕潤平整劑		0.5~3 ml/l	1 ~ 2 ml/l

表格 3.1.1 中心為電鍍基本成分，唯應力調整劑與濕潤劑並沒有添加。

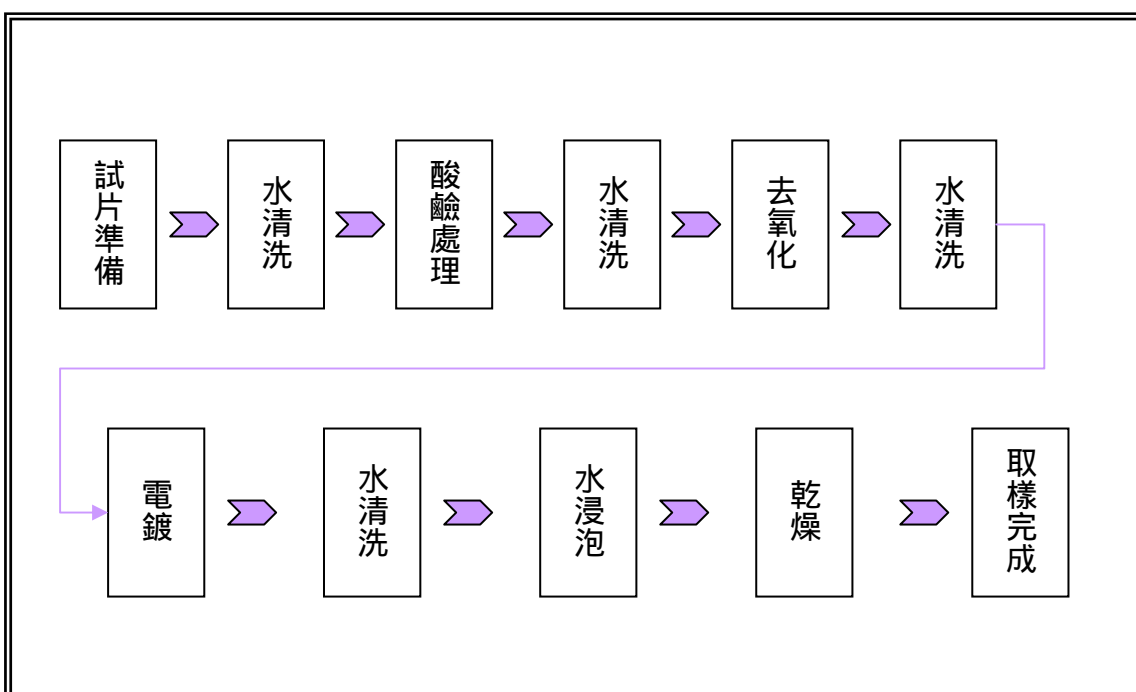


圖 3.2.1：電鍍製作流程

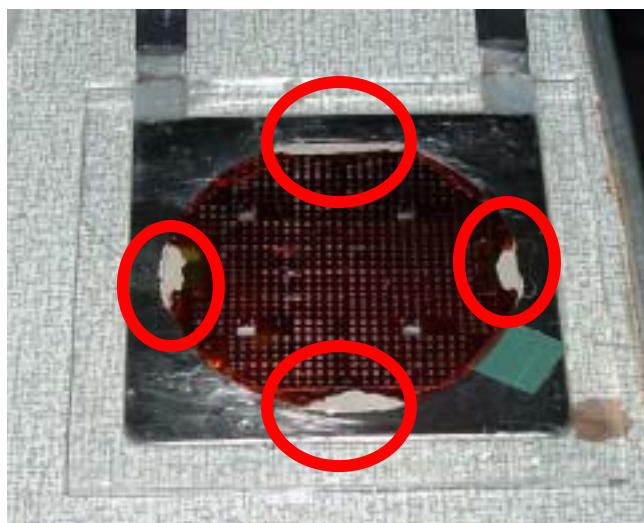


圖3.3.1：電鑄銀漆位置。

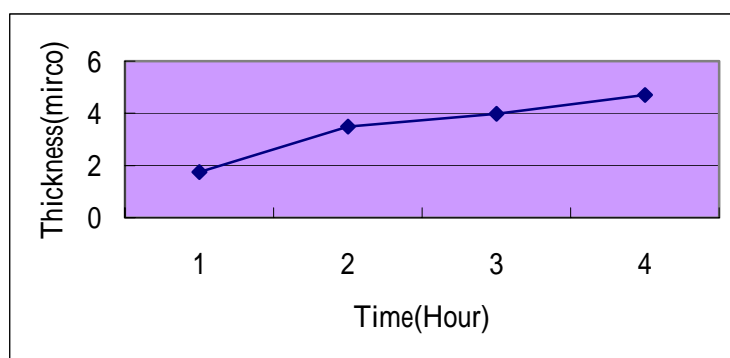


圖4.1.1：電流密度2 A/dm²時後電鍍時間與厚度的關係。

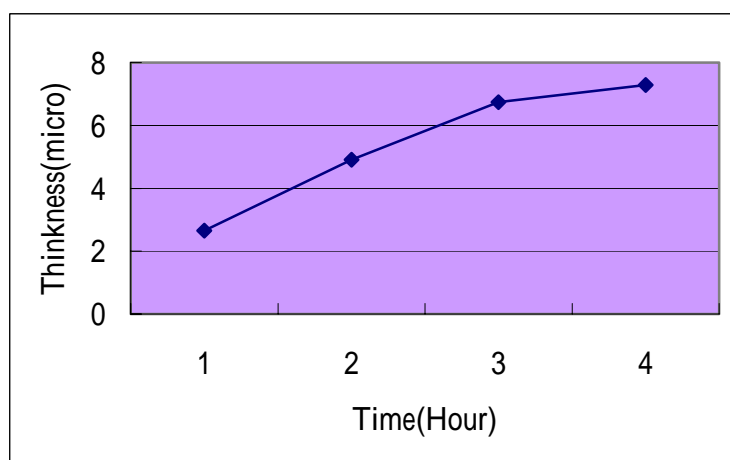


圖4.1.2：電流密度4 A/dm²時後電鍍時間與厚度的關係。

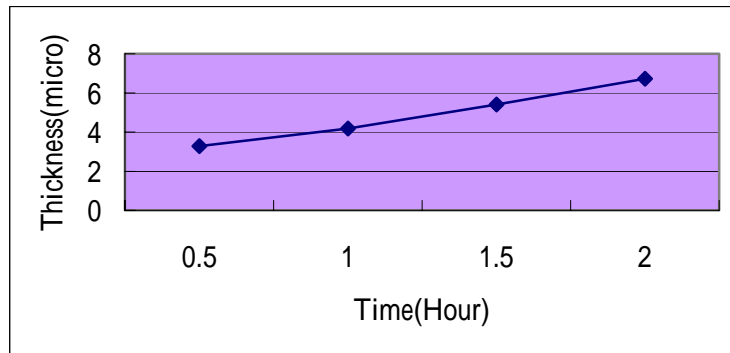


圖4.1.3：電流密度6 A/dm²時後電鍍時間與厚度的關係。

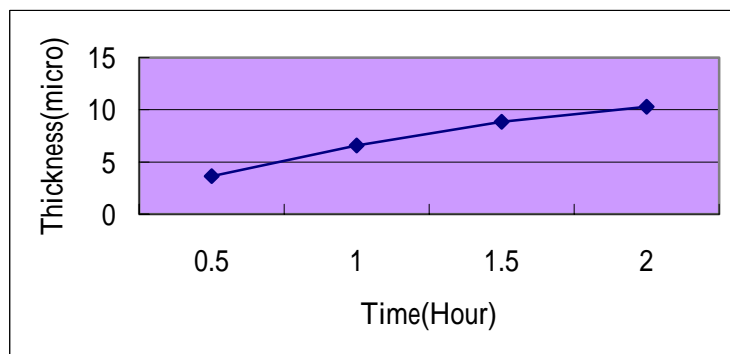


圖4.1.4：電流密度8 A/dm²時後電鍍時間與厚度的關係。

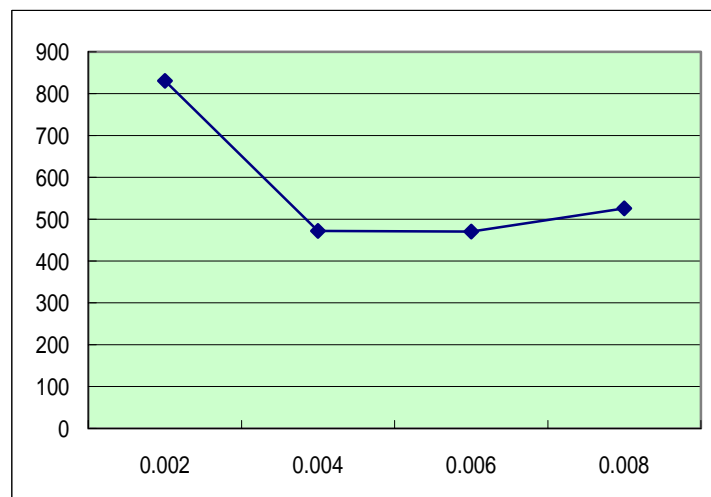


圖 4.2.1：平均過後粗糙度與相對應電流密度的關係。

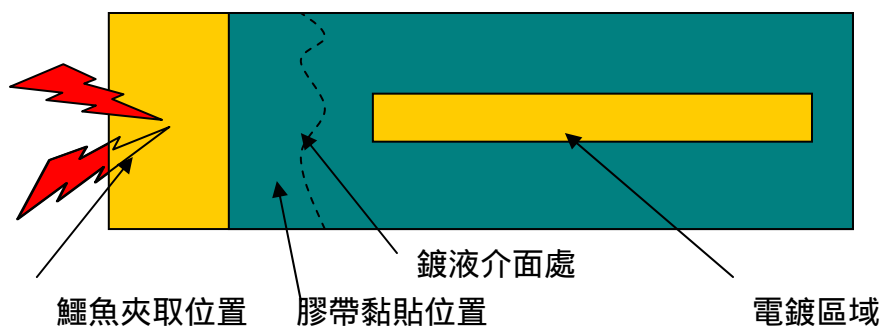


圖 4.3.1：測試晶片 I 示意圖案。

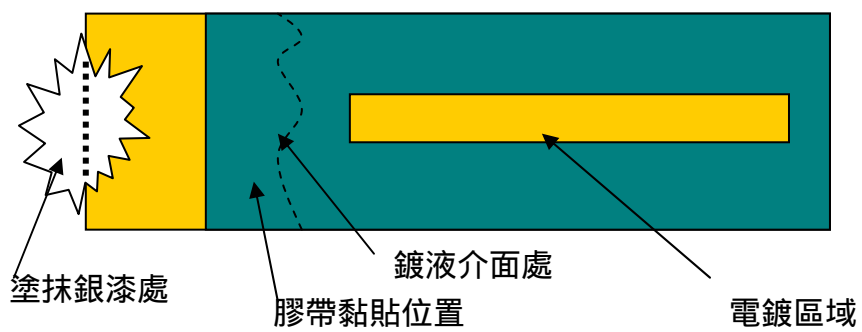


圖 4.3.2：測試晶片 I 示意圖案。

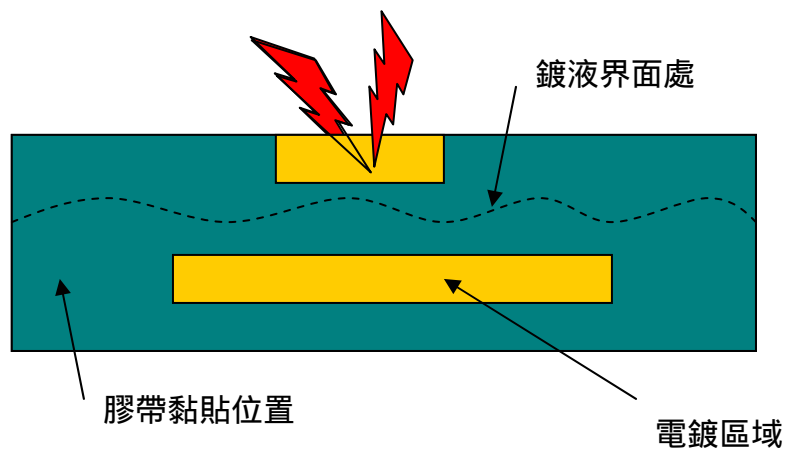


圖 4.3.3：測試晶片 II 示意圖案。

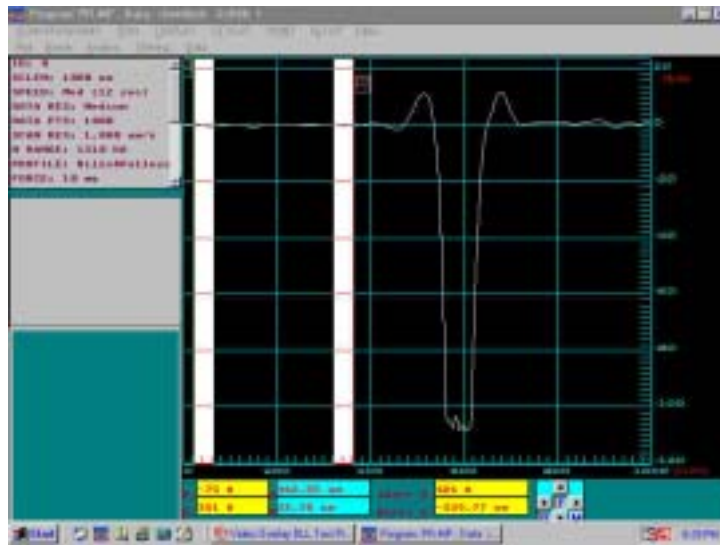


圖 4.4.1 : SJR5740 光阻量測

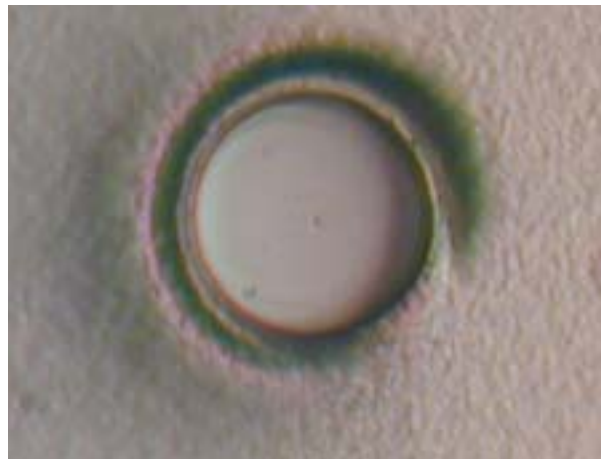


圖 4.4.2：圓形圖案電鍍結果，原內部為光阻。

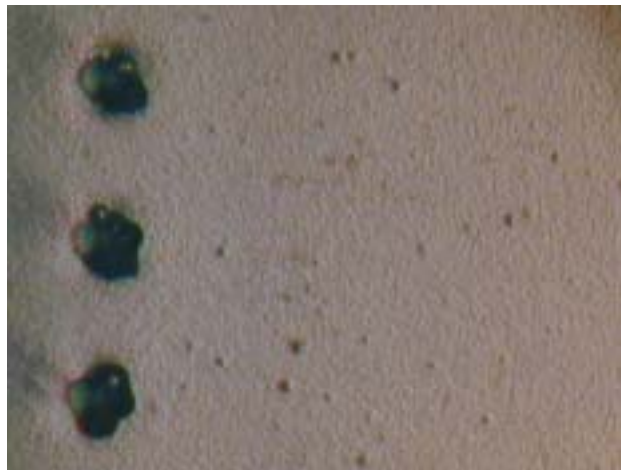


圖 4.4.3：電流過大所產生的現象。

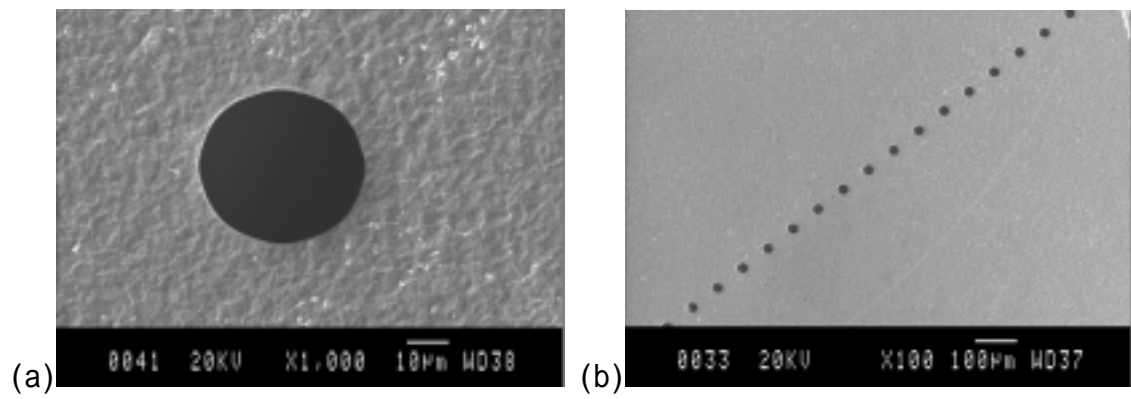


圖 4.5.1：電鍍結果 SEM 影像。

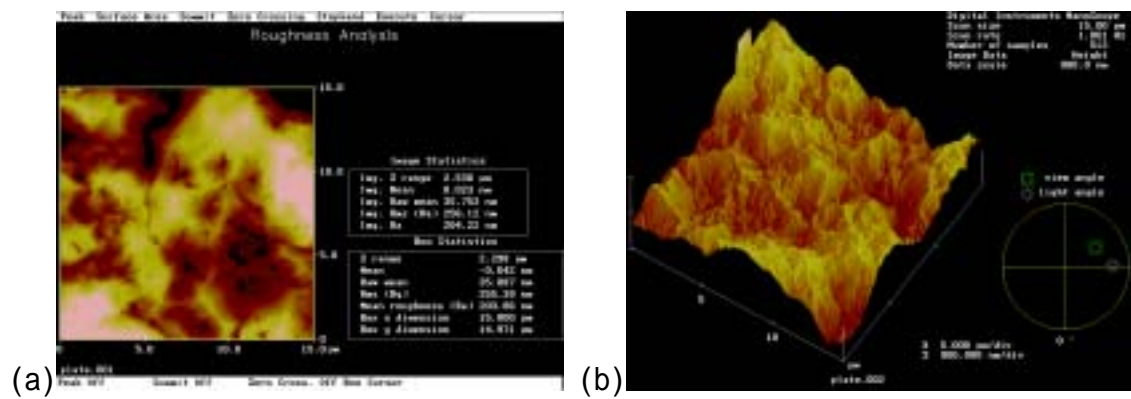


圖 4.5.2：電鍍品質 AFM 結果。

附件一

1.1 前處理

零件在處理之前，程度不同地存在毛刺和油污，有的嚴重腐蝕，給中間處理帶來很大困難，給化學或電化學過程增加額外阻力，有時甚至使零件局部或整個表面不能獲得鍍層或膜層，還會污染電解液，影響表面處理層的質量。包括除油、浸蝕，磨光、拋光、滾光、吹砂、局部保護、裝掛、加輔助電極等。

1.2 中間處理

是賦予零件各種預期性能的主要階段，是表面處理的核心，表面處理質量的好壞主要取決於這一階段的處理。

1.3 後處理

是對膜層和鍍層的輔助處理。

2 電鍍過程中的基本術語

2.1 分散能力

在特定條件下，一定溶液使電極（通常是陰極）鍍層分布比初次電流分布所獲得的結果更為均勻的能力。亦稱均鍍能力。

2.2 覆蓋能力

鍍液在特定條件下凹槽或深孔處沉積金屬的能力。亦稱深鍍能力。

2.3 陽 極

能夠接受反應物所給出電子的電極，即發生氧化反應的電極。

2.4 不溶性陽極

在電流通過時，不發生陽極溶解反應的電極。

2.5 陰 極

反應於其上獲得電子的電極，即發生還原反應的電極。

2.6 電流密度

單位面積電極上通過的電流強度，通常以 A/dm^2 表示。

2.7 電流密度範圍

能獲得合格鍍層的電流密度區間。

2.8 電流效率

電極上通過單位電量時，其一反應形成之產物的實際重量與其電化當量之比，通常以百分數表示。

2.9 陰極性鍍層

電極電位的代數值比基體金屬大的金屬鍍層。

2.10 陽極性鍍層

電極電位的代數值比基體金屬小的金屬鍍層。

2.11 陽極泥

在電流作用下陽極溶解後的殘留物。

2.12 沉積速度

單位時間內零件表面沉積出金屬的厚度。

2.13 初次電流分布

在電極極化不存在時，電流在電極表面上的分布。

2.14 活 化

使金屬表面鈍化狀態消失的作用。

2.15 鈍 化

在一定環境下使金屬表面正常溶解反應受到嚴重阻礙，並在比較寬的電極電位範圍內使金屬溶解反應速度降到很低的作用。

2.16 氫 脆

由於浸蝕，除油或電鍍等過程中金屬或合金吸收氫原子而引起的脆性。

2.17 PH 值

氫離子活度 a_{H^+} 的常用對數的負值。

2.18 基體材料

能在其上沉積金屬或形成膜層的材料。

2.19 輔助陰極

為了消除被鍍制件上某些部位由於電力線過於集中而出現的毛刺和燒焦等毛病，在該部位附近另加某種形狀的陰極，用以消耗部分電流，這種附加的陰極就是輔助陰極。

2.20 輔助陽極

除了在電鍍中正常需用的陽極以外，為了改善被鍍制件表面上的電流分布而使用的輔助陽極。

2.21 電 解

使電流通過電解質溶液而在陽極，陰極引起氧化還原反應的過程。

2.22 極 化

當電流通過電極時，電極電位發生偏離平衡電位的現象。

2.23 皂化反應

油脂在鹼性條件下的水解反應。

2.24 陰極極化

直流電通過電極時，陰極電位偏離平衡電位向負的方向移動的現象。

2.25 槽電壓

電解時，電解槽兩極之間的總電位差。

附件二

氨基磺酸鎳液之分析

一、氯化鎳(NiCl_2)

1. 吸取 5ml Sample，置於錐形瓶中
 2. 加入 100ml D.I water
 3. 加 5%- K_2CrO_4 指示劑 1ml
 4. 以 0.1N- AgNO_3 滴定，溶液由白色沈澱變成棕褐色為終點。
- 計算： $\text{NiCl}_2(\text{g/l}) = \text{ml} \times 2.377 \text{---(A)}$

二、氨基磺酸鎳

1. 取樣 1ml，置於錐形瓶中
 2. 加入 100ml D.I 水
 3. 加入 10ml 及 15N- NH_4OH
 4. 加 0.2g M.X 指示劑
 5. 以 0.1M-EDTA 標準液滴定至紫色為終點
- 計算：氨基磺酸鎳(g/l) = $[\text{ml} \times 5.87 - (\text{A}) \times 0.247] \times 5.5$

三、硼酸(H_3BO_3)

1. 取樣 5ml，置入錐形瓶中
 2. 加入 50ml D.I 水
 3. 加 3g(D-Mannitol) 並加熱溶解
 4. 加 2 滴 B.C.P 指示劑
 5. 以 0.5N- NaOH 滴定，至藍色為終點
- 計算： $\text{H}_3\text{BO}_3(\text{g/l}) = \text{ml} \times 6.18$

附件三

電鍍鎳表格。

電鍍Ni			
M (莫耳數)	58.69	g/mol	
d (密度)	8.85	g/cm ³	
1 (安培)	1 (coul /sec)	6.3E+18	e ⁻ /sec
1e ⁻	1.6E-19	coul	
1coul	6.25E+18	e ⁻	
參數			
A (面積)	1	cm ²	
h (厚度)	5	μ m	
電流密度	4	mA/cm ²	
I (電流)	0.004	A	
t (時間 , 秒)	3631.078548	秒	
t (時間 , 分)	60.51797581	分	
t (時間 , 小時)	1.00863293	小時	
	備註： “ ” 為需輸入的值		

附件四

1. PH 調整:

- a. PH 過高以胺基磺酸溶於水(約 10~27%)後慢慢加入並量測，至所須 PH 值。
- b. PH 過低:低於 0.5 以內時可以氨水調高，低於 0.5 以上(即約 3.5 以下)須將鍍液排出後加入碳酸鎳攪拌後待至沈澱並過濾後再放入鍍槽。
- c. PH 若長期性易偏高或偏低，須確認鍍液組成濃度及陰陽極之面積比。

2. 主成份濃度調整:

- a. 成份濃度過高時以濃度平衡式稀釋
$$N1 \times V1 = N2 \times V2$$

(N1;V1:過高之濃度及所須之體積)
(N2;V2:標準濃度及體積)
- b. 成份濃度過低時將不足之量補充，若所須補充之量過大，須先取出與補充量等量之鍍液，以維持體積不變。

例:1. 分析結果:

胺基磺酸鎳 500g/l (480g/l ÷ 1.5 = 320ml/l)
氯化鎳 4g/l
硼 酸 40g/l
胺基磺酸鎳比重 = 1.5g/l
補充量 = 標準量 - 分析值
胺基磺酸鎳 = 450ml/l - 3330ml/l = 117ml/l
氯化鎳 = 6 g/l - 4g/l = 2g/l
硼 酸 = 45g/l - 40g/l = 5g/l

若鍍液總體積 15L

則胺鎳共須補充 $117\text{ml/l} \times 15\text{L} = 1755\text{ml}$

氯化鎳共須補充 $2\text{g/l} \times 15\text{L} = 30\text{g}$

硼酸共須補充 $5\text{g/l} \times 15\text{L} = 75\text{g}$

若擔心補充後鍍液量過多，則先行取出 1755ml 之鍍液，再補充 1755ml 胺基磺酸鎳。

1. 而此時氯化鎳未補充之實際濃度為 $【4\text{g/l} \times (15 - 1.755)】 \div 15 = 3.53\text{g/l}$ 故須補充量為 $(6 - 3.53) \times 15 = 37.05\text{g}$

2. 硼酸未補充之實際濃度為 $【40\text{g/l} \times (15 - 1.755)】 \div 15 = 35.32$
故須補充之實際濃度為 $(45 - 35.32) \times 15 = 145.2\text{g}$

例 2. 分析結果：胺基磺酸鎳 660g/l ($600\text{g/l} \div 1.5 = 440\text{ml/l}$)

氯化鎳 10g/l

硼 酸 43g/l

鍍液總量：15L

因氯化鎳過量須稀釋 $N_1V_1 = N_2V_2$

$10\text{g/l} \cdot V_1 = 6\text{g/l} \cdot 15\text{L}$ $V_1 = 9$

$15 - 9 = 6$ 故須取出 6L 鍍液

而若依此稀釋比例則

1. 胺基磺酸鎳濃度則降為 $【450\text{ml/l} (\text{分析值}) \times 9】 \div 15 = 264\text{ml/l}$

2. 硼酸濃度則降為 $【43\text{g/l} (\text{分析值}) \times 9】 \div 15 = 25.8\text{g/l}$

稀釋後共須補充胺基磺酸鎳 $(450\text{ml/l} - 264\text{ml/l}) \times 15 = 2790\text{ml}$

稀釋後共須補充硼 酸 $(45\text{g/l} - 25.8\text{g/l}) \times 15 = 288\text{g}$

稀釋補充流程為：取出稀釋比例之鍍液量 加入其他因稀釋而濃度不足之成份補充量 加 D.I water 至 15L (切記不可先加水)