

第二章

文獻與理論回顧

2-1、聚亞醯胺軟性印刷電路板

目前聚亞醯胺軟性印刷電路板包含三層式結構與二層式結構，三層式結構的軟質銅箔基板(FCCL)，在 PI 膜與銅箔之間是以接著劑貼合，因此稱為接著劑型軟性印刷電路板；二層式結構的軟質銅箔基板(FCCL)，主要是不使用接著劑，又稱為無接著劑型軟性印刷電路板。三層式 FPC 因為有接著劑，所以只能忍受較短的熱處理時間，其可靠度會因為熱處理造成接著劑劣化而降低，接著劑的存在也會存在膜應力、銅原子遷移及電鍍液滲透等問題。然而，在二層式 FPC 則沒有上述的這些問題，二層式 FPC 在這幾年快速的發展及漸漸成為趨勢，乃是因為其優越的特性：即耐熱特性、耐燃性、低介電常數、受頻率與溫度影響不大、製成的安定性較大、剝離強度受熱影響小。下表 2-1 為接著劑型 FPC 與無接著劑型 FPC 的特性比較【1-4】。

表 2-1、接著劑型 FPC 與無接著劑型 FPC 的特性比較

特性	接著劑型 FPC	無接著劑型 FPC
基材厚度	較厚	較薄
耐熱性	較差	較好
尺寸安定性	劣	良好
耐撓曲特性	良好	依製程方式有所不同
加工性	較易	較難
成本	較低	較高

2-1-1、聚亞醯胺軟板(三層式結構)

三層式結構的聚亞醯胺軟板，其接著劑可以分為壓克力系及環氧樹脂系兩種。壓克力系接著劑主要具有耐熱性佳及接著力強的優點，不過在電性方面的表現較差，其絕緣電壓跟環氧樹脂比較起來，約小於環氧樹脂 10 倍左右，而且在高溫處理中容易出現銅擴散的現象，以下圖 2-1-1 為三層結構的聚亞醯胺軟板。

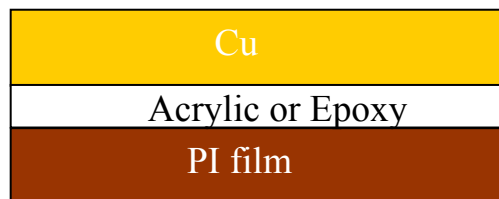


圖 2-1-1、三層結構的聚亞醯胺軟板

2-1-2、聚亞醯胺軟板(二層式結構)

由於近年來高密度軟板的應用受限制，因此所需要的耐高溫、尺寸安定性、良好電氣特性、線密度及長時間操作的可靠性等無法達到需求，所以無接著劑型的軟板(二層式結構)漸漸趨於普及，以下圖 2-1-2 為二層結構的聚亞醯胺軟板。目前無接著劑型軟板有三種主要生產方法，分別為塗佈法(Casting)、壓合法(Lamination)及濺鍍/電鍍法(Sputtering/Plating)。這三種製程方法各有優缺點，其製程特性比較如下表 2-1-2【6-8】。



圖 2-1-2、二層結構的聚亞醯胺軟板

表 2-1-2、無接著劑型製程特性比較

		塗佈法	壓合法	濺鍍/ 電鍍法
銅箔	種類	RA、ED	RA、ED	ED
	厚度	9-70 μm	12-70 μm	0.2-35 μm
聚亞醯胺	種類	PI+接著性 PI	PI+熱可塑 PI	PI
	外觀	差-好	差-好	佳
特性	線路	佳	佳	極佳
	抗熱性	佳	佳	好
	線寬	較寬	較寬	較窄
	拉力值	佳	不好	不好
	雙面板	可行	不好	不好
	耐撓曲性	佳	差-好	差

(1) 塗佈法製程

塗佈法主要是在銅箔表面塗佈一層接著性與尺寸安定性較佳的聚醯胺酸(PAA)，把銅箔貼合在 PI 基板之後，再去進行醯胺化形成薄膜，塗佈法可以得到最好的 PI 與銅箔的接著強度。然而，當塗佈在 12 μm 以上之厚銅時較無問題，但當銅箔厚度小於 10 μm 時，會因為機械張力及 PAA 熱閉環的硬化當中應力較難控制，容易造成銅箔受傷或捲曲使得製程良率下降，另一方面，塗佈法最大的問題是不容易製作雙面板，因為如果將兩層銅箔貼合在基板上，會因為聚醯胺酸在亞醯胺化過程中產生水而造成氣泡在薄膜之中，下圖 2-1-2.1 為塗佈法軟板結構。

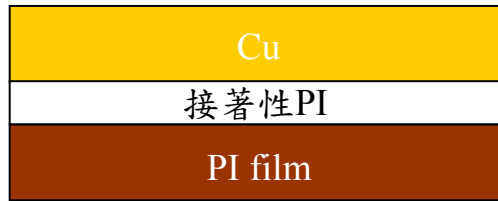


圖 2-1-2.1、塗佈法軟板結構

(2) 壓合法製程

壓合法是將熱可塑性的 PI 薄膜與銅箔在高溫高壓下壓合而成，這種可塑性的 PI 是具有耐高溫得接著特性，在高溫極高壓下可以產生部份熔融而具有接著效果，然而這種製程必須在真空下以 350 的高溫高壓下壓合，然而此法比較適合製作出較厚的銅層、不適合做出較薄的銅層。另一方面，此種熱可塑型 PI 不適合化學蝕刻製程，因此如果要製作一些 FPC 的接腳或製程，必須要用到雷射或電漿蝕刻等技術，然而這些製程相對會比較昂貴，下圖 2-1-2.2 為壓合法軟板結構。

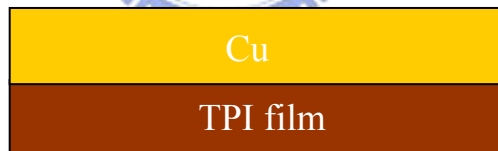


圖 2-1-2.2、壓合法軟板結構

(3) 濺鍍/ 電鍍法

濺鍍/ 電鍍法是將 PI 膜經由真空製程的濺鍍法，先把一層金屬薄的銅層濺鍍在 PI 膜表面，如此一來，可以使 PI 膜表面導電，之後再去進行電解銅的步驟去製作較厚的銅層，目前此法主要應用在需要高密度(間距小於 50 μ m)構裝的 LCD 驅動 IC 及同時可搭載其他被動元件的 COF(Chip on Flex) 之上。然而此法製作出的銅與 PI 之間的接著力算是上述三種方法裡面最小

的，不過可以經由一些表面處理的粗糙化，如表面的電漿處理等，使 Cu 與 PI 之間的接著力有所提升一些。下圖 2-1-2.3 為濺鍍/ 電鍍法軟板結構。

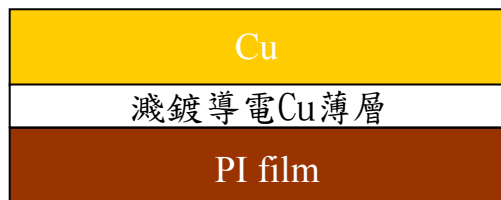


圖 2-1-2.3、濺鍍/ 電鍍法軟板結構

2-1-3、聚亞醯胺軟板(雙面板結構)

雙面板的製作一般會以塗佈法或壓合法來進行，主要都以三層結構為最多，即熱可塑性聚亞醯胺樹脂(TPI)/聚亞醯胺樹脂(PI)/熱可塑性聚亞醯胺樹脂(TPI)，經由上下兩層銅箔熱壓而成，主要原因是考慮到結構的對稱性，以達到消除材料之間應力的問題及材料平坦化的目的。圖 2-1-3.1 與圖 2-1-3.2 為雙面板結構。

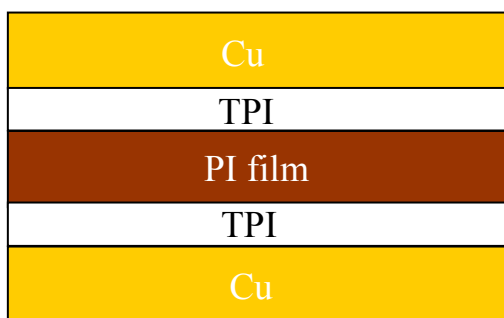


圖 2-1-3.1、雙面板結構(一)

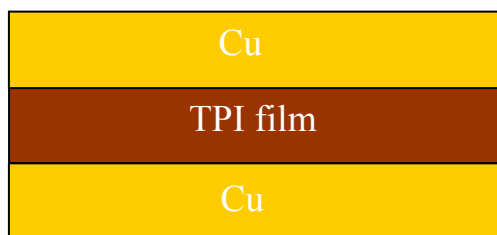


圖 2-1-3.2、雙面板結構(二)

2-2、聚亞醯胺(PMDA-ODA)合成

一般的聚亞醯胺合成大部分由兩個階段反應而成。第一個階段為合成聚醯胺酸(polyamic acid; PAA)，也就是聚亞醯胺的前驅物，此反應是將具有二胺基單體(ODA)先溶於極性非質子性的溶劑中(polaraprotic solvent)，如 NMP、DMAc、DMF 等，再將酸酐(PMDA)加入進行反應形成聚醯胺酸。第二階段就是將聚醯胺酸經由熱亞醯胺化(thermal imidization)或經由化學亞醯胺化(chemical imidization)，脫去水分變成聚亞醯胺，如圖 2-2.1 所示。實驗室研究都以熱亞醯胺化為主【5】。

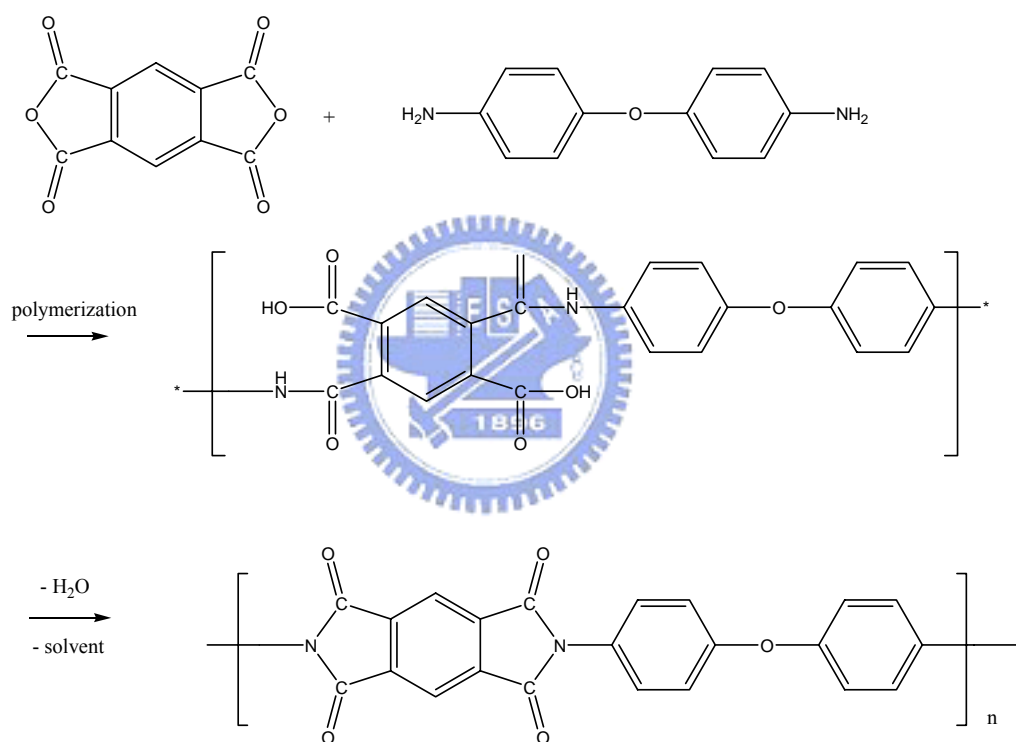


圖 2-2.1 聚亞醯胺反應之流程圖

在合成聚醯胺酸的反應中，控制二胺及二酸酐單體的莫耳比是相當重要的，因為如果添加過量的二胺單體，尤其是高鹼性的二胺時，其胺基容易與聚醯胺酸的酸基產生鹽類，此鹽類的形成將會阻止胺基把質子轉移到酸酐上，造成分子量降低。另外，如果二胺的鹼性過低將因親和性不足而無法與二酸酐反應，最理想的 PKa 值在 4.5~6.0 之間。反之，若添加過量

的二酸酐，則具有強脫水劑特性的二酸酐將使聚醯胺酸脫水成為亞醯胺，而本身則水解成為鄰二酸(ortho-dicarboxylic acid)，無法再參與反應，而限制聚醯胺酸的分子量【9】。

本研究採用二酸酐(PMDA)/二胺(ODA)之莫耳比為 1 的比例進行合成，溶劑則以 DMAc 為主。由於本研究所用的單體及溶劑相對的容易吸水，水會破壞自聚合反應，因此單體及溶劑的純化、除水及反應環境的乾燥，也是合成聚亞醯胺過程中必須去注意的。



2-3、表面改質型二層結構聚亞醯胺軟板【10-29】

最近這幾年來，另外一種二層結構的聚亞醯胺軟板製作方法逐漸發展出來，就是先利用製作出的 PI 膜經過電漿處理或強鹼環境下處理，去進行 PI 膜的表面雜環開環，再去進行金屬離子交換到 PI 的表層，最後利用各式各樣的還原方法，去還原金屬在 PI 的表面，用此法做出的 FPC 不僅比較沒有銅與 PI 膜之間接著劑的應力問題，爾且在銅與 PI 之間的接著性也有明顯的提升。

2-3-1、聚亞醯胺表面處理開環

在聚亞醯胺表面的開環方面，可以分為兩種方式，一種為物理方法的電漿處理，把 PI 表面的雜環或其他較弱的鍵結打開，另一種為化學的方法，Richard R. Thomas 在 1996 年已經提出可以量測出 PI 表層以化學開環出來的離子化官能基數目，其多半是經過強鹼(如；NaOH、KOH)的處理，把 PI 薄膜表層的雜環打開，而本實驗主要是以化學開環為主。以下圖 2-3-1.1、圖 2-3-1.2 分別為 NaOH 及 KOH 處理 imide ring 開環的示意圖。

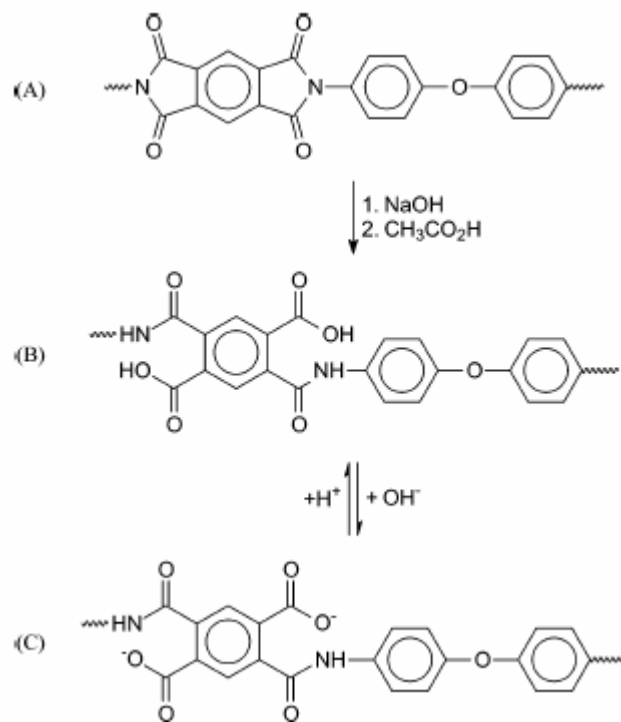


圖 2-3-1.1、NaOH 處理 imide ring 開環示意圖

在 NaOH 處理 imide ring 開環的過程中，必須另外加入 CH₃COOH 使開出來的變為-COOH 官能基，然後再加入 NaNO₃ 的水溶液來保持-COO⁻ 的 ionic strength 【29】。

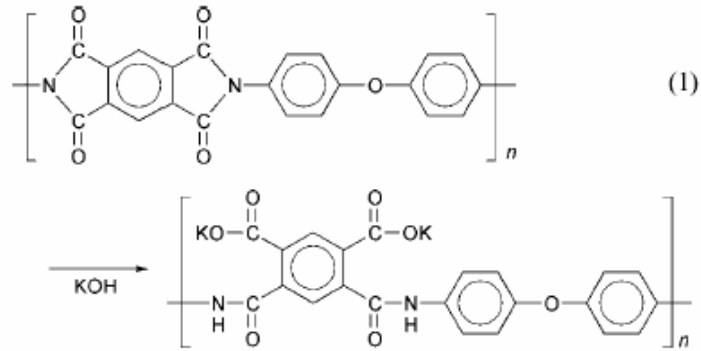


圖 2-3-1.2、KOH 處理 imide ring 開環示意圖

在 KOH 處理 imide ring 開環的過程中，算是比較簡便，不需要加入其他添加劑來保持 ionic strength，只須控制 KOH 處理的時間、濃度或 PH 值，就可以輕易把 PI 開環形成-COOK⁺的官能基出來。下圖 2-3-1.3 由上到下分別為 NaOH (0.05M)處理時間 0、2、5、15、30、60、120 分鐘，測量出接觸角對不同 PH 值的關係圖，可以間接由 PI 表面的接觸角變化，判斷出 PI 表面開環離子化的程度 【18】。

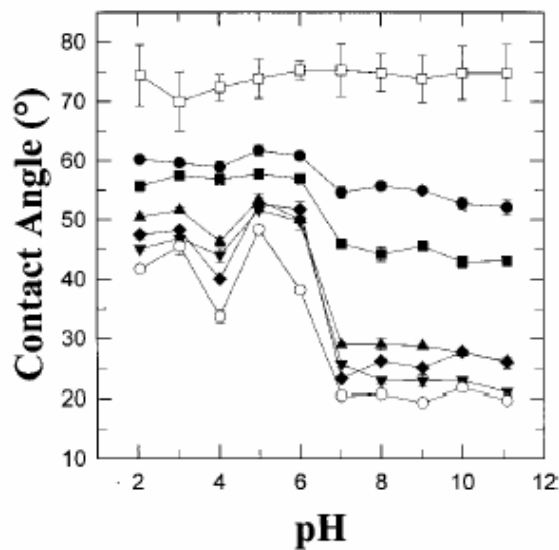


圖 2-3-1.3、接觸角對不同 PH 值的關係圖

下圖 2-3-1.4 為經由公式(1)-(12)的 NaOH 濕式處理理論計算，可以計

算出經過 NaOH 處理過後，PI 表面所形成 -COOH 的數量【27】。

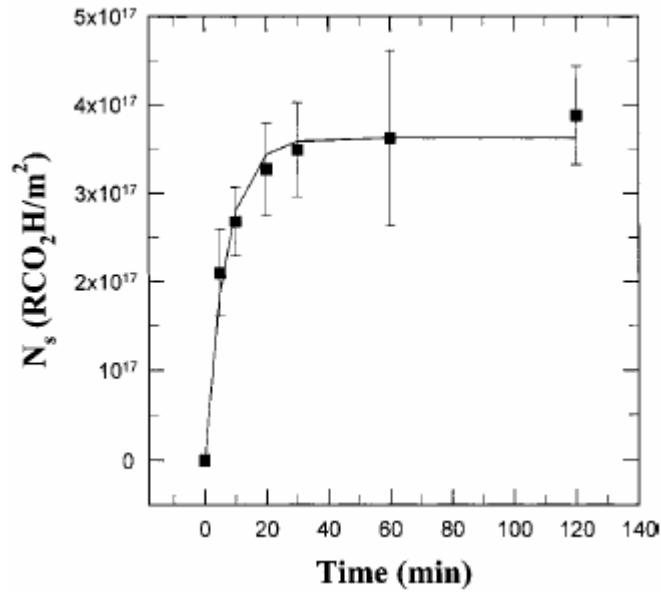


圖 2-3-1.4、-COOH 量對 NaOH 處理時間圖

強鹼(如: NaOH)濕式處理的理論計算如下:

由於表面接觸角的變小，相對的代表 PI 表面 -COO⁻ 的量增加，所以可以由以下 Young equation【33】，公式(1)得知:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

γ_{LV} = liquid/ vapor 的界面張力

γ_{SV} = solid/ vapor 的界面張力

γ_{SL} = solid/ liquid 的界面張力

θ = 液體在 solid/ liquid/ vapor 相邊界的接觸角

然而，在此濕式製程中， γ_{SL} 為下面兩個因素組成的，一方面為對於中性表面的 γ_{SL}° = intrinsic solid/ liquid 的界面張力，另一方面為 γ_{SL}^{ion} = 形成離子性表面相對於中性表面的自由能，公式(2)。

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SL}^{\circ} + \gamma_{SL}^{\text{ion}} \quad (2)$$

在離子性的-COO⁻表面中，其接觸角為 PH 及 $\cos \theta$ 的函數，可以寫成下面公式(3)：

$$\cos \theta (\text{pH}) = \cos \theta (\text{pzc}) + \Delta F_{\text{SL}}^{\text{ion}} (\text{pH})/\gamma_{\text{LV}} \quad (3)$$

$\cos \theta (\text{pzc}) =$ 未極化的表面接觸角(point of zero charge)

$\Delta F_{\text{SL}}^{\text{ion}} (\text{pH}) =$ 形成離子化表面的自由能

然而，離子化自由能為下面兩個因素所組成(公式(4))，一方面為極化的表面相對於中性表面的 electrostatic free energy(公式(5))，另一方面為化學自由能的改變量(公式(6))。在公式(5)中， δ_0 為 surface charge density、 Ψ_0 為 electrical potential at the liquid/ solid interface、 ϵ_0 為 permittivity of free space、 ϵ 為 dielectric constant of the medium(aqueous buffers)、 κ 為 Debye reciprocal length、 k 為 Boltzmann constant、 T 為溫度、 e 為 elementary electrostatic charge。在公式(6)當中， N_S 為離子化的官能基數目(-COOH)， α 為 extent of ionization、 K_a^i 為 dissociation constant of the surface(公式(7))。

$$\Delta F_{\text{SL}}^{\text{ion}} (\text{pH}) = \Delta F_{\text{SL}}^{\text{elec}} (\text{pH}) + \Delta F_{\text{SL}}^{\text{chem}} (\text{pH}) \quad (4)$$

$$\Delta F_{\text{SL}}^{\text{elec}} (\text{pH}) = \delta_0 \Psi_0 - \frac{1}{\epsilon_0 \epsilon \kappa (2kT/e)^2} [\cosh\{e\Psi_0/2kT\} - 1] \quad (5)$$

$$\Delta F_{\text{SL}}^{\text{chem}} (\text{pH}) = kTN_S \{ (1 - \alpha) \ln(1 - \alpha) + \alpha \ln \alpha + \alpha \ln([H^+]/K_a^i) \} \quad (6)$$

$$K_a^i = \frac{[-\text{CO}_2^-][H^+]}{[-\text{CO}_2\text{H}]} \quad (7)$$

當 Ψ_0 正比於 $\sinh^{-1}(\delta_0)$ ，則 α 就與離子化官能基數目有關，可以寫成公式(8)。

$$\alpha = \delta_0 / eN_S \quad (8)$$

由於實心線為實驗量測出來的 $\cos\theta$ 對 PH 作出的圖，其與公式(3)計算出的 $\cos\theta$ 對 PH 作出的圖幾乎為吻合(圖 2-3-1.5)，所以 α 的基本定義(公式(9))可以導成公式(10)的形式。

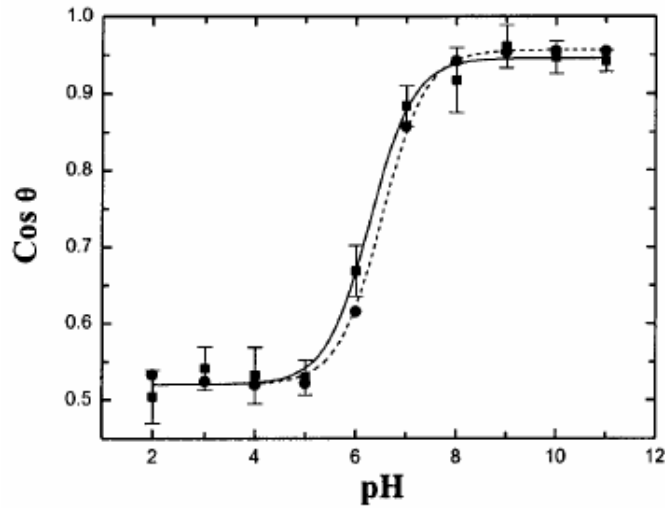


圖 2-3-1.5、 $\cos\theta$ 對 PH 作圖

$$\alpha = \frac{[-\text{CO}_2^-]}{[-\text{CO}_2^-] + [-\text{CO}_2\text{H}]} \quad (9)$$

$$\alpha(\text{pH}) = \frac{\cos \theta(\text{pH}) - \cos \theta(\text{pH } 2)}{\cos \theta(\text{pH } 11) - \cos \theta(\text{pH } 2)} \quad (10)$$

在聚亞醯胺(PMDA-ODA)系統當中，帶入已知的 KT 、 e 、 ε 、 ε_0 、 γ_{LV} 及 K_a^i 等參數到公式(3)、公式(12)及公式(13)，可得表 2-3-1 的數據。

$$K_a^{\text{eff}} = [\text{H}^+] \frac{1 - \alpha}{\alpha} \quad (11)$$

$$\cos \theta(\text{pH}) = \frac{\cos \theta(\text{pH } 11) - \cos \theta(\text{pH } 2)}{([\text{H}^+]/K_a^{\text{eff}}) + 1} + \cos \theta(\text{pH } 2) \quad (12)$$

$$\chi^2 = \sum_{\text{pH}=2}^{11} [\cos \theta(\text{pH})_{\text{obs}} - \cos \theta(\text{pH})_{\text{calcd}}]^2 / \text{degree of freedom} \quad (13)$$

表 2-3-1、Data obtained on Surfaces of Hydrolyzed PMDA-ODA Polyimide

Table 1. Data Obtained on Surfaces of Hydrolyzed PMDA-ODA Polyimide^a

hydrolysis time (min) ^b	cos θ (pH 2) ^c	cos θ (pH 11) ^c	pK _a ^{eff} ^c	N _s ($\times 10^{-17}$ RCO ₂ H/m ²) ^d	χ^2 ($\times 10^4$) ^e
5	0.543 \pm 0.008	0.865 \pm 0.01	6.40	5.47	8.99
10	0.511 \pm 0.009	0.881 \pm 0.02	6.56	6.40	6.24
15	0.492 \pm 0.005	0.872 \pm 0.01	6.42	6.45	11.2
30	0.523 \pm 0.02	0.932 \pm 0.01	6.18	6.81	5.02
60	0.525 \pm 0.01	0.942 \pm 0.008	6.23	7.04	5.02
120	0.521 \pm 0.02	0.946 \pm 0.01	6.27	7.14	6.45

^a PMDA-ODA samples were prepared from DuPont Pyralin 2545 and cured to a temperature of 400°C in an inert environment. ^b Samples hydrolyzed in 0.25M NaOH and then converted to free acid by reaction with 0.25M acetic acid for an equal period of time. ^c From eq 12. ^d From eq 3 using $kT = 4.1162 \times 10^{-21}$ J/molecule, $e = 1.6021 \times 10^{-19}$ C/charge, $\epsilon = 80$, $\epsilon_0 = 8.85 \times 10^{-12}$ C/(V \times m), $\gamma_{LV} = 7.28 \times 10^{-2}$ N/m, and $K_a^i = 1.6 \times 10^{-4}$. Values of k were estimated for the buffer solution 【34】. ^e From fit of eq3 by varying N_s and minimizing χ^2 .



2-3-2、聚亞醯胺表面奈米金屬化

目前為上述化學處理的 PI 表面開環方法，再去進行聚亞醯胺表面金屬化的後續處理。基本上為把鹼處理完的試片，用金屬離子交換的方式，把欲還原的金屬離子藉由金屬錯合物的方式鍵結在 PI 表層，如正一價金屬離子形成 $-\text{COO}^- \text{M}^+$ 或者是正二價金屬離子形成 $-\text{COO}^- \text{M}^{2+} \text{OOC}-$ 的方式存在，而多半進行研究的金屬離子為正一價的 Au^+ 與 Ag^+ ，而正二價的 Cu^{2+} 、 Pd^{2+} 等。以下為針對氫氣的參考電極，所得的各種金屬的標準電極電位【8】。

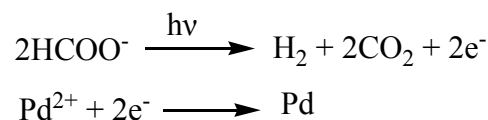
Half-Reaction	$E^0(\text{V})$
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$	0.000
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Pd}(\text{s})$	+0.987
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{g})$	+0.799
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{s})$	+0.337
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Ni}(\text{s})$	-0.250
$\text{Au}^+ + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{g})$	+1.68
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Au}(\text{g})$	+1.50
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{g})$	-0.74
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cr}(\text{s})$	-0.56
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Sn}(\text{s})$	-0.136

然而，在金屬離子交換以後，用來還原金屬的方法多為下列三種，為(1)氫氣的還原反應、(2)UV 光誘導的還原反應及(3)化學還原的反應。

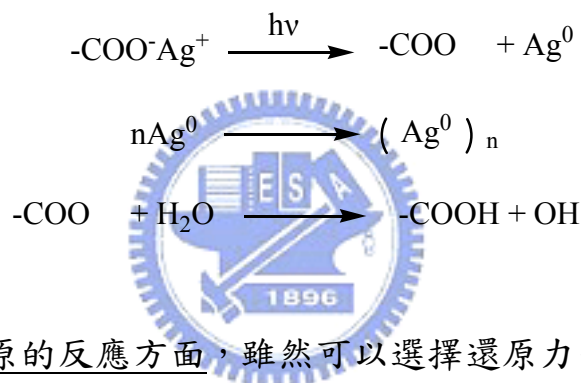
在(1)氫氣的還原反應方面，多選擇二價還原電位較高的金屬離子(如： Ni^{2+})進行此製程，為在 2atm 及 85°C 下反應約 30 小時，這種製程製作出的金屬純度最高，但是耗時又耗成本。

在(2)UV 光誘導的還原反應方面，因為礙於還原能力不是很強，所以多半使用在一些還原電位比較小的金屬還原上。此 UV 誘導還原的方法有

以下兩種還原方式，第一種為選擇 UV 光照射後可以產生電子的有機物質，如以 HCOONa 溶液(5M)可以塗佈在已經金屬離子交換的 PI 表面，隨後再進行 UV 光的照射，其反應如下【24】：



第二種為選擇無機物質 TiO_2 的粉末預先塗佈在已經金屬離子交換的 PI 表面，隨後再進行 UV 光的照射，然而此反應如果表面有些水，對於反應的進行比較有幫助，當還原金屬出來之後，再把 TiO_2 去除掉，其反應如下【16】：



在(3)化學還原的反應方面，雖然可以選擇還原力強的還原劑，但是所做出來的金屬會比較不純，如 NaBH_4 、DMAB 等。如果選擇還原力強又可以做出高純度金屬的還原劑，可以選擇聯氨(N_2H_4)，但是此類化合物對於環境的破壞相對的比較大【30, 31】。

2-3-3、無電解電鍍【30,31】

無電解電鍍的特色異於電鍍，它是為鍍浴中金屬離子藉還原劑選擇性析出於具有觸媒活性的電極上，其不會受限於試片的凹凸或厚薄，只要鍍液均勻循環，即可以鍍出均勻的厚度。比起電鍍膜，用此法鍍出的針孔少、耐蝕性好，如果鍍膜中包含磷或硼者的鎳無電解電鍍，在經過 400 熱處理之後，可以到達 Vickers 硬度 1000 以上。由金屬的氧化還原電位可以知道，像是金屬 Au、Pd、Ag 常在電位較大的方向，容易藉由大部分還原劑去把離子還原成金屬。對於 Fe、Co、Ni 相對於前面的金屬需要更大的還原電位，還原金屬的還原劑為亞磷酸、次亞磷酸、氫化硼及聯氨等。然而，像是金屬 Zn、Cr 更是特別不易析出。通常在無電解電鍍中，除了金屬鹽、還原劑之外，為了去改良還原的效率及延長鍍液壽命，會添加其他的化學品如下表 2-3-3：

表 2-3-3、無電解電鍍液成分

(1) 主要成分	金屬鹽	欲析出金屬的鹽類
	還原劑	提供電子使金屬離子析出金屬的化學藥品
(2) 副成分	PH 調整劑	可以控制鍍金速率、還原效率、鍍膜狀態等。 如：鹼性的 NaOH、氫氧化銨。 如：酸性的無基酸或有機酸。
	緩衝劑	控制在金屬析出時的 PH 變化。 如：檸檬酸鈉、醋酸鈉、硼酸、碳酸等。
	錯化物	避免金屬離子與其他不避要的物質產生沉澱析出。 如：檸檬酸鈉、醋酸鈉、乙二醇等。
	促進劑	促進鍍金速度，同時可以抑制氫氣的產生，

		改善金屬析出效率，添加微量。 如：硫化物、氟化物。
	安定劑	抑制被鍍物表面以外發生還原反應，及抑制鍍液的自然分解等。 如：有鉛的氯化物、硫化物、硝化物等。
	改良劑	改良度膜的狀態，例如改良光澤，通常會加入微量的介面活性劑。

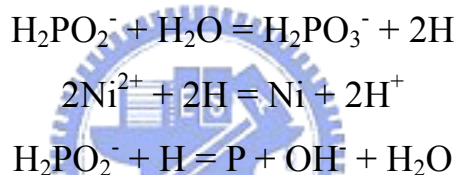


2-3-4、鎳無電解電鍍【30, 31】

鎳的標準單極電位為-0.23V，不像銅標準單極電位為這麼容易去還原，若用強還原劑去還原，方可從溶液中析出金屬出來，然而，多半應用在鎳無電解電鍍的還原劑為(1)次亞磷酸鈉、(2)氫化硼鈉、(3)聯氨等的化合物。

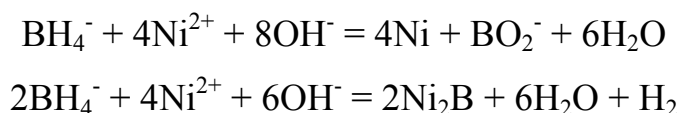
(1) 無電解 Ni-P 鍍膜【30, 31】

以次亞磷酸鹽為還原劑的無電解電鍍鎳法因為鍍浴的安定性及經濟性優秀，適合應用於工業上，然而無電解 Ni-P 合金的抗拉強度、延展性、內部應力的皮膜的特性會因磷含量改變有所變化。以下為其反應式。



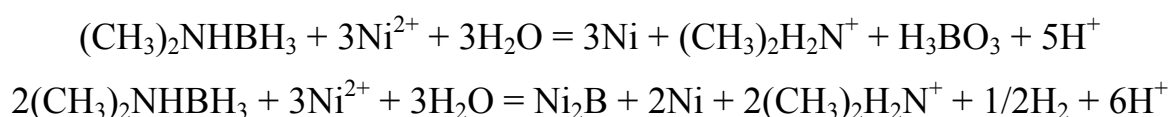
(2) 無電解 Ni-B 鍍膜【30, 31】

硼氫化鈉是 1942 年首先由 Schlesinger 合成出來，當時已經發現可以與鎳鹽反應生成鎳硼化物，以硼氫化鈉為還原劑的無電解鎳鍍浴以高溫、強鹼性操作，不適用於塑膠零件鍍金。以下為使用硼氫化鈉還原鎳的反應式。



由於以硼氫化鈉為還原劑的無電解鎳鍍浴，為強鹼的狀態下，所以不適合鍍金於塑膠材質之上，才會開發以 Dimethylamine borane (DMAB) 為還原劑的無電解鎳鍍浴，DMAB 的還原力比 NaBH_4 弱，但是可以調控在弱

鹼到強鹼的範圍內，並且可以在低溫下操作。Mallory 提出在使用 DMAB 進行鎳的無電解電鍍時，最好的操作 PH 範圍在 6 到 7(靠近中性的環境下)，因為當 PH 在低於 6 時， $(\text{CH}_3)_2\text{NHBH}_3$ 在水溶液中會大量水解成 BH_3OH^- 這種提供電子的成分，會增進 Ni 的沉積速度，這對於無電解電鍍的型態會比較難控制。另一方面，以 DMAB 為還原劑的無電解電鍍，其所析出的 Ni-B 合金的硼含量頗低於使用硼氫化鈉。以下為使用 DMAB 還原鎳的反應式。



下面圖 2-3-4 為此 DMAB 當作金屬還原劑的氧化過程。以鎳的無電解電鍍為例，當 NiSO_4 水溶液添加檸檬酸鈉及乳酸之後，其 PH 值小於 6，多半會利用 NaOH 或 KOH 把 PH 值調整到 7 附近，使溶液中 OH^- 含量增加，由圖 2-3-4 可知，當另外把 DMAB 水溶液加入配好的 NiSO_4 水溶液(PH=7)後，DMAB 會依循 $1 \rightarrow 2b \rightarrow 3 \rightarrow 4b \rightarrow 5b \rightarrow 6 \rightarrow 7b \rightarrow 8b \rightarrow 9 \rightarrow 10b \rightarrow 11b \rightarrow 12$ 的進行自身氧化的過程【24】。

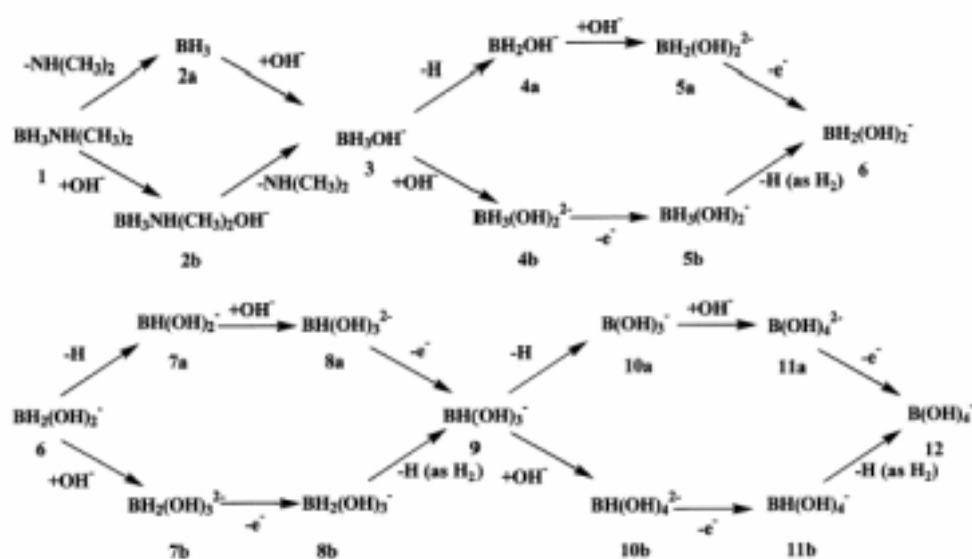
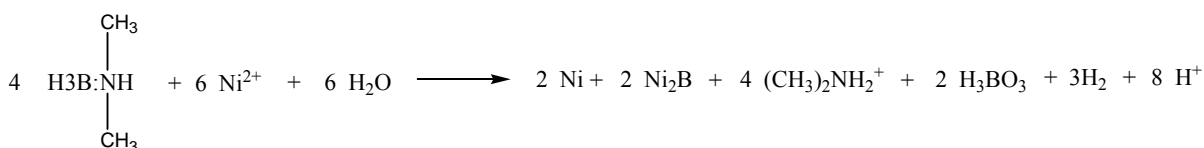


圖 2-3-4、DMAB 當作金屬還原劑的氧化過程

以下為 DMAB 當作鎳金屬還原劑的無電解電鍍速率探討，在整個無鎳電解電鍍系統中，若化學反應方程式表示為下列方式，當反應式右邊的產物 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 與 H_3BO_3 形成錯合物，則化學反應速率式可以表示為 $[\text{DMAB}]$ 、 $[\text{Ni}^{2+}]$ 、complex agent $[\text{L}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ 與 H_3BO_3 形成的錯合物 $[\text{AB}]$ 及 $\exp(\text{Ea}/\text{RT})$ 等函數的成長速率表示式【36, 37】。



➡ Since $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+$ and H_3BO_3 form a complex

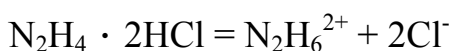
$$\text{➡ } r = \frac{d[\text{Ni}]}{dt} = K [\text{DMAB}]^\alpha [\text{Ni}^{2+}]^\beta [\text{L}]^\delta [\text{H}^+]^\gamma [\text{AB}]^\varepsilon \exp\left(\frac{\text{Ea}}{\text{RT}}\right)$$

(3) 以聯氨為還原劑鍍鎳【30, 31】

由於以次亞磷酸鈉為還原劑的鍍膜中會含一些磷、以氫化硼鈉者會在鍍膜中含一些硼。這種方法析出的鍍膜純度較低，磁性也比較弱，比較不適合用於磁性用途的材料。然而，以聯氨(hydrazine)為還原劑所還原出的鍍膜純度高，其含氮量會低於 2% 以下，製作出來的磁性較優，比較可以應用在磁性用途方面。聯氨是一種還原性很強的還原劑，以下為使用聯氨還原鎳的反應式(Levy 提出)。可以了解到聯氨的操作環境在鹼性環境下，其具有較好的還原力。



其中 $\text{N}_2\text{H}_4 + 4\text{OH}^- = \text{N}_2 + 4\text{H}_2 + 4\text{e}^-$ ($E^0 = 1.16\text{V}$ ，在鹼性環境下)



其中 $\text{N}_2\text{H}_5^+ = \text{N}_2 + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ ($E^0 = 0.23\text{V}$ ，在酸性環境下)