

## 鎳/鎳磷合金複合電鍍層之製程與機械特性研究

黃文杰<sup>1</sup> 李弘彬<sup>2\*</sup> 李春穎<sup>3</sup>

<sup>1</sup>大葉大學電機工程學系

<sup>2</sup>大葉大學材料科學與工程學系

51591 彰化縣大村鄉學府路 168 號

<sup>3</sup>台北科技大學機械工程系

10608 台北市忠孝東路三段 1 號

### 摘要

本研究以電鍍鎳為結構層，鎳磷合金為表面層組織製備微機電系統結構，此電鍍鎳/鎳磷合金鍍層結合可同時具有高強韌、耐衝擊、耐腐蝕磨耗之電鍍結構體，並可調控鍍層總內應力。鎳磷合金鍍層以脈衝電鍍技術製備，磷含量 14.3 wt% 為非晶質結構組織；電鍍鎳鍍層為粗大柱狀晶結構，且柱狀結構中觀察到雙晶與差排的結晶缺陷。經奈米壓痕試驗，鎳磷合金比電鍍鎳楊氏係數低，顯示電鍍鎳結構耐衝擊，鎳磷合金容許變形量低且硬度高，經由在 5% NaCl 溶液之腐蝕磨耗試驗，驗證鎳磷合金皆比電鍍鎳有較優耐腐蝕與磨耗能力。

**關鍵詞：**鎳磷合金，複合層，腐蝕磨耗

## Study on the Electrodeposition Process and Mechanical Properties of Bi-layered Ni/Ni-P Composite Coating

UN-JA HUANG<sup>1</sup>, HUNG-BIN LEE<sup>2\*</sup> and CHUN-YING LEE<sup>3</sup>

<sup>1</sup>*Department of Electrical Engineering, Da-Yeh University*

<sup>2</sup>*Department of Materials Science and Engineering, Da-Yeh University*

*No. 168, University Rd., Dacun, Changhua 51591, Taiwan, R.O.C.*

<sup>3</sup>*Department of Mechanical Engineering, National Taipei University of Technology University*

*No. 1, Chung-Hsiao E. Rd., Taipei 10608, R.O.C.*

### ABSTRACT

This study proposes a bi-layered Ni/Ni-P electrodeposited coating for application in microelectrochemical systems (MEMS). The Ni layer, which possesses high levels of stiffness and toughness, was used as the structural constituent, whereas the Ni-P layer, which demonstrates high levels of hardness and corrosion resistance, served as the surface coating. Therefore, the combined coating demonstrated superior mechanical properties and tunable internal stress capabilities. The Ni-P layer was prepared with pulse plating and consisted of amorphous phase with 14.3wt% P. The DC-plated Ni layer consisted of columnar grains embedded with both twin and dislocation defects. The results of nano-indentation demonstrated that the Ni layer had higher Young's modulus and the

Ni-P layer had higher levels of hardness. Finally, the tribocorrosion test in 5% NaCl solution confirmed that the Ni-P layer had superior corrosion and wear resistance to its Ni counterpart.

**Key Words:** Ni-P coating, bi-layered coating, tribocorrosion

## 一、前言

隨產業之快速發展，技術要求越趨嚴苛，微機電系統（microelectromechanical systems, MEMS）及許多微型結構需要材料具有優異的物理和機械性能。例如微型模具、微型馬達及顯示器導光板模仁 [10] 等需長期在高溫、高壓、腐蝕和嚴苛的接觸摩擦環境下使用，純金屬材料（鎳、銅、銀）已無法滿足特殊機件需求。鎳磷合金技術是近年發展起來的先進金屬表面防護技術，有優良高硬度、耐磨性、抗腐蝕性，利用電鍍、無電鍍或複合電鍍製程，其中又以胺基磺酸鎳鍍液系統具有高沉積速率與低內應力之特性，故選擇電鍍鎳磷合金製程 [2, 4, 9]。

近年來，研究學者對鎳磷合金進行材料結構分析與嚴苛環境評估，Lin [9] 等人、Hou 等人 [3] 分別提出脈衝電鍍可製備鍍層內應力低於直流電鍍鍍層內應力，脈衝電鍍鎳磷合金鍍層之硬度隨磷含量增加而先增加後再降低之現象，並伴隨磷含量的增加，鍍層結構由結晶型態轉變非結晶型態，其耐磨耗最高達純鎳鍍層的 11 倍。Lee 等人 [6-8] 探討鎳磷合金鍍層在腐蝕及腐蝕磨耗環境中之腐蝕行為，發現隨極化電位與腐蝕溶液溫度提高，腐蝕速率越快，重量損失增加及表面磷含量上升等結果，若加上磨耗時，對鍍層之雙重侵略更加速剝離。受到磨耗與腐蝕相互競爭與交互影響，造成鍍層嚴重破壞與重量損失。Benea 等人 [1] 指出在腐蝕磨耗環境，NiP-SiC 比 Ni-P 合金有更大極化電阻及可降低腐蝕電流密度，顯示磨耗時有良好耐腐蝕性且摩擦係數也降低。

微機電製程技術之微型元件已轉向於使用合金材料，對其材料本身之特性與影響應有較多的研究與討論。Ke 等人研究鎳磷合金製程，以直流電鍍與脈衝電鍍相比，後者可獲得低內應力、低表面粗糙度及低楊氏係數 [5]。雖然鎳磷合金鍍層硬度高但相對脆性容易斷裂，所以製程以表面層用鎳磷合金，結構層用電鍍鎳，將電鍍鎳與鎳磷合金結合不僅可耐衝擊且具延展性，並可增加模仁的耐用性。

## 二、實驗方法

### （一）電鍍製程

由於兩種鍍層之電鍍液稍有不同，本研究係在兩個槽體

分別鍍電鍍鎳與電鍍鎳磷合金層。矽晶圓與磨耗環試片都在相同的槽體中電鍍，磨耗環製作採用旋轉工作電極方式，以銅棒直徑 20 mm，長度 165 mm 為工作電極。電鍍鎳磷合金鍍層後，切割試片長度 16 mm 進行腐蝕磨耗實驗。以四吋矽晶片為工作電極，陽極則使用可溶性的鎳圓餅（S-Rounds）。電鍍鎳磷合金層採用胺基磺酸鎳鍍液，其組成為鎳離子 90 g/l、亞磷酸 10 g/l、硼酸 40 g/l、含水氯化鎳 3 g/l、潤濕劑 1 ml/l。在容積為 10 公升之循環電鍍液中，鍍液溫度 50°C，試棒旋轉速度（3.75 rev/min），以定電流脈衝方式進行電鍍沈積。利用精密訊號產生器（wave factory WF1943）產生所設定之波形，接上電流放大器（NF TA 250）提供 8 A/dm<sup>2</sup> 之電流密度，脈衝頻率 500 Hz，負載率為 10~100% 製備鎳磷合金。電鍍鎳製程採用胺基磺酸鎳鍍液，其組成為鎳離子濃度 90 g/l、硼酸 40 g/l、含水氯化鎳 3 g/l、潤濕劑 1 ml/l，pH 值 4.3，鍍液溫度 50°C，電流密度 4 A/dm<sup>2</sup> 之直流電鍍，此鍍液一般採用於工業級專用微機電製程。同時，此研究不要有太多的變因及避免應力降低劑可能造成之副作用，因此僅針對脈衝電鍍進行探討，並無添加應力降低劑。

### （二）鍍層機械性質量測

採用撓性陰極法（Specialty Testing and Development Co. Model 683）進行鍍層內應力量測，內應力量測將鎳磷合金電鍍 3 μm 厚度，每一組量測三次平均。用維克氏微硬度（Shimadzu HMV-2）量測鍍層硬度。運用 X-光繞射儀（Shimadzu 6000, XRD）鑑定鍍層之晶體結構與結晶特性。場發射掃描式電子顯微鏡（JEOL 6700, FESEM）觀察鍍層表面形貌與橫截面，用 X 光能譜儀（EDS）分析鍍層成分，並運用穿透式電子顯微鏡（JEOL 2100F, TEM）觀察鍍層之組織結構與成份。藉由運用奈米壓痕測試（hysitron）量測之荷重深度曲線，計算材料之彈性係數。

### （三）腐蝕與磨耗量測

磨耗腐蝕試驗機之 5% NaCl 腐蝕溶液中以塊與環對磨（block-on-ring）方式進行磨耗腐蝕及腐蝕量測 [8]。磨耗腐蝕試驗機分為磨耗檢測系統和腐蝕檢測系統。磨耗檢測系統，磨塊為燒結氧化鋁（Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>）陶瓷（21×21×21 mm），

硬度為  $Hv=1460\pm 20$ ，其表面粗糙度  $Ra$  為  $1.0\ \mu m$ ，負載為  $29.4\ N$  ( $3\ kgf$ )，轉速  $200\ rpm$ ，表面速度  $0.21\ m/s$ ，測試時間長  $40$  分鐘，以荷重元 (load cell) 量測從槓桿橫樑傳遞而來的接觸面摩擦力 ( $F$ )，經訊號處理放大器 (signal processing module)，透過電腦資料擷取系統 (data acquisition system)，紀錄摩擦力，代入  $\mu=F/N$  可獲得摩擦係數值。腐蝕檢測系統，則用恆電位儀 (EG&G Model 263A) 進行動態電位極化曲線量測。將電鍍鎳磷合金鍍層試片置於軸心為工作電極，飽和甘汞電極 (SCE) 為參考電極，白金片為輔助電極。

### 三、結果與討論

#### (一) 鍍層成份與性質分析

首先探討鎳磷合金鍍層內應力，實驗結果在直流電鍍過程中，鎳磷合金鍍層以張應力形成存在，鍍層內應力  $168.9\ MPa$ 。將直流電鍍形式改變為脈衝電源進行鎳磷合金電鍍製程，鎳磷鍍層內應力有大幅下降之趨勢。當脈衝負載率 (duty cycle)  $50\%\sim 20\%$  時，鍍層內應力大幅降低至  $8.0\sim 24.1\ MPa$ ，鍍層張應力會隨著脈衝負載率之減少而有逐漸下降的現象。當脈衝負載率為  $10\%$  時，鍍層內應力  $-35.2\ MPa$ ，鎳磷合金鍍層內應力會以壓應力現象存在，如圖 1 所示。原因在於負載率為  $50\%$  所製備的鎳磷鍍層，其微結構的晶粒比直流的等軸晶更為細緻，而且鍍層微結構會隨著脈衝頻率之增加導致晶粒有更為細化的效果，使晶體間成長過程所受互助拉扯的力量減小，鍍層張內應力才足以降低 [9]。壓應力可能會造成鍍層內部結構之局部扭曲現象，因此本研究選擇使用電流密度  $8\ A/dm^2$ 、脈衝負載率  $25\%$ ，電流效率為  $75\sim 80\%$ ，此鍍層內應力大幅降低至  $8.0\sim 13.4\ MPa$ ，而電流效率變差的現象歸因於亞磷酸濃度的增加會導致鍍液 pH 值下降，鍍液 pH 值降低意味著  $H^+$  活性提升，所以鍍液中高活性之  $H^+$  容易得到電子而在陰極還原成氫氣，通以固定電荷的操作條件之下，相對鎳離子與亞磷酸根離子所得到電子變少，使鎳離子與亞磷酸根離子實際在陰極上還原析出反應的效率變差，導致電流效率下降 [9]。採用鎳離子濃度  $90\ g/l$  之胺基磺酸鎳液系統，亞磷酸濃度  $10\ g/l$  為固定條件下進行鍍層製備。而電鍍鎳以直流電鍍  $4\ A/dm^2$ ，其鍍層內應力可控制在  $3.0\sim 8.0\ MPa$ ，並以張應力現象存在。其電鍍鎳磷合金析鍍速率為  $0.163\ \mu m/min$ 、電鍍鎳的析鍍速率為  $1.75\ \mu m/min$ 。維克氏微硬度量測純鎳鍍層

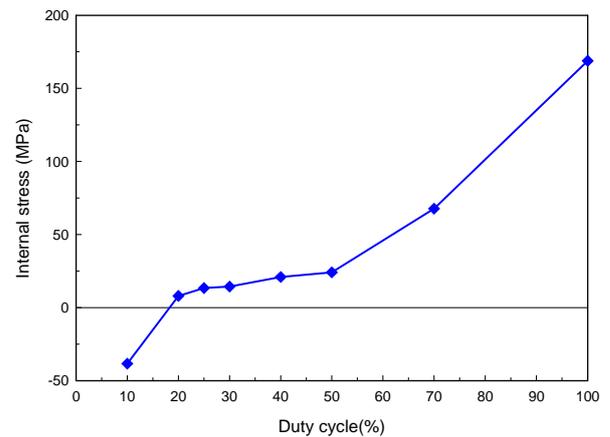


圖 1. 鎳磷合金鍍層內應力隨脈衝負載率之變化

硬度  $270\sim 330\ (Hv)$ ，鎳磷合金鍍層硬度  $620\sim 650\ (Hv)$ 。因採用工業級胺基磺酸鎳鍍浴，使鍍層組織晶粒變小，增加鍍層硬度，因此，電鍍鎳鍍層硬度可達  $330\ (Hv)$ 。透過 X 光能譜儀 (EDS) 分析鎳磷合金鍍層成份磷含量  $14\sim 15\ wt\%$ 。用 X-光繞射儀 (XRD) 觀察電鍍鎳鍍層有  $(111)$ 、 $(200)$ 、 $(220)$  及  $(311)$  結晶方位，其繞射峰強度以  $(220)$  較強，如圖 2(a) 所示；添加亞磷酸量  $10\ g/l$  時，繞射峰的半高寬非常寬，判斷鍍層結構已經轉變為非晶質，如圖 2(b)。從鍍層 XRD 繞射圖中，隨著鍍液亞磷酸濃度的提升，鎳磷鍍層磷含量提高，鍍層中磷共鍍量的增加會使晶粒結構更為細化，造成繞射峰變得非常寬。

由 TEM 觀察電鍍鎳/鎳磷合金鍍層橫截面，電鍍鎳為柱狀晶結構，且柱狀結構中觀察到雙晶與差排等的結晶缺陷，並藉由擇區繞射 (selected-area electron diffraction, SAED) 顯示為結晶型態的組織。鎳磷合金鍍層組織為均質的非晶結

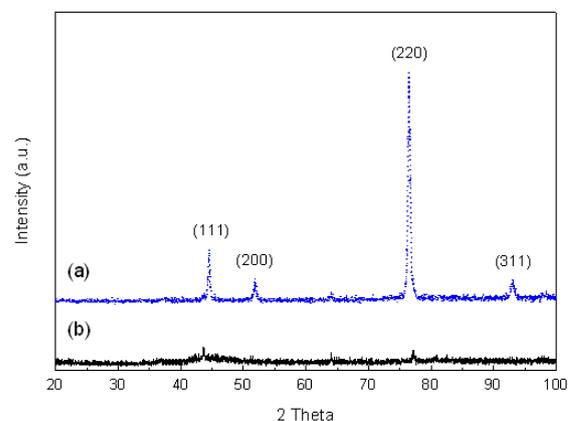


圖 2. XRD 繞射圖，其中 (a) 電鍍鎳；(b) 鎳磷合金

構，經由暗視野判斷非晶質基地中混有細小晶粒，經擇區繞射發現繞射環呈現暈開狀，如圖 3(a)(b) 所示。經元素線性掃描 (element line scans) 分析確定為電鍍鎳與鎳磷合金鍍層界面，且鎳磷合金磷含量 14.3 wt%，如圖 3(c) 所示。

(二) 鍍層磨耗與腐蝕分析

將試片固定於機台上，在磨耗環轉速 200 rpm，負載 29.4 N，進行乾磨耗試驗，其結果如圖 4 所示。電鍍鎳因硬度低，開始試片與磨塊相互磨合後，摩擦力趨於穩定其平均摩擦係數約 0.4。鎳磷合金硬度高，其平均摩擦係數約 0.84。在乾磨耗中，電鍍鎳或鎳磷合金皆在鍍層滑移面產生黏著黑色碎屑，經 X 光能譜儀 (EDS) 分析有 O、Al、Ni 成份，而鎳磷合金試片增加有磷元素成份，顯示試片及磨塊 (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 皆有從表面分離之物質存在。

將試片固定於腐蝕磨耗試驗機，以轉速 200 rpm 浸泡於 5% NaCl 溶液中，進行動態電位極化曲線量測。此量測分為兩部分：一為無任何負載，另一為負載 29.4 N，掃描範圍從 -1 V 至 1 V，掃描速率 1 mV/s，獲得鎳磷合金及電鍍鎳的腐蝕電位 (E<sub>corr</sub>)、腐蝕電流密度 (I<sub>corr</sub>) 和摩擦係數值 (μ)，如圖 5 所示。以無負載純腐蝕做動態電位極化曲線，鎳磷合金及電鍍鎳皆有活性→鈍化→過鈍化 (active→passive→

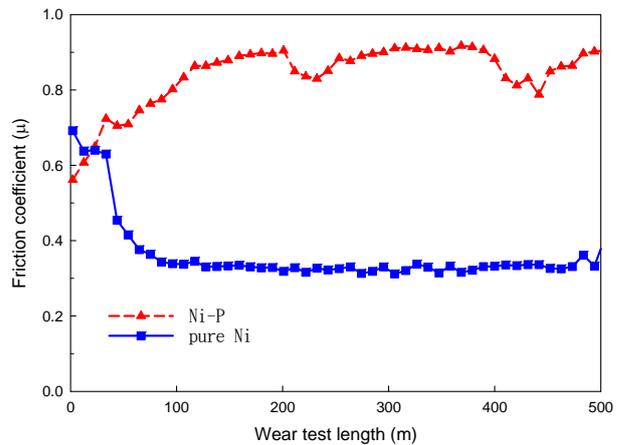


圖 4. 鎳磷合金與電鍍鎳之乾摩擦係數量測結果

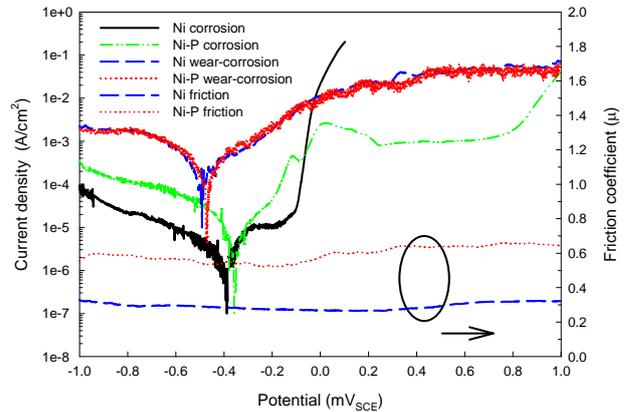


圖 5. 鎳磷合金與電鍍鎳動態極化曲線及摩擦係數量測結果

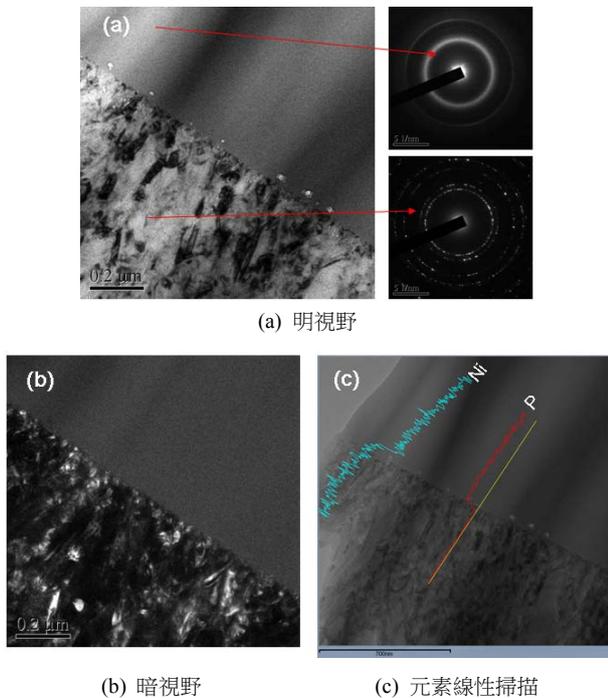


圖 3. 鎳磷合金/電鍍鎳複合鍍層橫截面 TEM 圖

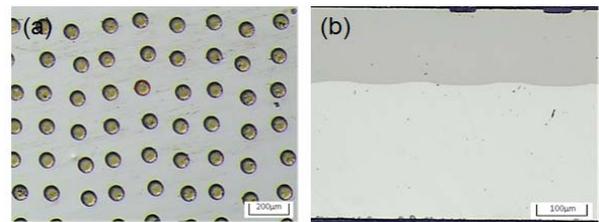
transpassive) 的轉變行為，鎳磷合金比電鍍鎳有較低負腐蝕電位。不過，鎳磷合金陽極極化緩慢，隨腐蝕電位增加腐蝕電流密度緩慢地提升，至 +800 mV 以上加速增加腐蝕電流密度。相比之下，電鍍鎳之陽極極化結果至 -10 mV 腐蝕電流密度迅速地增加，產生激烈地溶解純鎳，顯示出鎳磷合金與電鍍鎳相比較能抑制陽極溶解。

仍如圖 5 結果所示，在摩擦負載下量測之動態電位極化曲線，與純腐蝕實驗相比得到更負腐蝕電位與高腐蝕電流，且電鍍鎳比鎳磷合金有略低腐蝕電位，可能因為磨耗關係可消除表面腐蝕膜，鍍層保持新鮮表面，使得磨耗腐蝕比純腐蝕之腐蝕電位與腐蝕電流密度略高。電鍍鎳表面粗糙度 0.32 μm，電鍍鎳磷合金表面粗糙度 0.26 μm。在動態電位極化曲線所對應之摩擦係數-電位曲線的影響，鎳磷合金摩擦係數平均 0.6，電鍍鎳摩擦係數平均 0.3，鎳磷合金與純鎳從

頭至尾趨向平穩，但隨極化電位增加其摩擦係數稍微略高。

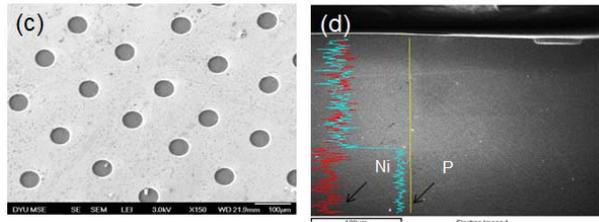
### (三) 微結構複合層製備與分析

建立一完整的微影製程技術製備流程，如圖 6 所示。此製程採用矽晶圓為基材，首先塗佈一層厚光阻後，蒸鍍鈦/銅金屬 (35 nm/35 nm) 當導電層，電鍍部分，採用脈衝定電流方式 (電流密度  $8 \text{ A/dm}^2$  脈衝負載率 25%) 進行電鍍鎳磷合金，再進行電鍍鎳 (直流電鍍  $4 \text{ A/dm}^2$ )。經光學顯微鏡圖 7(a)(b) 與掃描式電子顯微鏡圖 7(c)(d) 觀察，微結構圖案以陣列形式排列，每一個圖案以直徑  $50 \mu\text{m}$ ，深度  $5 \mu\text{m}$ ，為表面層的鎳磷合金其鍍層厚度  $120 \mu\text{m}$ ；結構層為電鍍鎳，鍍層厚度  $220 \mu\text{m}$ ，其電鍍鎳/鎳磷合金複合層之總厚度  $340 \mu\text{m}$ ，透過掃描式電子顯微鏡之元素線性掃描 (element line scans) 觀察由鍍層表面至鎳磷合金與電鍍鎳界面，其成份無顯明變化，如圖 7(d) 所示。



(a) 光學顯微鏡正視圖

(b) 光學顯微鏡剖面圖



(c) 掃描式電子顯微鏡正視圖

(d) 掃描式電子顯微鏡剖面圖

圖 7. 微結構圖案

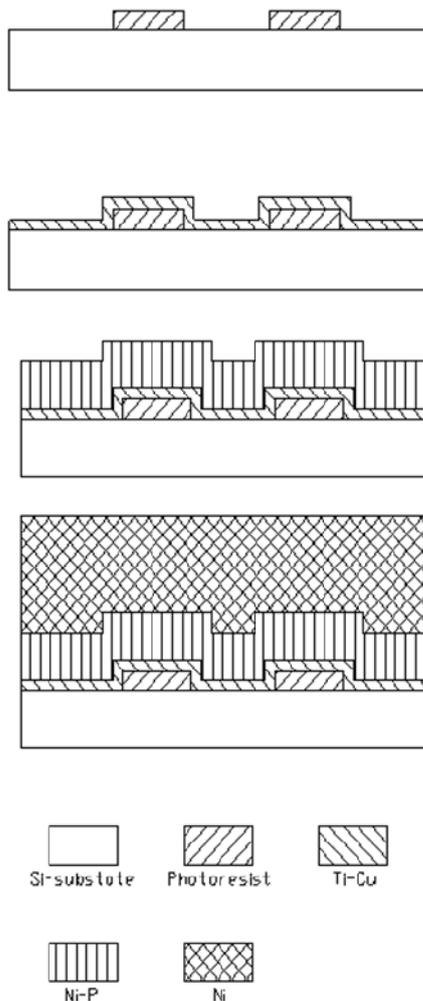


圖 6. 本研究微影製程技術之製備流程圖

透過奈米壓痕試驗藉由荷重-深度曲線量測材料彈性係數值，量測曲線結果如圖 8 所示。由卸載曲線所計算之電鍍鎳彈性係數值  $152.9 \text{ GPa}$ ，鎳磷合金彈性係數值  $230.1 \text{ GPa}$ 。由此瞭解鎳磷合金為均質細密的非晶質，結構緊實相對於電鍍鎳為柱狀組織且有雙晶與差排結晶缺陷其結構較鬆散，其彈性係數有相當差異。藉由電鍍鎳當結構層，因組織結構層剛性大並鍍層硬度低、延展性較佳，作為模仁材料相對進行射出成型時，可吸收較大之衝擊能。而鎳磷合金鍍層當表面層，因結構為非晶系組織沒有晶界，表面微結構均質且硬度高、耐腐蝕及耐磨耗，適合表面接觸性製程，藉此可提升微機電製程模仁結構之耐用性。

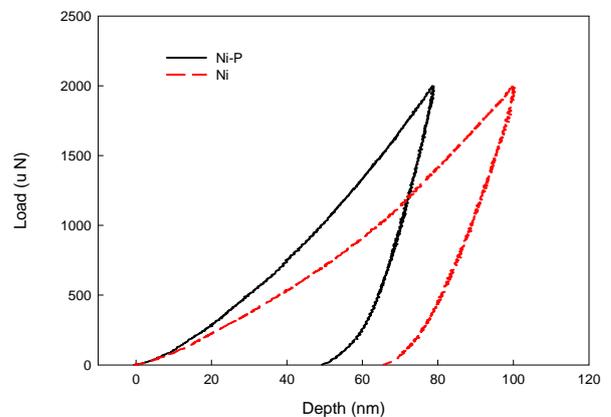


圖 8. 電鍍鎳磷合金與電鍍鎳分別之奈米壓痕測試的荷重-壓痕深度關係圖

#### 四、結論

1. 鎳磷合金鍍層採用脈衝定電流方式製備，有助於降低鍍層內應力。本研究以電流密度  $8 \text{ A/dm}^2$ ，脈衝負載率 25% 電鍍鎳磷合金，電鍍鎳以直流電鍍  $4 \text{ A/dm}^2$ ，成功製備總厚度  $340 \mu\text{m}$  之複合層。
2. 經腐蝕及腐蝕磨耗試驗，兩者相比鎳磷合金比電鍍鎳有較優良的耐腐蝕、耐磨耗能力，但是摩擦係數則以鎳磷合金鍍層較高。
3. 電鍍鎳具低硬度、高楊氏係數，為柱狀組織其結構鬆散，鎳磷合金具高硬度、低楊氏係數，為均質非晶系組織其結構細密，將鎳磷合金作為表面層、電鍍鎳為結構層之複合鍍層設計，應可藉以提升電鑄模仁使用壽命。

#### 誌謝

本研究承蒙國科會研究經費補助，計畫編號 NSC 98-2221-E-027-MY3 及 99-2221-E-212-003 之計畫，由於國科會的支持，使本計畫得以順利進行，特此致上感謝之意。

#### 參考文獻

1. Benea, L., P. L. Bonora, A. Borello and S. Martelli (2002) Effect of SiC size dimensions on the corrosion wear resistance of the electrodeposited composite coating. *Materials and Corrosion*, 53, 23-29.
2. Crobu, M., A. Scorciapino, B. Elsener and A. Rossi (2008) The corrosion resistance of electroless deposited Nano-crystalline Ni-P alloys. *Electrochimica Acta*, 53, 3364-3370.
3. Hou, K. H., M. C. Jeng and M. D. Ger (2007) A study on the wear resistance characteristics of pulse electroforming Ni-P alloy coatings as plated. *Wear*, 262, 833-844.
4. Hou, K. H., M. C. Jeng, Y. K. Shen and M. D. Ger (2008) The wear behavior of pulse current electroforming Ni-P-SiC composite coatings. *Key Engineering Materials*, 364-366, 358-363.
5. Ke, S. T., J. L. Lee, Y. M. Yeh, S. J. Lee and M. D. Ger (2008) A study of the microstructure and properties of electroformed Ni-P mode insert. *Key Engineering Materials*, 364-366, 232-236.
6. Lee, H. B., D. S. Wu, C. Y. Lee and C. S. Lin (2010) Study on the corrosion behavior of nanocrystalline Ni-P electrodeposited coating. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 41, 450-459.
7. Lee, H. B., D. S. Wu, C. Y. Lee and C. S. Lin (2010) Wear and immersion corrosion of Ni-P electrodeposit in NaCl solution. *Tribology International*, 43, 235-244.
8. Lee, H. B., D. S. Wu, C. Y. Lee and C. S. Lin (2011) Wear and corrosion investigation on the electrodeposited Ni-P coating. *Tribology Transactions*, 54, 497-504.
9. Lin, C. S., C. Y. Lee, F. J. Chen, C. T. Chien, P. L. Lin and W. C. Chung (2006) Electrodeposition of Nickel-Phosphorus alloy from sulfamate baths with improved current efficiency. *Journal of the Electrochemical Society*, 153, C387-C392.
10. Yang, H., C. T. Pan and M. C. Chou (2001) Ultra-fine machining tool/molds by LIGA technology. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 11, 94-99.

收件：100.09.13 修正：101.01.19 接受：101.03.13