

國立交通大學

機械工程學系

碩士論文

燃料電池塑膠雙極板披覆銅導電層之研究

**The Study on Cu-Coated Transparent Conducting
Layer for the Plastic Bipolar Plate of Fuel Cell**

研究生：洪振祐

指導教授：周長彬 教授

中華民國九十七年六月

燃料電池塑膠雙極板披覆銅導電層之研究

The Study on Cu-Coated Transparent Conducting Layer for the
Plastic Bipolar Plate of Fuel Cell

研究生：洪振祐

Student : Cheng-Yu Hung

指導教授：周長彬

Advisor : Chang-Ping Chou

國立交通大學
機械工程學系
碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Mechanical Engineering
College of Engineering

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of

Master

in

Mechanical Engineering

June 2008

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十七年六月

燃料電池塑膠雙極板披覆銅導電層之研究

學生：洪振祐

指導教授：周長彬

國立交通大學機械工程學系

摘要

燃料電池組中以雙極板佔電池 90% 的體積，影響電池電傳導速率和製作成本的重要因素，相對於傳統以金屬、石墨及碳複材所研製雙極板之問題。本研究以 PMMA 板並進行不同的表面改質製程並提供金屬表面，使非導體金屬化流程所製備之雙極板達到具有電傳導特性及較佳物理、化學等特性。

本文利用非導體金屬化製程來製備雙極板，以不同的表面處理並利用濺鍍技術在 PMMA 表面鍍上導電銅層，探討以機械粗化表面改質、 O_2 plasma 表面改質與表面未改質三種製程所進行的濺鍍導電銅層於 PMMA 表面附著力之影響，以及此三種試片在電性、物性及化學性性能試驗比較。

其中三組製程在其性能比較後，以 O_2 plasma 製程性能較佳，此製程結果提供一層具導電層表面，使未來進行化學電鍍增厚時可以有效的進行導電膜沉積，並提供良好的鍍膜附著性於流道切削過程中避免鍍膜剝離狀態。

The Study on Cu-Coated Transparent Conducting Layer for the Plastic Bipolar Plate of Fuel Cell

Student : Cheng-Yu Hung

Advisors : Chang-Pin Chou

Department of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University

ABSTRACT

The bipolar plate usually weights 90% of total fuel cell stacks and is influenced by its conductivity and manufacturing cost , as to the question of the existing one (metal,graphite and graphite composites).

The main purpose in this thesis is to proceed different surface modification on the PMMA board to obtain the better characteristic of the conductivity 、 physics and chemical.

The study involves preparation of the polar plate by the nonconductors-metallization and coating with sputtering method with the different surface modification on the PMMA board , discussion the adhesive force of three processing (machinery roughen process 、 O₂ plasma process and degrease process) and comparing the characteristic 。

As the performance of comparing procedures , the O₂ plasma process is better than others.The study results showed that offer one layer own a surface with the electric conduction and let the film deposit effectively when processing the copper electroplating in the future work.

Finally , the performance will be tested for the whole single fuel cell system.

誌 謝

本論文承蒙指導教授周長彬老師及吳信達學長悉心指導得以順利完成，在研究期間提供完善的設備，使實驗得以順利進行。口試期間，感謝傅武雄教授、何偉友教授及黃和悅教授在論文上的指教，使這份論文更臻完善。

研究期間經歷了很多事情，人生的體驗上比其他碩士生還要更加精采豐富，除了需要好好珍惜這些喜怒哀樂的回憶外，更要感謝在這段時間陪伴著我成長的大家，摯友奎漢、權文、宣宏謝謝你們陪我走過每一次的低潮，室友碩宇、良諺、昱德在住宿這段時間有你們陪真好，當我在生活上需要協助時謝謝學弟逢城、育生、佳杰、安祐、正昇、凱憶、其澧、國庭、冠智熱情相助，房東俊豪、詩卉夫婦倆在生活上的關懷讓小弟倍感幸福，感謝工研院能環所倩芸、幸婷、育豪、岳儒在工讀這段時間於其研究上的指導以及人生方向的規劃，感激中華大學藍天使所辦的活動緩和 research 壓力，許許多多要感謝的人，在此獻上我最深的謝意。

最重要的，要謝謝我的父母、大姊雅文、二姊翊蓁、大哥健華這段時間無回報的呵護並支持我的決定，更要感謝女友彰倩，在我面臨挫折與困頓時，不斷的鼓勵我去迎接挑戰，這一段時間疏忽陪你的時間，讓你受了不少委屈，在此僅將這份喜悅與榮耀與您們共同分享。感激媽祖娘娘、關聖帝君、文昌帝君、交大土地公保佑！

目 錄

中文摘要	i
英文摘要	ii
誌謝	iii
目錄	iv
表目錄	vi
圖目錄	vii
一、	序論.....	1
1.1	前言.....	1
1.2	燃料電池種類與應用.....	1
1.3	研究動機.....	3
1.4	文獻蒐集.....	3
1.4.1	雙極板.....	3
1.4.2	非導體金屬化.....	6
1.5	研究目的.....	10
二、	理論原理介紹.....	20
2.1	PEMFC 工作原理介紹.....	20
2.2	電漿表面處理介紹.....	22
2.2.1	電漿原理介紹.....	22
2.2.2	氧氣電漿(O ₂ plasma)表面處理介紹.....	22
2.3	濺鍍介紹.....	24
2.3.1	濺鍍原理介紹.....	24
2.3.2	射頻磁控濺鍍原理.....	24
2.3.3	濺鍍薄膜成核與成長.....	26
2.4	田口實驗法介紹.....	27
2.4.1	田口實驗法原理介紹.....	28
2.4.2	損失函數與信號雜訊比(S/N)關係.....	30
2.5	接觸角理論介紹.....	31
2.6	電阻理論介紹.....	32
2.7	腐蝕電化學介紹.....	32
2.8	原子力顯微鏡介紹.....	34
2.9	掃描式電子顯微鏡介紹.....	35
三、	實驗規劃及儀器介紹.....	45
3.1	前言.....	45
3.2	實驗流程規劃.....	45
3.2.1	非導體金屬化流程規劃.....	45
3.2.2	正向附著力試驗規畫.....	49

3.2.3	側向附著力試驗規劃.....	51
3.3	濺鍍設備.....	54
3.4	原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope:AFM)	56
3.5	四點探針(Four-Point Probe)	57
3.6	電化學分析儀系統.....	58
3.7	桌上型萬能材料試驗機.....	60
3.8	掃描式電子顯微鏡(SEM)	62
四、	結果分析.....	63
4.1	氧氣電漿(O ₂ Plasma)表面改質田口法分析.....	63
4.1.1	氧氣電漿(O ₂ Plasma)表面改質田口法實驗.....	63
4.1.2	氧氣電漿(O ₂ Plasma)表面改質田口法最佳解.....	69
4.2	AFM 表面粗糙度量測.....	71
4.2.1	PMMA 濺鍍前表面粗糙度量測.....	71
4.2.2	PMMA 濺鍍後表面粗糙度量測.....	76
4.3	PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析.....	80
4.4	電性分析.....	82
4.5	電化學腐蝕試驗.....	84
4.6	鍍膜附著力分析.....	86
4.6.1	黏著劑正向附著力試驗分析.....	86
4.6.2	鋁箔膠帶黏著拉力試驗分析.....	89
4.6.3	鍍膜正向附著力分析.....	92
4.6.4	鍍膜側向附著力分析.....	96
五、	結論.....	98
六、	參考文獻.....	100

表目錄

表 1-1	各種燃料電池基本特性比較.....	11
表 1-2	主要國家燃料電池產業現況比較表.....	11
表 1-3	PEMFC 與 DMFC 發展現況比較表.....	11
表 1-4	雙極板特性比較表.....	12
表 1-5	不鏽鋼之化學組成成分.....	13
表 1-6	石墨板與複合碳板電性及物性特性表.....	13
表 1-7	石墨板與高分子複合材料雙極板及物性特性表.....	13
表 1-8	PEMFC 雙極板文獻蒐集整理表.....	14
表 1-9	電鍍方法優缺點比較表.....	16
表 1-10	各種表面處理法的比較表.....	16
表 1-11	蒸鍍法與濺鍍法的比較表.....	16
表 1-12	各式雙極板比較表.....	17
表 2-1	兩水準標準直交表	44
表 2-2	AFM 架構說明.....	44
表 3-1	塑膠材料比較表	52
表 3-2	塑膠材料特徵用途比較表.....	53
表 3-3	AFM 規格表.....	56
表 3-4	四點探針電阻儀規格.....	57
表 3-5	電化學分析參數設定.....	59
表 3-6	萬能材料試驗機規格表.....	61
表 3-7	掃描式電子顯微鏡(SEM)規格表	62
表 4-1	O ₂ plasma 操作參數.....	64
表 4-2	O ₂ plasma 因子配置及實驗數據.....	64
表 4-3	PMMA 表面未改質水滴接觸角.....	65
表 4-4	PMMA O ₂ plasma 改質後水滴接觸角.....	66
表 4-5	O ₂ plasma 參數權重表.....	70
表 4-6	O ₂ plasma 最佳條件參數.....	70
表 4-7	表面改質製程之粗糙度分析整理表.....	76
表 4-8	SEM 分析結果表.....	81
表 4-9	電性量測分佈數據整理表.....	82
表 4-10	PMMA 表面濺鍍銅薄膜電性分佈.....	83
表 4-11	正向附著力試驗數據表.....	87
表 4-12	側向附著力試驗數據表.....	89
表 4-13	未改質-濺鍍銅薄膜正向附著力試驗.....	92
表 4-14	O ₂ plasma 改質-濺鍍銅薄膜正向附著力試驗.....	93
表 4-15	機械粗化改質-濺鍍銅薄膜正向附著力試驗.....	95
表 4-16	濺鍍銅薄膜側向附著力試驗.....	97

表 5-1 各式雙極板成本比較.....	99
----------------------	----

圖目錄

圖 1-1 燃料電池應用市場分佈圖.....	18
圖 1-2 預估未來燃料電池市場規模預測.....	18
圖 1-3 燃料電池組示意圖.....	19
圖 1-4 PEMFC 雙極板材料分類.....	19
圖 2-1 燃料電池工作原理示意圖.....	36
圖 2-2 PEMFC 單電池結構示意圖.....	36
圖 2-3 電池的極化示意圖.....	37
圖 2-4 表面活化示意圖.....	37
圖 2-5 射頻濺鍍系統示意.....	38
圖 2-6 磁控濺鍍之示意圖.....	38
圖 2-7 基板表面上薄膜之成核與成長示意圖.....	39
圖 2-8 Volmer-Weber 結構示意圖.....	39
圖 2-9 Frank-Vander Merwe 結構示意圖.....	39
圖 2-10 Stranski-Krastanov 結構示意圖.....	39
圖 2-11 品質損失函數(二次損失函數).....	28
圖 2-12 直交表符號之定義.....	30
圖 2-13 接觸角定義.....	40
圖 2-14 液滴在基板上不同的接觸角大小.....	40
圖 2-15 四點探針工作示意圖.....	40
圖 2-16 電化學分析技術的工作原理示意圖.....	41
圖 2-17 腐蝕電化學實驗常用之五口瓶示意圖.....	41
圖 2-18 典型的極化曲線圖.....	42
圖 2-19 線性極化曲線圖.....	42
圖 2-20 AFM 架構示意圖.....	43
圖 3-1 雙極板製備程序.....	47
圖 3-2 非導體金屬化流程.....	48
圖 3-3 正向附著力試驗設備示意圖.....	50
圖 3-4 試片黏著夾具示意圖.....	51
圖 3-5 側向附著力試驗操作實體圖.....	51
圖 3-6 原子力顯微鏡系統.....	56
圖 3-7 四點探針實體圖.....	57
圖 3-8 電化學分析儀系統.....	58
圖 3-9 五口瓶實際操作圖.....	59
圖 3-10 萬能材料試驗機實體圖.....	60

圖 3-11	掃描式電子顯微鏡(SEM)實體圖.....	62
圖 4-1	O_2 plasma 各因子對 S/N 比的反應圖.....	69
圖 4-2	PMMA O_2 plasma 最佳條件水滴試驗圖.....	70
圖 4-3	未改質之 PMMA 板表面 AFM 粗糙度分析.....	72
圖 4-4	未改質之 PMMA 板表面 AFM 立體影像.....	72
圖 4-5	機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 粗糙度分析.....	73
圖 4-6	機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 立體影像.....	73
圖 4-7	未改質之 PMMA 板濺鍍薄膜預估圖.....	74
圖 4-8	機械粗化改質之 PMMA 板濺鍍薄膜預估圖.....	75
圖 4-9	未改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 粗糙度分析.....	77
圖 4-10	未改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像.....	77
圖 4-11	O_2 plasma 改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 粗糙度分析.....	78
圖 4-12	O_2 plasma 改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像.....	78
圖 4-13	機械粗化改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 粗糙度分析.....	79
圖 4-14	機械粗化改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像.....	79
圖 4-15	試片電性量測擷取點示意圖.....	82
圖 4-16	腐蝕後試片圖.....	84
圖 4-17	銅鍍膜電化學腐蝕試驗曲線圖.....	85
圖 4-18	銅鍍膜電化學腐蝕試驗模擬圖.....	85
圖 4-19	黏著劑正向拉力試驗曲線分佈圖.....	88
圖 4-20	鋁箔膠帶黏著拉力試驗區線分佈圖.....	91
圖 4-21	鍍膜正向附著力試驗比較圖.....	95
圖 4-22	鍍膜側向附著力操作實體圖.....	96
圖 4-23	未改質 PMMA 濺鍍銅薄膜試驗後圖片.....	96

第一章、序論

1.1 前言

燃料電池 (Fuel Cell) 起源可以追溯至十九世紀初歐洲的兩位科學家 C.F.Schönbein 教授與 William R.Grove 爵士，1838 年 Schonbein 首度發現了燃料電池電化學效應，而隔年由 Grove 爵士發明了燃料電池。就當時十九世紀的科技能力而言，燃料電池尚有許多障礙根本無法克服，直至 1959 年劍橋大學的培根 (F.T. Bacon) 博士製作出一個 5KW 的燃料電池組 (Fuel Cell Stacks)，才使這項技術得以受人重視，其後更成功應用在太空科技上，於 1965 年正式應用在太空船雙子星五號，成功完成航行任務，成為一種新的發電工具[1]。

1.2 燃料電池種類與應用

燃料電池是一種藉由燃料，一般使用氫氣或甲醇，與氧氣或空氣的化學反應，將儲存於燃料內的化學能直接轉換成為電能的一種發電裝置，優點為：

(1) 高發電效率

由於它不同於一般傳統機械能會受到卡諾循環 (Canot cycle) 限制，並且沒有發電機等其他的機械元件會消耗部分電能，因此具有高發電效率的優點。

(2) 良好的環境效益

由於燃料電池的發電過程中不涉及燃燒，其反應產物除了電以外，只有反應所生成的水和微量的熱，並不會有排放污染物的問題，對於解決空氣污染，廢水污染及二氧化碳排放問題而言具有相當的競爭力。另外，燃料電池在實際操作上所需空間甚小，發電過程中非常安靜，因此沒有噪音污染的問題，在環保的考量下，是值得發展的發電方式。

(3) 持續性電源

燃料電池有別於一般二次電池利用外部電力的供應充電，使電池做逆向反應，來轉換電子的位置。同樣的，燃料電池不同於一般常見

的電池事先將反應物裝置於電池內，而是由外部供給燃料，在不考慮元件性質老化及故障的情形下，只要不停的供給燃料，就能夠得到持續性的電源。即燃料電池為電化學能量產生器，由化學反應產生電能，而一般的二次電池是電化學能量的儲存裝置，將化學能與電能做可逆轉換[2-4]。

燃料電池依據其中所使用電解質的材料加以分類，一般可分為鹼液型（AFC；alkaline fuel cell）、磷酸型（PAFC；phosphoric acid fuel cell）、熔融碳酸鹽型（MCFC；molten carbonate fuel cell）、固態氧化物型（SOFC；solid oxide fuel cell）、質子交換膜型（PEMFC；proton exchange membrane fuel cell）其中，尚有直接甲醇燃料電池（Direct Methanol Fuel Cell，DMFC）及金屬-空氣混合型電池等。

若以使用溫度區分，PEMFC（室溫~100°C），AFC（室溫-90°C）及 PAFC（180~205°C）屬於低溫型，MCFC（650°C）屬於中溫型，而 SOFC（1000°C）則是高溫型。

燃料電池應用範圍相當廣泛，目前主流發展的應用產品，依據發電量歸類，可分為可攜式電子產品、各式運輸工具及定置型發電機三大類。近年興起研究的熱潮中以 PEMFC 及 DMFC 所主導之可攜式電子產品的發展最受重視。其所應用於 3C 市場之可攜式電力較為一般民眾的生活相關，至於上述其他型式的燃料電池中，AFC 用於太空船的電力系統，MCFC 與 SOFC 用於分散型與集中型電廠，至於 PAFC 的用途包括汽電共生式現場型與分散型電廠。近幾年來燃料電池應用市場分佈圖如圖 1-1 所示，圖 1-2 為預估未來燃料電池市場規模預測，各種燃料電池基本特性比較如表 1-1 所示，各個國家燃料電池產業現況比較如表 1-2 所示，PEMFC 與 DMFC 發展現況比較如表 1-3 所示。

1.3 研究動機

燃料電池市場規模預測如圖 1-2 所示，近年興起的研究議題熱潮逐年被重視，當中以質子交換膜燃料電池(PEMFC; Proton Exchange Membrane Fuel Cell)的發展最為廣泛。一般說來，燃料電池零組件包含膜電極(MEA)、氣體擴散層(GDL)、雙極板(Bipolar plate)等，當中以雙極板佔燃料電池約 90%的體積，係影響電池功率密度和製作成本的重要因素。

雙極板在燃料電池組中主要的作用是電流的收集、傳送、氣體的分布和熱管理，其主要的需求必須要具備有優良的機械性質、優良的電傳導性、良好的熱傳導性，在酸系統中須具備有防腐蝕性和化學安定性，同時在運作過程中必須具有良好的氣體密閉性，與其他電池組件需具有良好的熱安定性，並需考慮重量及體積與加工性。

為使 PEMFC 能夠在商業化的延展中邁進，譬如移動式 3C 產品或者可攜式動力源中具有更佳的優越性，體積與重量的輕量化與佔有 90%體積之雙極板有密切關係，因此本研究動機為研製出能夠降低燃料電池生產成本同時使雙極板重量與體積有效改善、性能亦可達到應用範圍的雙極板設計，以利此一乾淨能源轉換裝置的發展能更普及為本研究重點。

1.4 文獻蒐集

PEMFC 為目前燃料電池發展重點，可應用於 3C 產業、家用系統以及車輛運輸上，範圍相當廣泛，本節內容包含目前 PEMFC 雙極板相關技術及非導體金屬化處理兩個部分。

1.4.1 雙極板

雙極板材料應用與製程方面，Allen Hermanna [8]將目前雙極板整理歸類為無孔隙石墨雙極板(non-porous graphite)、表面改質金屬雙極板(coated metallic sheets)及聚合物複合式雙極板(polymer composites)三種，分類如圖 1-4 所示，並將此三類型式優缺點列於表 1-4 所示。

燃料電池雙極板最常用的材料為石墨板，石墨板的優點為：導電性佳、

良好的抗腐蝕性、化學穩定性、低接觸電阻、可產生較高的化學輸出功率、耐久性良好較無劣化問題發生[9]。石墨板的缺點為：機械性質不佳，加上氣體流道的設計甚為精密，石墨板需要二次加工的方式製作氣體流道，且石墨性質較脆，加工不易，造成組裝困難，成本也相對提升。一般石墨板的厚度達幾個毫米的厚度，使得燃料電池組變的重且佔體積，限制了燃料電池組的體積功率密度極體積大小[10]。

James Larminie 等人[11]指出石墨板加工的雙極板為目前燃料電池雙極板最普遍使用的材料，具備導電度性質佳亦可作二次加工，與其他可應用的於雙極板的金屬材料相比，其比重減少許多。但是，石墨有其三大缺點：

- (1) 加工過程可完全自動化，但是需要在昂貴的機台上長時間加工，價格昂貴且加工時間費時。
- (2) 石墨易脆的特性造成電池組裝上的困難，需增加厚度來克服，但也造成重量增加及運輸的不便。
- (3) 石墨是多孔性且易脆物質，需要增加厚度來保持反應氣體的分離性，目前實際應用厚度約為 6mm，雖然石墨本身比重不大但是厚度增加則造成整體重量增加。

James Larminie 等人[11]指出碳/碳複合材料亦可應用於雙極板上，主要是含有碳及石墨板的樹脂材料，二者可用於射出成型的加工方上。而樹脂石墨化的程序需要加溫到 2500°C。此外，雙極板成型的過程中要避免發生撓曲或是錯誤的形狀產生，為了達到尺寸安定性的考量，板厚也不能低於數 mm 以內。

R.Hornung 等人[12]研究以鐵為主的合金(FeBs)來做為雙極板材料，可避免較昂貴的表面塗覆層，其主要問題是做為抗蝕層的 FeBs 表面形成抗氧化層(Cr₂O₃)會保護抗蝕層但是也提高了阻抗。在這一系列的研究結果顯示，結果認為以鐵為主的合金在抗蝕性性質是可接受的，未來要努力的方向為進一步降低接觸電阻。

D.P.Davies 等人[13]指出不銹鋼雙極板用在高分子電解質燃料電池能降低成本、易於生產、機械強度高、體積小，並且在功率/體積比上有改善，但是金屬雙極板與 MEA 表面的電阻損失將降低燃料電池的總體輸出功率。並發現電阻損失與不銹鋼合金的成份有關。並且金屬雙極板表面的氧化層之化學組成，會影響導電性等其他物理性質，如；防止腐蝕現象之產生。

隨著鎳及鉻含量之增加，不銹鋼合金的表面電阻隨之下降，而測試結果證明氧化層確實能防止腐蝕現象的產生。

J.Wind 等人[14]指出金屬材料雙極板在降低成本及提高發電效率能提供較大的潛力。如不銹鋼在聚合物電解質燃料電池的操作系統中會形成耐腐蝕層(氧化層)而有較高的阻抗，然而直接使用這些材料會造成燃料電池的伏特數下降，而使輸出電量及輸出效率太低而無法使用。為了降低金屬雙極板的接觸阻抗，使用不同種類的覆蓋物(金屬或是金屬氧化物)及表面處理方法，覆蓋物的優劣與否決定於覆蓋物的長時間性質變化和本身的成本。

具有氣體流道的金屬雙極板其製造方法是用機械加工、蝕刻、或是壓花等方式使流道成形。在雙極板製作完成之後，使用電鍍、蒸鍍或濺渡及化學層積法等不同方法將具導電性質及抗腐蝕良好的材料覆蓋其上。金屬板一般而言主要的問題為比重大，加工成本高，在燃料電池系統中易發生腐蝕的問題，金屬材料較具潛力的材料為不銹鋼材料，鈦合金，鋁金屬等。

Wang 等人[15]在文獻中提及，由於金屬雙極板開發有著低成本、高強度、極佳的加工性質和抗腐蝕性等特性，但由於反應時造成內電阻增加，會有性能下降的影響，而研究的結果指出，不銹鋼中所存在的鉻元素對於碳分佈與不銹鋼界面的接觸電阻有著明顯的影響，在不銹鋼類型中 349™是含鉻量比例最多的不銹鋼材料，因此最為適合用來當做金屬雙極板的開發材料，表 1-5 為不銹鋼材料組成成分。

Wilson, Mahlon 等人[16]指出複合材料雙極板成本低，具導電、重量輕、機械性質優良、抗腐蝕、容易成型等特性，有流體流道的複合材料雙極板可利用一體成型的方法來製備出較傳統石墨雙極板更薄的雙極板，可增加功率密度、減少每單位功率輸出的成本。在對於燃料電池性能是相當大的幫助，也是發展優良性能複合材料雙極板重要的因素。

Cho 等人[17]利用複合石墨材料來進行雙極板的製作，其成份為 90% 的石墨+10%的高分子材料，而製程分為熱壓成型(Bulk Molding Compound)與射出成型(Injection Molding)。其研究結果顯示：在接觸電阻方面，射出成型的雙極板大於熱壓成型的雙極板；而耐久度方面，射出成型的雙極板優於熱壓成型的雙極板；在性能輸出方面，當在高電流密度時射出成型的雙極板會有較好的疏水性，因此性能較好，表 1-6 為石墨板與複合碳板電性及物性特性表。

陳科宏等人[2]則利用聚乙烯樹脂與石墨粉利用塊狀模狀成型(BMC)的

方式來製備高分子複合材料雙極板，並以不同儀器來進一步探討試片的性質。由文獻結果可知，此一複合材料雙極板在機械性質的測試中：抗拉強度變差，抗曲強度變強，電阻值較純石墨來得大，氣密性仍能保持完整氣密；因此，說明此一製程雙極板雖不及純石墨，亦實屬可行且較利於大量商業生產之利用，表 1-7 石墨板與高分子複合材料雙極板及物性特性表。

陳皇任在文獻中[18]提出由於金屬板與塑膠材料皆具有加工容易、價格低廉的特性，若以金屬板結合塑膠材料製成兩面具有反應氣體流道，而中間設有冷卻流道的雙極板，則這種將冷卻流道與雙極板整合在一起的複合材料雙極板，將具有成本低、製造容易、散熱效果良好、耐腐蝕性、導電性佳、體積小、重量輕、耐衝擊等諸多優點。研究結果顯示：此一複合材料雙極板的技術構想實屬可行，且其材料成本以及加工度皆優於傳統的石墨雙極板。經由單電池性能驗證可知，單一電池功率密度已經可達到 $0.334\text{W}/\text{cm}^2$ ，已屬於可以應用範圍，若能將進行後續的散熱效果、耐久性等各項研究，對燃料電池技術的發展將有很大的助益。

吳信達在文獻中[37]提及到平板型燃料電池之流場板以後可以改置成陶瓷基板或複合陶瓷加塑料之混合板，而改進現有塑料或 PCB 板(電路板)之問題,因而增加導熱及強度問題，並提及到燃料電池是未來 3C 產業中最具有前瞻性之產品。

表 1-8 是本研究針對 PEMFC 雙極板文獻蒐集整理表，內容為文獻中有關於測試環境參數設定、雙極板性質參數以及雙極板製程比較等資料。

1.4.2 非導體金屬化

廣義的非導體金屬化主要可分為濕式法與乾式法，前者包括氧化還原電鍍（或稱為無電極電鍍），以及電氣電鍍（此即狹義的電鍍）；後者包括蒸鍍、濺鍍及離子電鍍；此外金屬熔射、金屬塗裝、金屬成型(metallic mold)及燙金等亦可屬於廣義的電鍍。關於這些電鍍方法的優點與缺點如表 1-9 所示[19]。

一般來說在非導體表面披覆一層金屬膜的方法有非常多種，另可依據物理程序和化學程序來做分類。其中物理程序包含物理蒸鍍 (Physical Vaporation Deposition)、濺鍍(Sputter Deposition)、離子怖植(Ion Implantation)和熱噴 (Thermal Spraying)，而化學程序則包含化學蒸鍍、電鍍、無電極

電鍍和直接電鍍[20]。

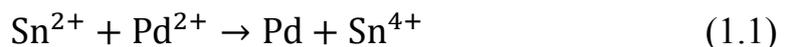
M. Pounovicy 在文獻[21]提及到在無電極電鍍製程的程序中，首先表面先經過粗化的處理以增加其對披覆金屬的附著力，由於粗化後會在表面殘留氧化物，所以需要以中和藥液加以處理，接著使用平整劑對表面做電性的處理。再將試片先以預活化劑清洗才進行活化的動作以避免活化劑受到污染。活化劑所使用的溫度和處理時間將影響到觸媒在表面的吸附量。較多觸媒的用量固然有助於催化無電鍍之反應速率，然而，由於界面的擴散此觸媒層也將影響到導電層的特性。

J. Dugasz, A. Szasz 在文獻中[22]提到電鍍程序過程中，基材的前處理對於無電極電鍍應用的成功與否有關鍵性的影響，不當的前處理造成鍍膜的附著力不佳、表面粗糙、多孔的缺陷。無電極電鍍的前處理，依材質的不同大致可分為兩大部分：清潔化及活化。

F. Pearlstein 在文獻中[23]針對於不具催化活性的表面，施以無電極電鍍的活化方式有三種方法：

- (1) 以電鍍的方式預鍍活化。
- (2) 將基材在鍍浴中與卑（More Electronegative）金屬接觸，使之因伽凡尼（Galvanic）作用而做出階段鍍著，後續鍍著則因浴鍍層的表面催化而可以持續進行。
- (3) 以敏化、活化劑做表面活化處理，一般而言，此方法為廣泛應用於不導電的基材。

N. Feldstein, J. A. Weiner 在文獻[24]對於不具催化性質的表面活化，即使活化劑的配方有所不同，但所用的敏化、活化劑不外乎氯化錫與氯化鈹的鹽酸溶液。將基材預先浸過 SnCl_2 溶液，則在 PbCl_2 溶液中，只要常溫浸泡，完全鍍上鍍膜的 pH 值範圍及可擴展到 0.9~4.2。這是因為兩價的 Sn^{2+} 離子對很多物質都有很好的吸附性，其還原力很強。一般相信此活化方式是 Sn^{2+} 將 Pd^{2+} 還原成原子。反應式為：



至今無電極電鍍技術仍廣泛的被使用，如非導體之裝飾物表面鍍金、印刷電路板鍍通孔製程皆以無電鍍技術為主流，然而隨著科技日新月異，民眾對產品的要求越來越高，因此對於環保的訴求也越來越高，無電鍍也因此面臨一些問題：

- (1) 甲醛易揮發，有害人體。
- (2) 鍍液在熱力學上不穩定，因此控制不易。
- (3) 成本高，消耗還原劑比電鍍所消耗電能貴。
- (4) 螯合劑造成廢水處理困難[25]。

基於上述問題，工業界開始發展出非甲醛型無電鍍銅製程，針對其替代性還原劑新配方以減少甲醛之使用，但效能卻遠不及甲醛，且無電鍍之槽液中仍需加入錯合劑，因此在廢水處理以及鍍液的不穩定性問題依舊無法解決，故要徹底解決無電鍍製程帶來的問題，使用直接電鍍為一較佳的選擇[26]。

直接電鍍製程中，最早提出非導體表面金屬化的是 1963 年，Radovsky [27] 首先發表直接電鍍專利，可以不經化學銅的步驟，直接在非導體上進行通電鍍銅。雖然此技術在當時並未被應用於工業上的製程，但卻對日後直接電鍍的發展開啟了一扇大門。目前已商業化的直接電鍍約有十餘種，而根據其製程原理，大約可歸納為下列三類[28]：

(1) 碳膠體液系列

其原理是在非導體表面塗佈一層碳的導電膜，使之在清洗烘乾後能直接電鍍；碳對於介電材料有良好的附著性，而使用的石墨粒子其大小約為 $0.7\mu\text{m}$ ，比非晶矽碳黑具有較佳的導電性。但由於碳顆粒較大，不易形成膠體，且在槽液中亦容易沉澱於槽底，故只能應用於水平操作。Randolph[29] 提出將基板浸於碳黑分散液之後，在浸石墨分散液使導電石墨層沉積在碳黑上，因為石墨雖有較佳的導電性，但附著性卻差，故先上一層碳黑可增進導電層之附著；大致上來說，此製程之優點為：製程簡單、容易自動化、廢水的處理也容易。

(2) 導電高分子系列

目前已知的導電高分子包括 Polyacetylene、Polypyrrole、Polythi-aphene 及 Polyaniline 等。但時至今日，僅有 Polypyrrole 做為非導體導電膜之技術較為成熟。其主要原理步驟為：

1. 基板先以高錳酸鉀 (KMnO_4) 做為氧化劑，使非導體先塗佈一層二氧化錳 (MnO_2)，做為後續流程中氧化劑的角色。
2. 將基板浸於以 Pyrrole 為主要成分的溶劑中，使表面完全塗佈一層有機物薄膜。

3.將基板浸入稀硫酸中，發生氧化性的聚合反應，於是板子上就會出現一種黑色的導電高分子層（Conductive Polymer），這層導電膜即為 Polypyrrole，因此可進行後續的電鍍程序[30]。

(3) 貴金屬活化劑（鈀）系列

此系列基本流程類似於化學鍍，目前最常使用為以鈀為主之觸媒金屬，且活化後不需要經過化學鍍銅，即可施加電壓鍍銅，目前已有 EE-1、DPS 及 Crimson 三種應用鈀製程的直接電鍍商業化[31]。

進行非導體金屬化過程中，須針對其表面作適當表面處理的步驟，通常利用化學腐蝕或者機械粗化來達到此目的。化學腐蝕可以在表面造成凹痕來產生投錨效果（Anchor Effect：物與物結合時的一種結合方式）形成密著性良好的金屬化薄膜，而機械粗化可以在表面增加附著面積與表面能使其覆著層有較佳附著力特性[33]。

陳建任在文獻[38]提及到利用電漿來改變高分子材料表面特性，有效改善濡濕性以及接著性性質，其中材料表面的濡濕性關連接著的難易，在分子材料表面用乙醇、水等液體，測定液滴在材料表面的接觸角（ θ ）或臨界表面張力可測定其難易。高分子材料表面的電漿作用若使用以氫或者氧來處理表面將可避免高分子表面不耐熱的特性並使表面有溫和腐蝕。表 1-10 為比較高分子材料之接著得各種表面處理技術與電漿表面處理的特色。

PVD 薄膜沉積中以蒸鍍法與濺鍍法最常被廣泛應用，但蒸鍍法因為鍍層沉積率（Deposition rate）低，且成分難以精確控制以漸漸減少使用了。而濺鍍法因鍍層沉積率高且成分較易控制，近幾十年已成為薄膜沉積主要應用技術，表 1-11 為蒸鍍法與濺鍍法的比較。

1.5 研究目的

目前雙極板材料一般均以石墨、複合材料或剛性較好的金屬材料為主，而本研究利用已知之非導體金屬化技術，探討不同的塑板表面處理對其電鍍層於塑板表面之附着力影響以及其相關電性、物性、化學性作比較，找尋出符合雙極板製備過程以及雙極板工作環境所需功能性之最佳的表面處理方式以及操作參數。

其最終目的希望藉由塑板質輕，並結合邊板、氣體流通管道以及導電層，來有效降低燃料電池體積、重量以及成本，表 1-12 為目前雙極板及本研究所研製雙極板初步比較表。

在本文研究內容中，雙極板功能要求上必須具有集流作用，因此雙極板材料必須為電的良導體，參考非導體金屬化中濺鍍／電鍍金屬膜製程中，本研究針對其雙極板電流傳導構想，將利用已知之非導體金屬化電鍍技術，運用於結構性、物化性佳之塑板材料使其表層金屬化並具備電極導體之作用[37]。並找尋最佳的表面處理製程，使濺鍍鍍膜在基板上具備有良好的附著性以提供未來進行氣體流道切削過程中鍍膜所受其影響最小，其結果也提供一層具導電層表面，使未來進行化學電鍍增厚時可以有效的進行導電膜沉積。

表 1-1.各種燃料電池基本特性比較

電池種類	鹼性 (AFC)	磷酸 (PAFC)	熔融碳酸鹽 (MCFC)	固態氧化物 (SOFC)	質子交換膜 (PEMFC)	直接甲醇 (DEMFC)
電解質	KOH	H_3PO_4	$LiCO_3 - K_2CO_3$	ZrO_2	高分子	高分子
溫度	室溫~90 ⁰ C	180~205 ⁰ C	~650 ⁰ C	800~1000 ⁰ C	室溫~90 ⁰ C	室溫~130 ⁰ C

表 1-2.為主要國家燃料電池產業現況比較表

資料來源：工研院 IEK (2007/05) [6]

	美國	日本	歐盟	韓國	印度	中國大陸	台灣
應用市場	軍事用途 汽車 定置型系統	汽車 3C 產品 家用系統	汽車 定置型系統	汽車 3C 產品	運輸車輛 小型定置型系統	運輸車輛 定置型系統	運輸車輛 小型定置型系統 3C 產品
技術類型	PEMFC SOFC 儲氫技術	PEMFC DMFC SOFC 儲氫技術	PEMFC 及 關鍵材料 SOFC 產氫技術	PEMFC (改質 器、雙極板) DMFC	PEMFC 儲氫合金	PEMFC Stack 關鍵 材料 儲氫材料	PEMFC (雙極板、 BOP) DMFC

表 1-3. PEMFC 與 DMFC 發展現況比較表

資料來源：經濟部能源委員會，燃料電池論文集，1999[4]

種類	固定型發電機組	動力用發電機組	可攜式發電機組	
	PEMFC	PEMFC	PEMFC	DMFC
用途	1.現場型發電機組 2.家用型發電機組 3.容量 1-1000MW	1.車輛動力用機組 2.船艇動力用機組 3.容量為 1-1000KW	1.攜帶式電子設備電源 2.軍用電子設備電源 3.容量為 10-1000KW	1.攜帶式電子設備電源 2.軍用電子設備電源 3.容量 10-1000KW

表 1-4. 雙極板特性比較表[8]

<i><u>Graphite (machined)</u></i>	<i><u>Metal</u></i>	<i><u>Graphite composites</u></i>
<p>Stability</p> <p>Low specific density</p> <p>Low contact resistance with electrodes</p> <p>High corrosion resistance</p>	<p><i>Benefits</i></p> <p>High thermal conductivity</p> <p>Recyclable</p> <p>Consistency of product</p>	<p>Loer contact resistance</p> <p>High corrosion resistance</p>
<p>Expensive to machine</p> <p>Brittle</p> <p>Thick</p>	<p><i>Drawbacks</i></p> <p>Needs coating</p> <p>Membrane poisoning</p> <p>Formation of insulating surface oxide</p>	<p>Low bulk electrical conductivity</p>

表 1-5.不銹鋼之化學組成成分[15]

Material	C	Cr	Ni	Mn	Mo	Si	N	Cu	Cb	Co	Fe
316L	≤0.028	16.20-16.80	10.10-10.30	1.7-1.95	2.03-2.25	0.45-0.65	0.02-0.04	≤0.05		≤0.5	Balance
317L	≤0.028	18.10-18.60	12.45-12.75	1.6-1.9	3.05-3.35	0.25-0.55	0.045-0.07	≤0.50			Balance
904L	0.011	20.48	24.59	1.53	4.5	0.46		1.4			Balance
349™	0.05	23	14.5	1.5		1.4	0.13		0.4		Balance

表 1-6.石墨板與複合碳板電性及物性特性表[17]

	Graphite	Composite A	Composite B	Target
Bulk resistivity(Ωcm)	16.85	131.1	151.6	<100
Flexural strength($\text{kg}_f \text{cm}^{-2}$)	674	394	209	>500
Density(g/cm^3)	1.95	1.69	1.82	<5
Gas tightness(at 5 bar)	No leak	No leak	No leak	No leak at 5 bar
Water absorption(%)	0	0.133	0.287	<0.3
Depth deviation of flow channels(μm)	0.265	0.265	2.556	<3.0

表 1-7.石墨板與高分子複合材料雙極板及物性特性表[2]

Sample Type	Tensile Strength(MPa)	Flexural Strength(MPa)	Gas permeability	電阻值(四點探針)($\text{m}\Omega$)	Density
Graphite	15.553	29.994	N/A	59	1.7
Graphite with carbon fiber	13.398	32.832	N/A	98	1.64

表 1-8. PEMFC 雙極板文獻蒐集整理表

年份	作者	標題	內容概述	雙極板特性	備註
2000	D.P.Davies , P.L.Adcock, M.Turpin,S.J.Rowen	Stainless steel as a bipolar plate material for solid polymer fuel cells	<ol style="list-style-type: none"> 1. 金屬雙極板與 MEA 表面電阻損失受不銹鋼合金成份影響有關 2. 金屬雙極板表面的氧化層之化學組成，會影響導電性等其他物理性質。 3. 隨著鎳及鉻含量之增加，不銹鋼合金的表面電阻隨之下降。 	Current density 0.7 A cm^{-2}	測試環境設定： MEA Gore PRIMEA Series 5510 H_2/O_2 Pressure 3 bar
2001	James Larminit , Andrew Dicks	Fuel Cell Systems Explained	<ol style="list-style-type: none"> 1. 目前最普遍使用材料為石墨板加工做成之燃料電池雙極板。 2. 具備導電度性質佳亦可作二次加工，與其他可應用的於雙極板的金屬材料相比，其比重減少許多。 	因為多孔性且易脆性質，需增加厚度來保持反應氣體的分離性。	目前雙極板實際應用厚度約為 6mm
2002	J. Wind , R.Spah , W.Kaiser , G. Bohm	Metallic bipolar plates for PEM fuel cells	<ol style="list-style-type: none"> 1. 使用不同種類的覆蓋物(金屬或是金屬氧化物)及表面處理方法來達到降低金屬雙極板的接觸阻抗。 2. 覆蓋物的優劣與否決定於覆蓋物的長時間性質變化和本身的成本 	使用電鍍、蒸鍍、濺鍍及化學沉積法等不同方法將電性質及抗腐蝕良好的材料覆蓋其上。	測試環境設定： MEA Nafion 113.5 溫度 75°C 活化面積 $49\text{cm}^2\text{cm}$ H_2/O_2 Pressure 2.6bar 測量操作 1000 hrs
2002	Heli Wang , Mary Ann Sweikart , John A. Turner*	Stainless steel as bipolar plate material for polymer electrolyte membrane fuel cells	<ol style="list-style-type: none"> 1. 鉻元素對於碳分佈與不銹鋼界面的接觸電阻再不銹鋼雙極板中有著明顯的影響。 2. 349™是含鉻量比例最多最合用來當做金屬雙極板的開發材料。 	NA	測試設定： 1. 1M H_2SO_4 2. 2ppm F^- 3. 70°C
2003	Ke-Hung Chen , Chen-Chi M.Ma	Preparation and characterization of composite bipolar plate for fuel cell	利用 BMC 方式製備石墨複合材料雙極板，並調整不同導電碳化合物的添加比例及改變石墨粉末的粒徑大小，來製備可供應用之雙極板。	雙極板在 250°C 前可保持熱穩定性；導電率 $0.004(\text{S/cm})$ ~ $128(\text{S/cm})$ ；腐蝕電流皆小於 $10^{-7}(\text{Amps/cm}^2)$	雙極板流道為 0.9mm、流道間距離為

表 1-8. PEMFC 雙極板文獻蒐集整理表(續)

年份	作者	標題	內容概述	雙極板特性	備註
2003	E.A.Cho,U.-S.Jeon, H.Y.Ha,S.-A.Hong, I.-H.oh*	Characteristics of composite bipolar plates for polymer electrolyte membrane fuel cells	1. 雙極板以複合石墨材料製作，其成份為 90%的石墨+10%的高分子材料。 2. 製程分為熱壓成型 &射出成型。	1. 接觸電阻： 射出成型>熱壓成型 2. 耐久度： 射出成型>熱壓成型 3. 性能輸出： 在高電流密度時射出成型的雙極板會有較好的疏水性。	操作環境設定 MEA：Nafion 115 membrane, H ₂ /O ₂ Pressure 1 atm；操作溫度 80°C；熱壓設定：140°C/200 kg/cm ² 90 s 雙極板厚度2mm 1mm、厚度為3cm
2005	Huang-Jen Chen, Kun-Tsan Jeng	Research and Development of the Bipolar Plate Integrated with Coolant Channels for PEMFCs	製作冷卻流道與雙極板整合在一起的複合材料雙極板，此結構為以金屬板結合塑膠材料製成兩面具有反應氣體流道，而在金屬板中間設有塑膠冷卻流道，	1. 電池功率密度 0.334W/cm ² 2. 雙極板密度 1.33g/cm ³	操作環境設定 MEA：Nafion 112 組裝壓力：5~10 bar H ₂ /O ₂ Press 2 bar 操作溫度 70°C 雙極板厚度 5mm
2005	Allen Hermann ^{a,*} , Tapas Chaudhuri ^{a,b} , Priscila Spagnol ^b	Bipolar plates for PEM fuel cells:A review	將目前雙極板整理歸類為： 1.non-porous graphite) 2.coated metallic sheets 3.polymer composites 三種，並詳列此三種優缺點。	NA	NA
2006	A. Kraytsberg, M. Auinat, Y. Ein-Eli *	Reduced contact resistance of PEM fuel cell's bipolar plates via surface texturing	1.討論不同的不銹鋼表面處理其碳纖維披覆所造成的表面阻抗影響。 2.利用金鋼砂對其表面進行機械粗化。 3.利用 AFM 進行表面粗糙度分析。	NA	NA
2007	S.I. Heoa, K.S. Oha, J.C. Yun a, S.H. Jung b, Y.C. Yang b, K.S. Hana,*	Development of preform moulding technique using expanded graphite for proton exchange membrane fuel cell bipolar plates	利用預先成型的技術將石墨組織擴展開並添加酚進行改質動作，使之成為複合雙極板，解決傳統石墨板難加工的缺點。	操作溫度: 10MPa/150°C 阻抗 250 S cm ⁻¹ 抗彎強度 50MPa	組裝壓力： 0.07–0.28MPa.

表 1-9.電鍍方法優缺點比較表[19]

電鍍法	原理	量產性	成本	形狀限制	膜厚	外觀	EMI 遮蔽
溼式電鍍 無電電鍍 電氣電鍍	利用還原劑將離子還原析出 利用電解將金屬離子於陰極析出	○	△	○	○	○	○
乾式電鍍 蒸鍍 濺鍍 離子電鍍	於真空中將金屬蒸發或用離子擊出使金屬沉積於被鍍物上	○	△	△	△	○	△
其他 金屬熔射 金屬塗裝 金屬成型 金箔披覆	用氣體爆發能將熔融金屬吸附於物體上 將金屬粉混入塗料中再塗裝 將金屬粉混入膠粒中成型 用燙金方式將金箔貼於製品	× △ ○ △	△ ○ ○ △	△ △ ○ ×	○ △ △ ○	× △ △ ○	○ △ △ ×

(○:好 △:中等 ×:差)

表 1-10.各種表面處理法的比較

處理法	flexibility	處理深度	溫度	處理成本
化學溶液處理	大	深	室溫~200°C	中等
火災處理	只氧化	深	高溫	廉價
放射線處理	小	全體	室溫	高價
電暈處理	氧化	只表面	比室溫稍高	中等
電漿處理	大	只表面	室溫~100°C	廉價~中等

表 1-11.蒸鍍法與濺鍍法的比較

	蒸鍍法	濺鍍法
靶材的選擇	受限制(金屬靶材)	幾乎不受限
表面損害	低	易
均勻度	難	易
厚度控制	不易控制	易控制
附著性	不佳	佳
薄膜性質	不易控制	可利用調偏壓、壓力來控制

表 1-12.各式雙極板比較表[37]

項目	石墨板	金屬板	石墨複合板	塑膠金屬板
流道加工	難	中	易	易
成本	高	高	中	低
導電度	高	高	中	高
板型強度	脆	硬	適中	適中
重量	重	重	輕	輕



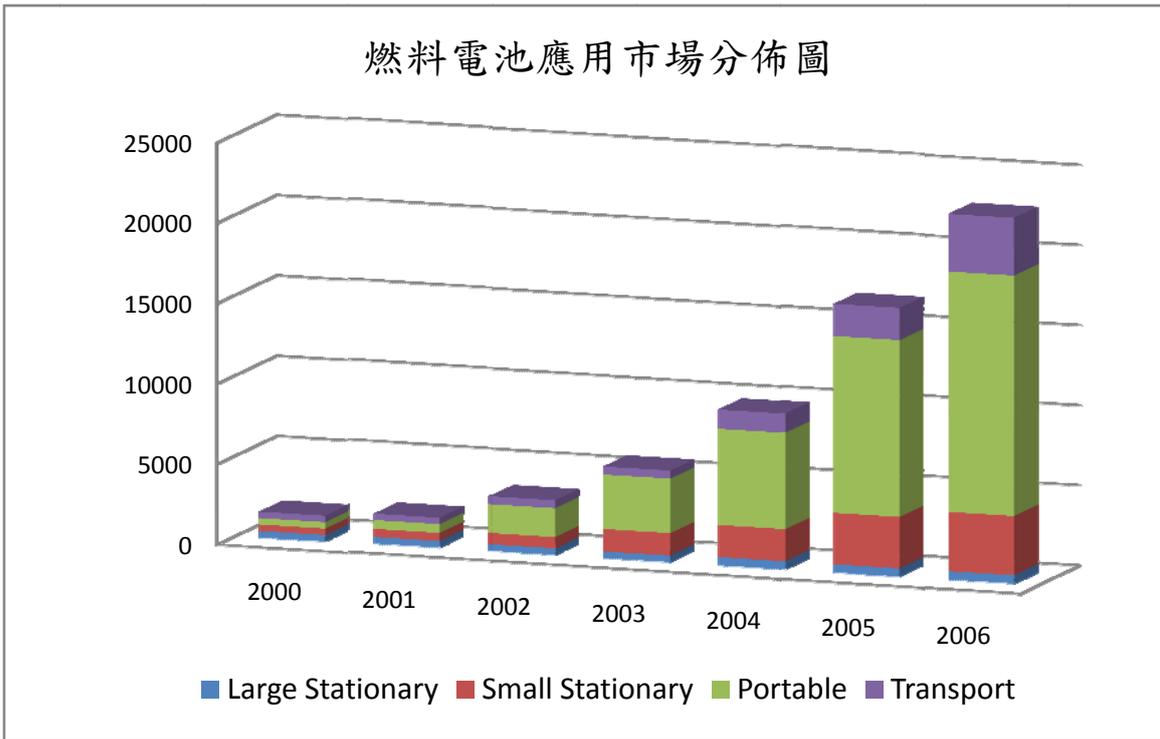


圖 1-1.燃料電池應用市場分佈圖

資料來源：Fuel Cell Today[5]

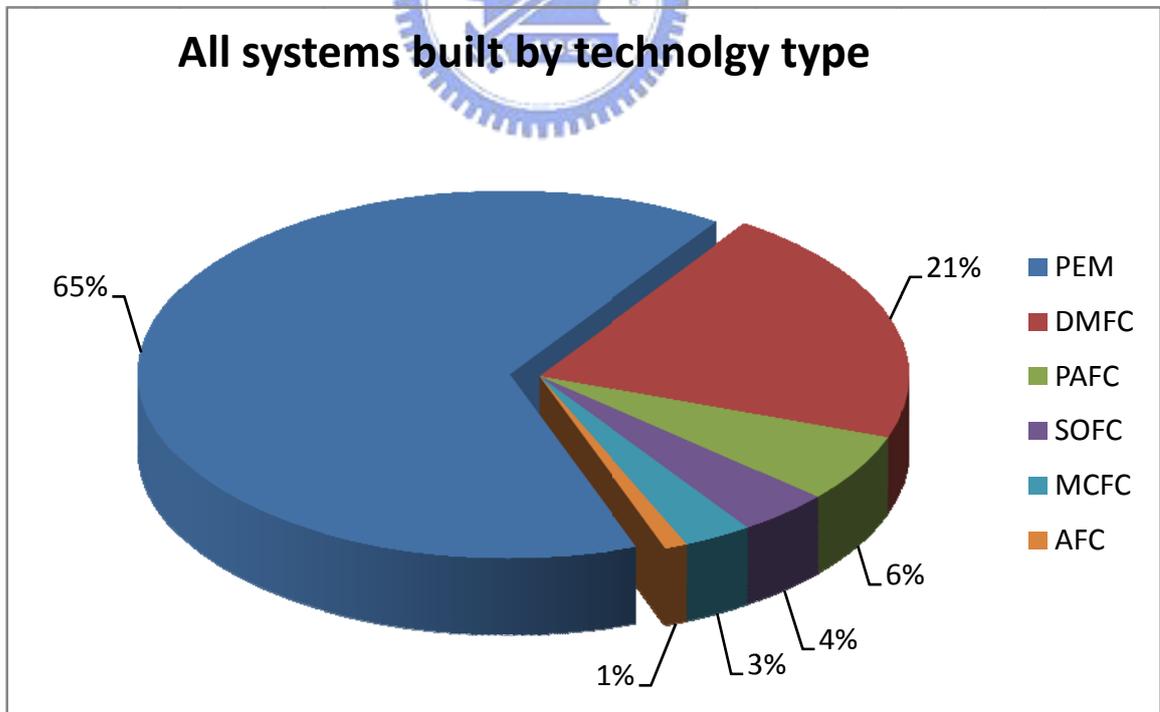


圖 1-2.預估未來燃料電池市場規模預測

資料來源：Fuel Cell Today[5]



圖 1-3.燃料電池組

資料來源:全華科技圖書 圖解燃料電池百科[7]

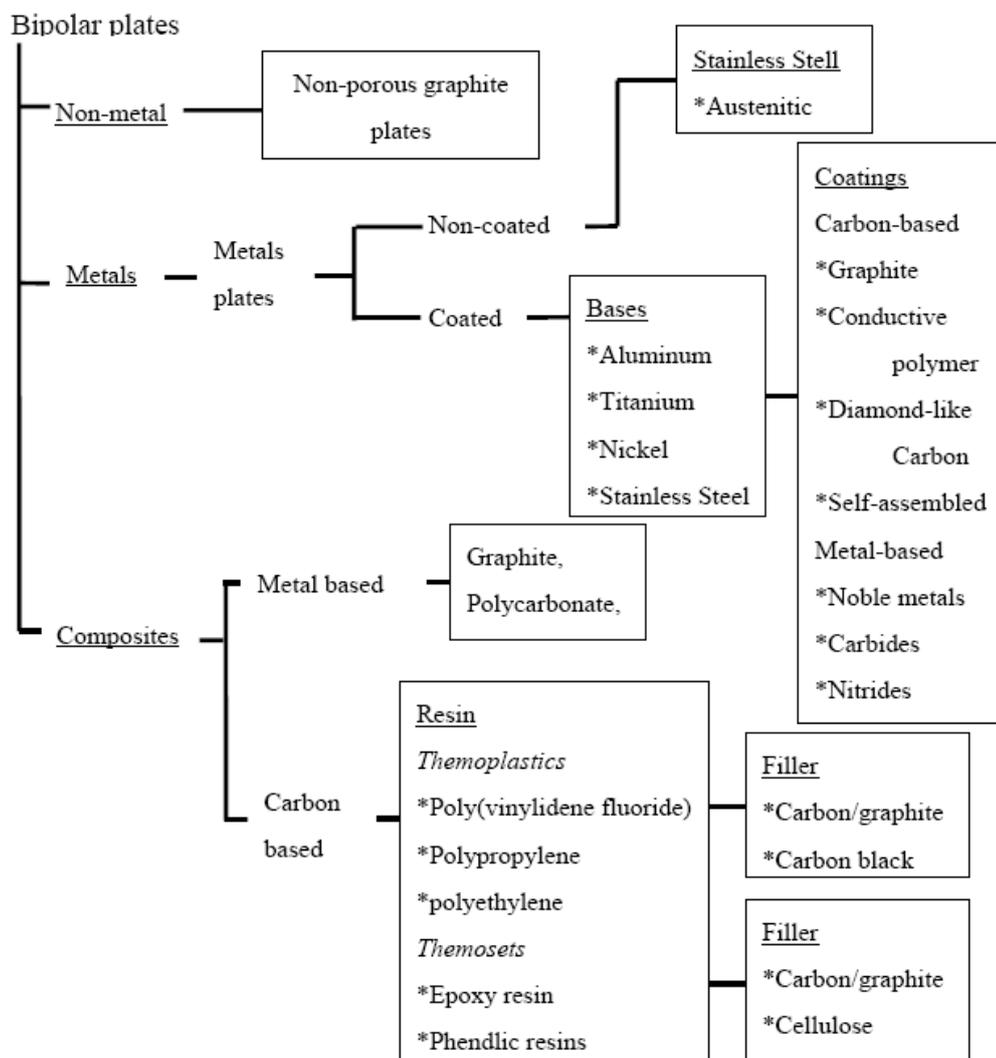
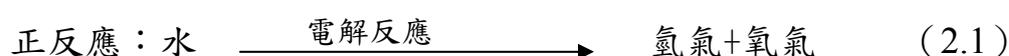


圖 1-4.PEMFC 雙極板材料分類[8]

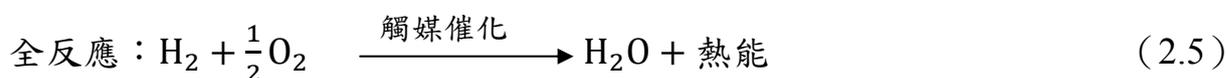
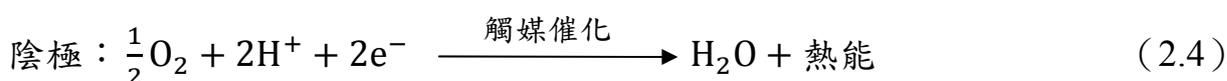
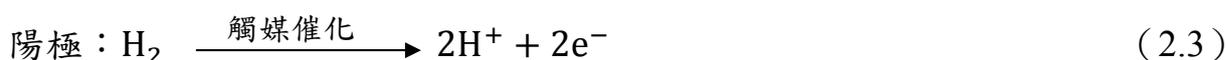
第二章、理論原理介紹

2.1 PEMFC 工作原理介紹

燃料電池是一種透過觸媒將化學能直接轉換成電能的發電裝置，在西元 1839 年，英國 William R. Grove 爵士在水的電解反應中發現：當水被通以直流電時會有氫氣（ H_2 ）與氧氣（ O_2 ）的產生；相反的，當氫氣與氧氣結合時便會有水分子形成並釋放出電流。其正逆反應式如下：



同前所述，燃料電池的原理是由水電解的逆反應而來，質子交換膜燃料電池工作原理如圖 2-1 所示，其基本元件是兩個電極夾著一層高分子薄膜之電解質，陰陽兩極的材料包含碳粉-白金粉末來達到最佳催化作用。其原理是以氫氣和氧氣為反應物，以白金等貴金屬為電極觸媒，在陽極（Anode）利用觸媒催化氫氣分子形成氫離子與電子，電子經由外迴路負載或作功回到陰極（Cathode），與穿越電解質過來的氫離子在陰極處與本身的氧氣再經觸媒催化反應產生水分子和熱能。其反應如方程式（2.3-2.5）所示：



質子交換膜燃料電池全反應之最終產物除了水和電之外，也會產生熱，為了保持燃料電池在低溫（ $<90^\circ C$ ）下操作，必須進行冷卻，在 PEMFC 的典型操作溫度下，陰極生成的水以液態水與水蒸氣型態同時存在，這些產物將經由空氣帶離燃料電池，圖 2-2 為 PEMFC 單電池結構示意圖。

燃料電池的輸出電壓等於陰極電位與陽極電位的差，在電池開路（無輸出電流）時，電池的電壓為開路電壓（Initial Opencircuit Voltage） E_n 。當

電池輸出電流對外做功時，由於兩電極存在活性極化(η_{act})、濃度極化(η_{conc})以及歐姆極化 (η_{ohm})，因此輸出電壓會由 E_n 下降至 E_{cell} ，這種電壓降低的現象稱為極化 (Polarization)。

決定燃料電池的輸出電壓時，必須從理想電壓減去所有極化所造成的過電位，因此其燃料電池的輸出電壓為式 2.6，圖 2-3 表示電池中的各種極化示意圖：

$$E_{\text{cell}} = E_n - \eta_{\text{act}} - \eta_{\text{conc}} - \eta_{\text{ohm}} \quad (2.6)$$



2.2 電漿表面處理介紹

2.2.1 電漿原理介紹

在 1920 年時 Irving Langmuir 做氣體放電實驗時，發現電子管中的電漿震盪與在一搖動的碗中之膠質顫動情形類似，因此借用這種細胞膠質最原始的名字「原生質」(Prote Plasma)的一部份作為他所觀察的東西之標記，此即 Plasma 名稱的由來。

在真空低壓系統中，對氣體施加電場，氣體中的少量自由電子(來自 γ 射線所激發)在長距離中被加速，獲得速度能 10~20 eV 之能量[41]，可能與氣體原子、分子發生彈性或非彈性碰撞。當發生彈性碰撞時，因電子質量遠小於氣體分子，因此電子幾乎不損失任何能量，即氣體分子沒獲得能量。以電子與氫氣進行彈性碰撞為例，轉移能量與電子能量的比例約為 1/4000。

若要將氣體激發成電漿態必須靠非彈性碰撞。當電子與靜止的氣體分子發生非彈性碰撞時，電子能量可完全轉移至氣體分子而發生激發或離子化作用。當被激發的氣體分子弛緩(Relaxation)時，會釋放能量而放光，即所謂輝光放電(Glow Discharge)。若此能量大於束縛能時，將使氣體分子游離。碰撞後，慢下來的電子與被撞出的電子再次受電場加速進行下次碰撞，因此可使氣體急速成為高速電離狀態，如此才能保持一個非平衡態的電漿態。此種無需熱能，僅利用放電產生電漿，因此稱為低溫電漿(Low Temperature Plasma)或非平衡電漿(Nonequilibrium Plasma)。

2.2.2 氧氣電漿 (O₂ plasma) 表面處理介紹

電漿表面處理於高分子材料的應用範圍可包含印刷電路板的淨化、高分子材料等接著性的改善、材料表面的親疏水性處理等，主要作用與效果可以為對高分子材料進行表面改性，改善其吸濕性、吸水性、疏水性等。電漿處理中使用不同氣體時，對材料表面也會有各種不同的影響，其中使用 O₂ plasma 表面處理可以使材料表面受到溫和腐蝕效果而不造成熱損傷現象，其 O₂ plasma 與聚合物反應機制為在表面產生多種的氧官能基，例如：C-O、C=O、CO₃、C-O-O、O-C=O 等等，圖 2-4 為利用 O₂ plasma 高分子表

面活化示意圖。

關於 O₂ plasma，早在 1965 年 Hansen 等人來處理高分子材料，他們發現氧氣會分解成氧原子自由基，氧原子自由基會與高分子表面反應，造成材料表面氧化並改變其結構。根據 Hansen 等人研究, oxygen species 混合物在低壓放電過程產生,其過程如下:



對於碳氫化合物的高分子氧化是由氧原子、氧離子及激發氧分子所造成，如下所示：



O₂ plasma 可快速地使高分子形成自由基，然後可快速地與氧自由基或氧分子反應，可迅速氧化材料表面。其反應中，通常有兩種過程同時進行，包含氧原子對表面碳原子進行蝕刻進而產生揮發性產物以及活化粒子與表面原子作用，產生氧官能基，O₂ plasma 表面處理的優點包含[38、41]：

1. 只處理表面，不影響整體材料的特性。
2. 溫度低不會毀損材料本身。
3. 乾式處理，無化學殘留。
4. 環保。

2.3 濺鍍介紹

2.3.1 濺鍍原理介紹

濺鍍的發展史可追溯到 1852 年 Grove 的實驗，Grove 發現氣體放電所產生的高能量離子衝撞會使直流放電管的陰極物質蒸發，在放電管內壁形成陰極物質的覆膜。而因濺鍍常見於放電管陰極附近，有時亦稱為陰極濺鍍(cathodic sputtering)。

由於濺鍍會使氣體放電管的陰極或柵極破損，曾被視為不良的現象。但目前的濺鍍技術則被廣用於表面清洗、微細加工、薄膜形成、表面分析等半導體製造，也是合成新素材等不可或缺的技术。

對於薄膜形成中的「濺鍍」(sputtering)，則是使用電漿對一塊「靶材」(target)進行「離子轟擊」(ionbombardment)，利用離子轟擊的動量轉移(momentum transfer)，將靶材表面的原子撞擊出來。這些原子以氣體分子的形式發射出來，並且到達所要沉積的基板上，再經過「附著」、「吸附」(adsorption)、「表面遷徙」(surface migration)、「成核」(nucleation)等過程之後，在基板上成長形成薄膜的一種製程。

濺鍍法在進行沈積之前，為了防止其他雜質的影響，通常都先以高真空度幫浦，將反應室內的壓力降到 10^{-6} torr 以下。接著再通入原子質量合宜的鈍氣，在壓力約 1~10m torr 的環境中，進行金屬的濺鍍。

濺鍍技術中由於原子具有高動能，因此具有較低之薄膜晶化溫度，所須之鍍膜基板溫度較低。同時由於撞擊作用，所得薄膜之微觀組織相當均勻緻密，在適當濺鍍條件下能夠形成強優選結構。

2.3.2 射頻磁控濺鍍原理

射頻濺鍍是藉由在高頻(13.56MHz)電場交替作用下，使得電子與離子的移動率不同，而瞬間在靶材表面形成一個負壓。這種射頻濺鍍所形成的負直流偏壓，使陽離子加速朝向陰極移動而撞擊靶材，同時將能量傳給靶材原子，而本身的電荷則與靶材表面電子中和掉，最後將靶材粒子釋出鍍在基材上。整個濺鍍過程可分為三個階段，第一階段是靶材原子初期的流動，第二階段是靶材和基材間原子的熱化和混合，最後第三階段則是在基

材上膜的成長。射頻濺鍍系統如圖 2-5 所示，射頻濺鍍系統會在靶電極上串聯一匹配網路(Matching Network)，利用串聯調諧可變電容(C-Tune)，並聯匹配可變電容(C-Load)抵消感抗，讓負荷的阻抗只剩下電阻值，以將反射波功率降到最低。

由於射頻方式所激發的電漿，一般情況下是散開的，為提高電漿之濺鍍效率，在靶材裝置一強力磁鐵(~200 高斯)以束縛電漿不致分散，這也是磁控濺鍍名稱的緣由。如圖 2-6 所示，其中灰白箭頭所指為磁控濺鍍之磁場，黑箭頭所指為電場方向及電子運動方向。磁力線由靶面的外沿穿出靶面，然後由靶面的中心區域穿入，橫貫環狀磁場區。由靶面發出的二次電子，一離開靶面就同時受到電場和磁場的作用，首先在陰極暗區受到電場加速，飛向負輝區，進入負輝區的電子具有一定速度，並且是垂直於磁力線運動，此情況下，磁場對電子產生作用力(即勞倫茲力)，迫使電子繞磁力線旋轉，當電子旋轉半圈之後，重新進入陰極暗區，並受到電場減速。當電子接近靶面時，速度即可降到零。之後電子又再在電場的推動下再次飛離靶面，開始一個新的運動週期，電子就這樣週而復始，跳躍地朝 E (電場) \times B (磁場) 所指的方向漂移，電子的運動軌跡近似於一條擺線。二次電子在環狀磁場的控制下，被迫沿著環狀磁場區轉圈，同時尋求與氣體原子碰撞的機會，當其發生多次電離碰撞之後，能量消耗殆盡時，這才脫離跑道，被陽極、器壁或基材收集。磁控濺射時，每個電子的能量幾乎全部用於電離，這對提高等離子體密度大為有利，因此磁控濺射在不利於氣體電離的條件下，仍然可以獲得很高的靶面電流密度。總之，對電子施行磁控後，放電氣體的阻抗大幅下降，於是可以在高真空和低電壓的情況下，獲得高電流密度。高真空下可以減少濺射原子與氣體原子的相互碰撞，因而有更多的濺射原子順利到達基材，這有利於提高鍍膜速率，且由於基材與電漿間的距離較大，使基材較遠離電漿可在低的工作溫度下進行濺鍍。磁控濺鍍雖會增加濺鍍速率，相對地，亦會加速靶材的損耗，因磁控濺鍍靶面的環狀磁場區會出現溝槽，一旦溝槽穿透靶材，整塊靶材就全部報廢，所以靶材的利用率不高，一般只達到 40%。

2.3.3 濺鍍薄膜成核與成長

自靶濺射出之原子，落在基板表面形成薄膜的過程如圖 2-7 所示，可分為下列步驟：

1. 吸附與脫附：

靶材濺射原子，物理性吸附於基板上，部分則被反射。

2. 擴散或再蒸發：

被吸附原子在表面上並非處於靜止狀態，而是利用剩餘能量在基板上移動，並與表面上其他原子二次衝撞而形成原子團(Cluster)，或在表面停留一段時間後再度蒸發。

3. 團簇與孕核：

在靶材濺擊的動作持續下，基板表面的吸附原子以單原子再釋出，或不斷增加使原子團尺寸逐漸增加。

4. 成核：

當原子團尺寸達臨界成核大小克服成核能障時，原子團便可穩定成長。

5. 成長：

晶核可平行或垂直基板表面成長，前者是藉由吸附於基板表面的粒子經由擴散達成，後者則是靠入射粒子直接沈積於晶核上完成。最後藉由鄰近之團簇聚合而形成連續膜。

通常薄膜成長可分為三類典型之成長樣式，以下分別說明：

1. Volmer - Weber 樣式(三維島狀結構)：

當沈積於基板上之原子間吸附能大於原子在基板上之吸附能時，晶核便以島狀結構成長，直到各島狀晶核相接形成連續薄膜，如圖 2-8。薄膜與基板不形成化合物的情況下，如金屬沈積於絕緣體基板上，即屬此種成長樣式。

2. Frank - Vander Merwe 樣式(二維層狀結構)：

當原子的基板吸附能比薄膜表面的吸附能大時，入射基板表面的原子，在表面上擴散並與其他原子衝撞形成二維空間方向的成長，如圖 2-9。同質磊晶(Homoepitaxy)(基板與薄膜為相同材料)形成半導體薄膜即為一例。

3. Stranski - Krastanov 樣式(混合成長結構)：

先以層狀結構成長，在形成一單層或數層原子的膜之後，接著以島狀結構成長，目前這種成長模式的細節仍未完全被了解，但一般認為最先形成之二維層承受來自晶格常數不匹配所產生的應變，當超過某一臨界膜厚，因應變完全消弛而引發島狀結構成長，如圖 2-10。如矽基板上鍍薄膜及銀薄膜的成長[42、43、44]。

2.4 田口實驗法介紹

1947 年時，田口玄一(Taguchi Genichi)博士於日本通訊實驗室工作時，發現傳統實驗設計方法在實務上並不適用，因此發展其所謂的”品質工程”基本原理。田口博士所發展的是一套透過實驗進行系統參數最佳化設計方法，其具有實際的應用性，而非以困難的統計為依歸，其所發展的方法是一種改善品質的工程方法，在日本稱之為品質工程(Quality Engineering)，亦即為一種穩健設計的實驗方法。一般而言，品管活動可分成線上(On-Line)品管與線外(Off-Line)品管二大類，前者發生於生產過程的階段，而後者則為在產品發展與設計階段，田口對於線上與線外之品管都有獨特的看法。

田口方法係一種工程方法，使得高品質與低成本的产品快速的生產出來，就操作成本而言，目的是要降低產品對環境的影響，就製造成本而言，目的是要使用低等級原料與便宜的設備而能維持一定的產品品質水準，就研發成本而言，田口方法是欲縮短開發時間及減少資源使用。在使用田口方法可處理產品與製程工程師所關心的兩大問題：

1. 如何有效降低產品機能在消費者使用環境的變異？
2. 如何保證在實驗室的最佳條件，在生產與使用者環境中依然為最佳狀態。

田口方法即是要降低變異原因的影響，而不是去除變異的原因，來改善品質，田口方法是將各種變異極小化，使得產品對變異的來源變得不敏感。

2.4.1 田口實驗法原理介紹

田口利用二次品質損失函數(Quality Loss Function)來表示一產品性能偏離目標值的程度，其品質損失可描述為：

$$L(y) = k(y - m)^2 \quad (2.9)$$

其中 y 表示產品的品質特性， m 為目標值，而 k 是品質損失係數(Quality Loss Coefficient)，式子(2.9)可以繪成圖2-11，當產品符合目標值時，損失為零，當 y 越偏離 m 時，則損失為大。

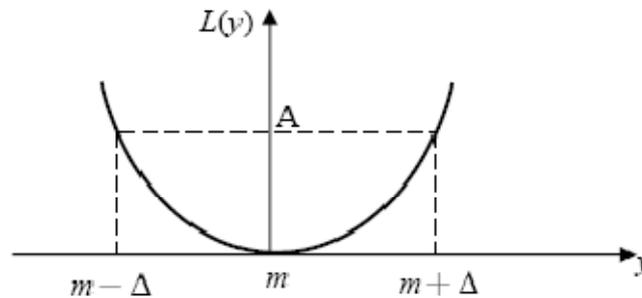


圖 2-11.品質損失函數(二次損失函數)

其中 y 表示所欲探討的品質特性或回應值(Response)，影響 y 的參數可分成信號因子(M)，控制因子(Z)和雜音因子(X)三類，茲將此三類參數分述如下：

1. 信號因子(Signal Factor)

信號因子由設計工程師依據所開發的產品知識來選擇，以表達所想要的回應值，當目標值改變時，我們可調整信號因子，使 y 的平均值與目標值一致。

2. 控制因子(Control Factor)

所謂控制因子係其水準可由設計人員掌握且決定，事實上設計人員必須決定控制因子的水準，使 y 的損失減至最小。

3. 雜音因子(Noise Factor)

當設計人員所無法控制的參數稱為雜音因子，雜音因子的水準會隨著環境而變化，因此無法確認某特定情況下的雜音因子值，通常我們僅掌握雜音因子的一些特性，如平均值與變異數。

關於品質工程主要討論的範疇為線外品管活動，即如何降低雜音因子對於產品品質特性的干擾影響，田口進一步將線外品質管制分成系統設計、參數設計、允差設計等三種階段分述：

1. 系統設計(System Design)

又稱為概念設計(Concept Design)此階段主要是檢視各種可能達成想要的機能與系統和技術，然後選擇一個最適當的值。

2. 參數設計(Parameter Design)

決定系統設計參數的水準，在這階段中主要是要最佳化系統設計，利用實驗以確定控制因子水準的組合，使系統對雜音因子的靈敏度降至最低，進而提升系統的穩健性。

3. 允差設計(Tolerance Design)

利用成本與品質的平衡方法來考慮允差設計，本階段主要為調整公差範圍以最佳化設計參數，當產品品質未能滿足客戶的要求，則需增加生產成本以降低產品變異，減少品質損失。

參數設計是田口所提倡的品管方法中，具有最大貢獻者，大致可分成下列幾個步驟來進行：

1. 了解問題
2. 選擇因子與水準
3. 選擇適用的直交表
4. 準備及執行實驗，並收集相關數據。
5. 根據品質特性計算直交表中每一次的實驗 SN 比。
6. 完成並解釋各因子對 SN 比的效果圖。
7. 決定控制因子的最佳水準組合。
8. 執行確認實驗，如果確認實驗結果與預估的結果不符時，即表示實驗過程失敗，必須重新規劃實驗。
9. 結論與建議，當確認實驗成功時，將其控制因子的最佳水準納入系統中加以執行。



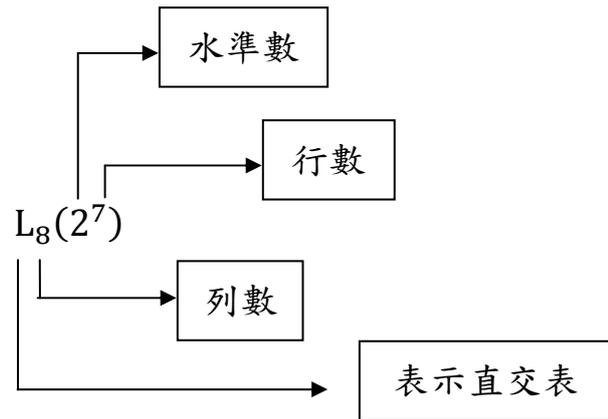


圖2-12.直交表符號之定義

一般而言，實驗配置由兩部分所組成，一為內側直交表 (Inner Orthogonal Array)，另一為外側直交表 (Outer Orthogonal Array)。內側直交表的”行”代表控制因子，其每一”列”表示為控制因子組合水準，外側直交表的”行”代表雜音因子，其每一”列”表示為雜音因子組合水準。內外直交表即構成一完整的參數實驗設計[39]。

2.4.2 損失函數與信號雜訊比(S/N)關係

信號雜訊 (Signal-to-Noise ; Ratio S/N 比)，田口博士所提出之信號雜訊比主要目的是在於平均值 (Y_{avg}) 與變異數 (δ^2)，依品質特性種類使用不同的信號雜訊比，在通訊上 S/N 比則定義為：

$$S/N = \log(\text{信號強度}/\text{雜音強度})\text{db} \quad (2.10)$$

田口博士借用此定義創造成 ”參數設計”中使用的 S/N 比，基本上由損失函數可看出若調整品質特性之平均值至目標值上，可使損失減少且平均值之調整甚為容易，故平均值可視為”有用的訊號”。品質特性變更增加將使損失增大，故變異可視為 ”有害的訊號” 由 S/N 比定義可得：

$$S/N = \log(\text{有用的訊號}/\text{有害的訊號})\text{db} \quad (2.11)$$

以下則為各類型品質特性之 S/N 比。在製程或品質特性值越大越好時，稱為望大特性如計算公式(2.12)所示。在非負數值且其值越小越好的，製程或品質特性值稱為望小特性，其理想值為”0”如計算公式(2.13)所示。若理想值為 0，卻仍有負數的特性則不稱為望小特性，以 0 為目標的望目特性，

如計算公式(2.14)所示。

(1) 望大特性 (Larger the better)

$$S/N = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2}}{n} \quad (2.12)$$

(2) 望小特性 (Smaller the better)

$$S/N = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n y_i^2}{n} = -10 \log[\bar{y}^2 + S^2] \quad (2.13)$$

(3) 望目特性 (Normal the better)

$$S/N = -10 \log \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - m)^2}{n} = -10 \log[(\bar{y} - m)^2 + S^2] \quad (2.14)$$

2.5 接觸角理論介紹

液體與固體表面接觸時，先將原其所吸附之氣體趕走後，始能吸附液體與表面，此現象為濕潤(wetting)，濕潤性或者親疏水性材質，通常以接觸角大小來作判定，接觸角的定義是指一定量之液滴邊緣所畫出之一條切線，此切線與固體基材表面所夾的角度 θ ，如圖 2-13 所示，也就是所謂的接觸角，接觸角大小與表面的親疏水性有關，靜態接觸角受到表面性質影響甚巨，如表面粗糙度，表面質異性，表面異類分子排斥與吸引或表面破裂形狀等物理化學相互作用。

在固-液-氣相界面達平衡時，可根據楊氏方程式 (Young's equation)，我們可以得到之接觸角方程式：

$$\gamma_{LG} \cos \theta = \gamma_{SG} - \gamma_{SL} \quad (2.15)$$

γ_{LG} : 液 - 氣表面張力

γ_{SG} : 固 - 氣表面張力

γ_{SL} : 固 - 液表面張力

θ : 接觸角

如圖 2-14 可以了解，當接觸角 θ 大於 90 度，此種情況液體沾濕固體的能力較弱，稱為沾濕力弱(Weak Wetting Ability)。當接觸角 θ 小於 90 度，此種情形液體沾濕固體之能力較佳，稱之為沾濕力強(Good Wetting Ability) [37]。

2.6 電阻理論介紹

金屬或一導體材料在導電時，是利用電子在內部移動而產生電流，但是電子移動過程中會遇到阻力，此即為電阻。由歐姆定律可詳細說明三種電量（電壓、電流與電阻）中之定義：

- (1) 電壓，用 E 代表，單位是伏特 (Volts)。
- (2) 電流，用 I 代表，單位是安培 (Amperes)。
- (3) 電阻，用 R 代表，單位是歐姆 Ω (Ohms)。
- (4) 電壓 (E) = 電流 (I) x 電阻 (R)。

四點探針是最常用來量測電阻的工具，只要在其中兩個探針間加上固定之電流，並同時量測另外兩個探針間之電壓差值，就可以計算出薄片電阻，圖 2-15 為四點探針工作示意圖。

2.7 腐蝕電化學介紹

至今已開發出的數種燃料電池，電解質多為酸（含有氫離子）或鹼（含有氫氧根離子），故雙極板材料必須在其工作溫度與電位的範圍內，同時具有對在氧化介質（如氧氣）和還原介質（如氫氣）兩種條件下的抗腐蝕能力。

腐蝕為一種電化學反應，故可利用活性極化原理來量測腐蝕電流，測試時以金屬樣品為工作電極（陽極），陰極電流藉由電極的控制提供定電流，電位的量測則相對於參考電極。當通電時，每一陰極電流可測得一電位，以電位相對於電流的對數繪圖。當電流很低時，電位相對於電流所繪

製線為曲線；當電流大到一定程度時，兩者關係呈半對數直線，此直線的延伸與腐蝕電位平行線交點即為腐蝕電流。

恆電位法(potentiostatic)或動電位(potentiodynamic)極化法是目前最常被使用的電化學分析技術。圖 2-16 為它的工作原理示意圖，其中包括恆電位儀(potentiostat)、工作電極(working electrode, WE)、參考電極(reference electrode, REF)、輔助電極(counter electrode, AUX)。

工作電極為欲測量的試片，參考電極的功用是量測試片在目前環境下的電位，種類有飽和甘汞電極(calomel electrode)、銀/氯化銀電極(Silver Silver Chloride)、銅/硫酸銅(Copper-Copper Sulfate)、標準氫電極(Standard hydrogen electrode)等，而輔助電極功用為與試片形成迴路供電流導通，通常是鈍態的材料，如白金或石墨。整個實驗的過程中，輸出的電流、電壓大小，由恆電位儀(potentiostat)來控制。圖 2-17 為一般實驗所用之五口瓶示意圖。

由恆電位法或動電位極化法紀錄實驗過程中，電位值或電流值之變化情形，可得一典型的極化曲線，如圖 2-18，圖中曲線可分為陰極極化曲線(cathodic polarization)與陽極極化曲線(Anodic polarization)，陰極極化曲線代表整個實驗過程中，氫氣的還原： $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ ，而陽極極化曲線為金屬的氧化(試片) $\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + \text{ne}^-$ 。

陰極極化曲線與陽極極化曲線的交點為金屬的腐蝕電位(E_{corr})，即為金屬開始發生腐蝕的電位；腐蝕電流的求得有兩種方法：塔弗外插法(Tafel extrapolation)和線性極化法(Linear polarization) 又稱為極化電阻法(polarization resistance)，塔弗外插法在腐蝕電位 $\pm 50\text{mv}$ 區域附近，可得一線性區域，稱為塔弗直線區(Tafel region)，陰極與陽極極化曲線的塔弗直線區切線(β_a 、 β_c)外插交於橫軸，即為腐蝕電流(I_{corr})，可代表腐蝕速率。然而，大部分的情況並不是如此單純，在腐蝕電位 $\pm 50\text{mv}$ 的極化曲線區域，可能不是線性關係，所以可以使用第二種方法—線性極化法，在低電流時，電壓與電流的對數有塔弗公式的線性關係，而在電流更低時，大約在腐蝕電位 $\pm 10\text{mv}$ 的範圍內，外加電壓與電流密度也會呈線性關係，如圖 2-19，可由公式 2.16 來表示，由此可求得腐蝕電流(I_{corr}) [35]。

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta I} = \frac{\beta_a * \beta_c}{2.3I_{corr}(\beta_a + \beta_c)} \quad (2.16)$$

R_p ：極化電阻

β_a ：陽極曲線塔弗斜率

β_c ：陰極曲線塔弗斜率

2.8 原子力顯微鏡介紹

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope:AFM)是由 STM 發明人之一 Binnig、美國史丹福大學教授 Quate、及 IBM 的 Gerber 率先發展的，主要動機是希望有類似 STM 的空間解析能力，但不必受限於可導電的材料。AFM 的原理是利用針尖原子與樣品表面原子間的微弱作用力來作為回饋，以維持針尖能在樣品上方以固定高度掃描，從而得知樣品表面的高低起伏。其基本架構與 STM 相似，但探針結構不同，必須能夠量測到原子間的微弱作用力才行。

原子力顯微鏡(AFM)的微小探針通常是黏附在懸臂式的彈簧片上，當探針尖端與樣品表面接近時，因力場而產生作用力，造成懸臂簧片的微小偏折，此簧片的彈性變形量，可以利用光學偵測法來感測。針尖原子與樣品表面原子的作用力(凡得瓦力)便會使探針在垂直方向移動，而此微調距離，若以二維函數儲存起來便是樣品的表面圖形(surface topography)。圖 2-20 為原子力顯微鏡的硬體架構，主要部份為 Force sensing part、Position sensing part、Feedback system 三部分， AFM 三大架構說明如表 2-2 所示。

由於撓性微懸臂先端的探針與試片表面微小作用力的接觸，控制微懸臂的受力值，對探針與試片間的距離掃描控制，以分析試片表面形狀，獲得原子級圖像的 SPM 表面形狀。另外可區分為接觸式 (DC mode)與非接觸式(AC mode)二種類型的 AFM。使用測定材料可為導電性材質或絕緣體，亦可測材料表面物性之應用。

2.9 掃描式電子顯微鏡介紹

在 1932 年，第一部穿透式電子顯微鏡發展成功之後，德國 Max Knoll 即於 1935 年提出有關掃描式電子顯微鏡 (SEM: Scanning Electron Microscope) 的理論及構想。而在穿透式電子顯微鏡成為商品化之同時，M.von Ardenne (1938) 和 V.K.Zworykin (1942) 也分別理成了掃描電子顯微鏡的雛型，但限於當時工業技術水準，而未能有良好的成果，其後，歷經 D. McMullan (1953), K.C.A.Smith (1955), 以及 C.W.Oatly (1965) 等專家之研究，改進和大力推展，始於 1965 年末才使掃描式電子顯微鏡成為商品問世。

掃描電鏡的工作原理。在高電壓作用下，從電子槍射出來的電子束經聚光鏡和物鏡聚焦成很細的高能電子束，在掃描線圖的作用下，在試片的表面上作用掃描，電子束與試片表層物質相互作用，產生背散電子、二次電子等各種信息，探測器將這些信息接收，經放大器放大，送到陰極射線管(顯像管)的極，調製顯像管的亮度。

掃描電鏡的放大倍數，等於電子束在顯像上的掃描寬度與在試樣上的掃描寬度的比值。設顯像管的屏為正方形，邊長為電子束在試樣上的掃描面積也為正方形。因為顯像屏的尺寸是固定的，要改變放大倍數，必須改變試樣上的掃描面積，例如需要增大放大倍數，必須使試樣上的掃描面積減小，這是通過改變掃描線圈的電流來實現的。

掃描電鏡的一個很大優點是，景深大，便於研究粗糙的試樣表面，或斷口的外貌，景深是指試樣上平行電子束光軸方向的長度，在這個長度範圍內，試樣上各點的圖像均可聚焦清楚。景深取決於電子束的發散度，發散度越大，景深越小。所以，當探針尺寸固定時，放大倍數與電子束的發射角越小，景深越大。有時為了觀察某個形貌特徵，需要一定的放大倍數和探針尺寸，此時孔徑角是唯一可調的參數，為了增加景深，就要減少孔徑角。從提高分辨率看，孔徑角越小越好，即選用鏡可能小的光柵孔徑和大的工作距離。但是，這樣做的結果導致電子束過細，電流變小，降低照射強度，激發出的信號很弱，使圖像變暗，亮度降低，反而會使分辨率下降。所以，在實際的工作中要根據研究目的，適切地選擇各種參數，以獲得最佳的圖像。

掃描式電子顯微鏡對於研究物品表面結構是最有效的工具。不但可以用以檢查金屬或非金屬的斷口，磨損面，塗覆面，粉末，複合材料，切削

表面，拋光以及蝕刻表面等等，並可以物體表面迅速作定性與定量上的分析。同時，亦廣泛的應用於生物學及醫學上的應用[40]。

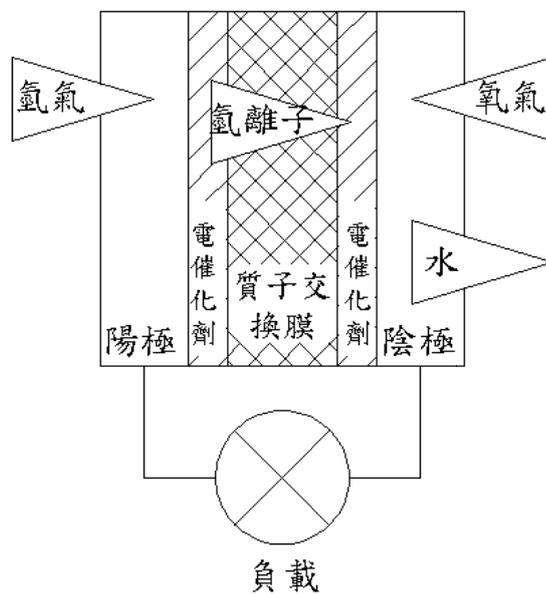


圖 2-1. 燃料電池工作原理示意圖[32]

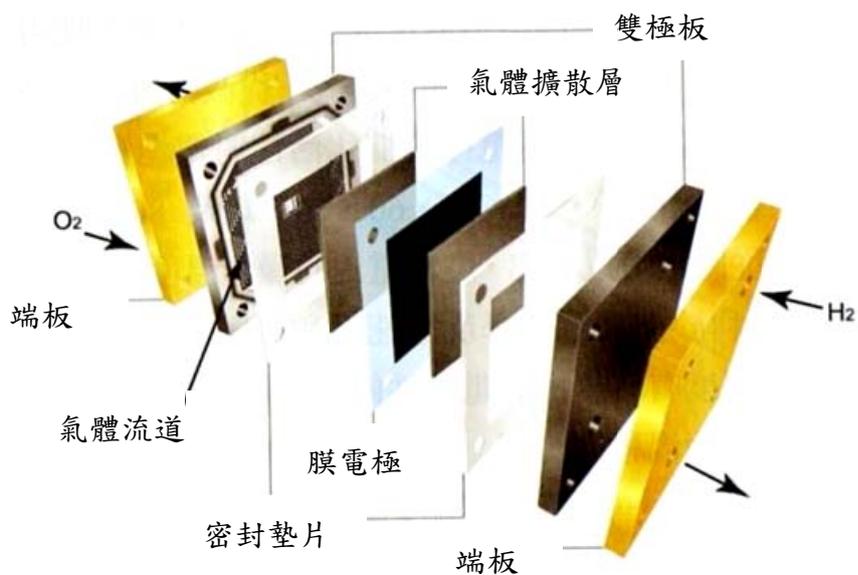


圖 2-2. PEMFC 單電池結構[1]

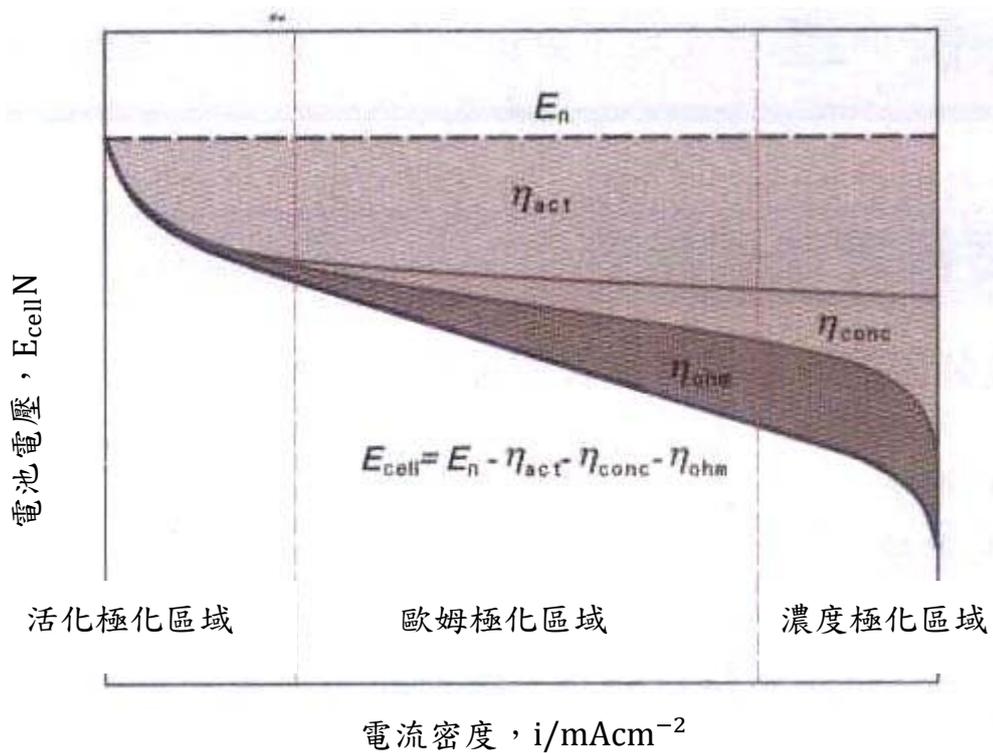


圖 2-3.電池的極化示意圖[1]

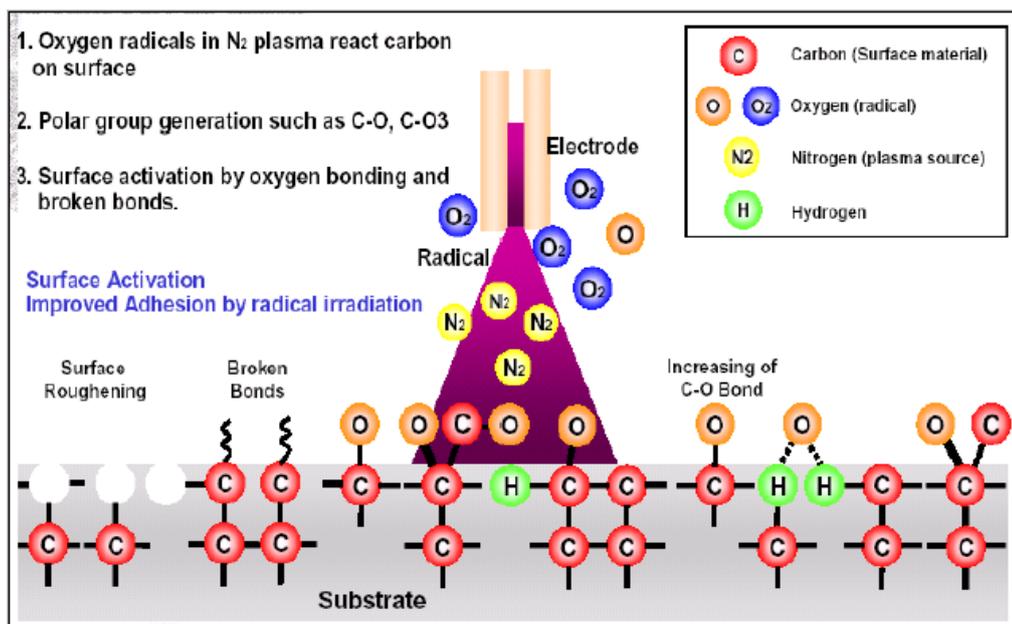


圖 2-4.表面活化示意圖

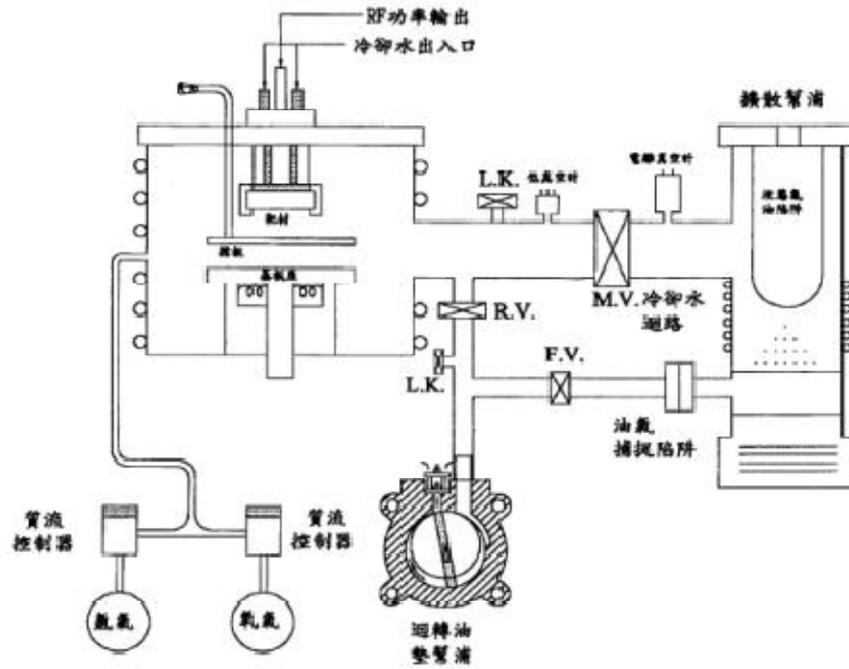


圖 2-5. 射頻濺鍍系統示意圖

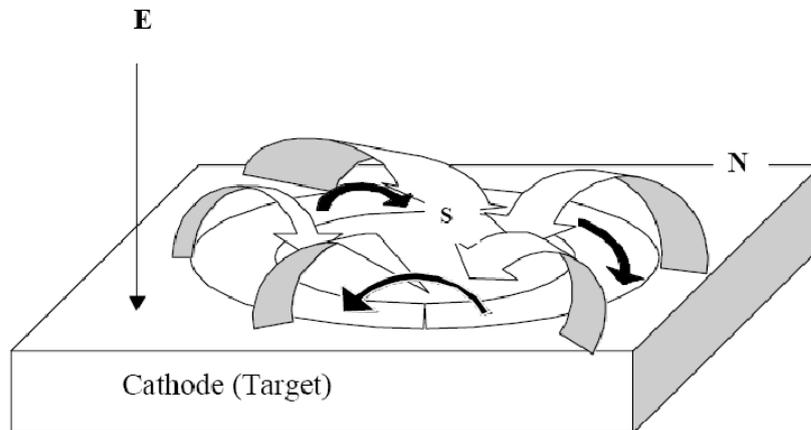


圖 2-6. 磁控濺鍍之示意圖

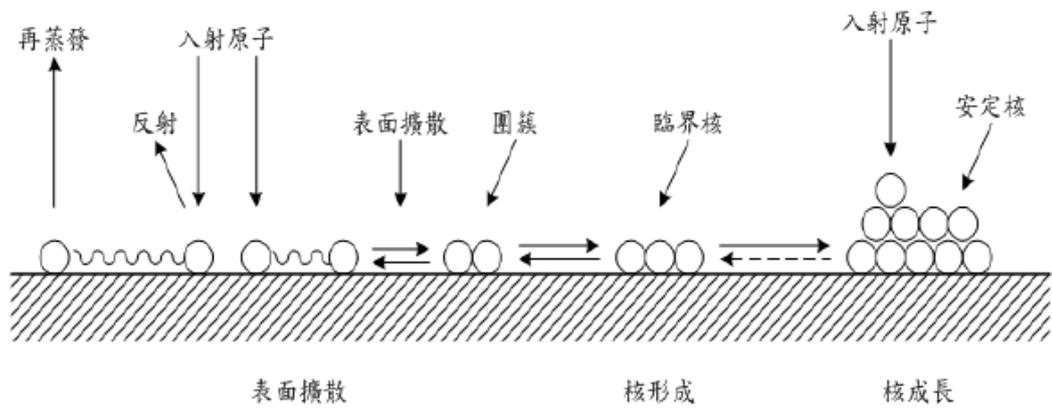


圖 2-7.基板表面上薄膜之成核與成長示意圖

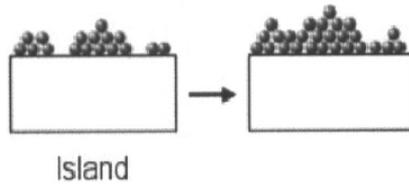


圖2-8.Volmer-Weber結構示意圖

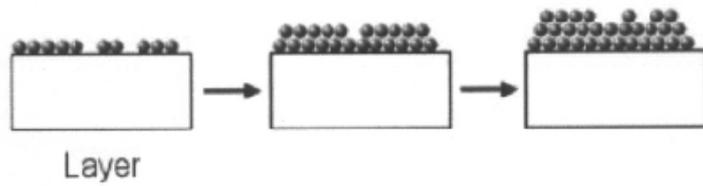


圖 2-9.Frank-Vander Merwe 結構示意圖

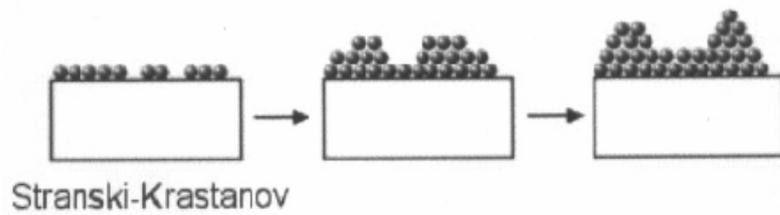


圖2-10. Sranski-Krastanov結構示意圖

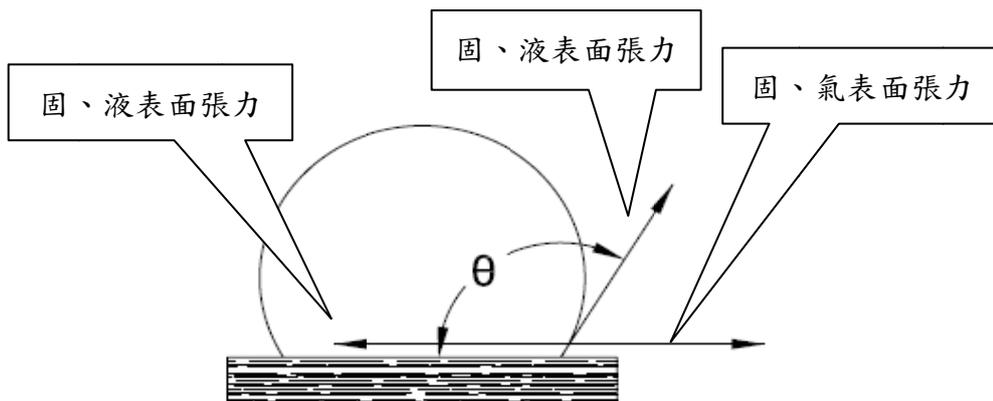


圖 2-13.接觸角定義

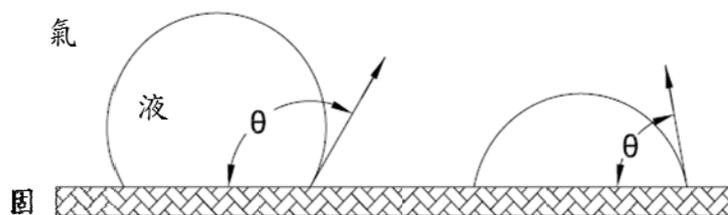


圖 2-14.液滴在基板上不同的接觸角大小

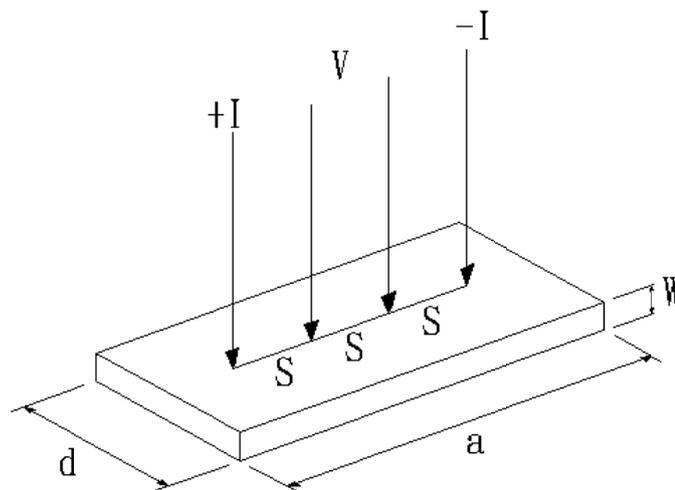


圖 2-15.四點探針工作示意圖

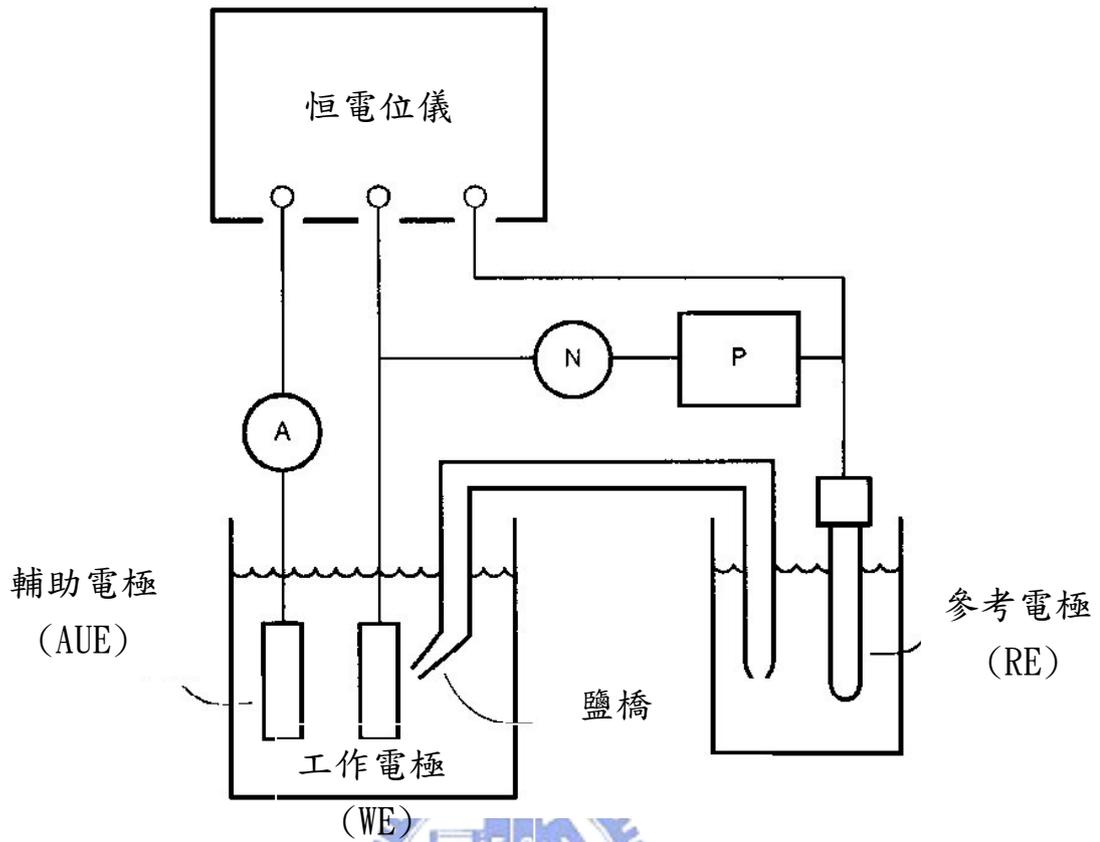


圖 2-16. 電化學分析技術的工作原理示意圖

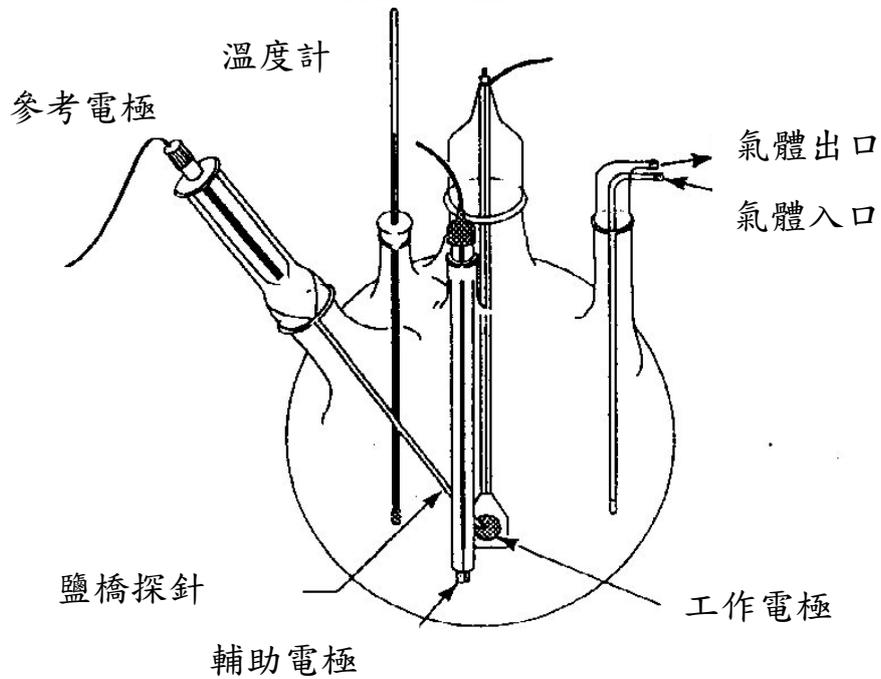


圖 2-17. 腐蝕電化學實驗常用之五口瓶示意圖

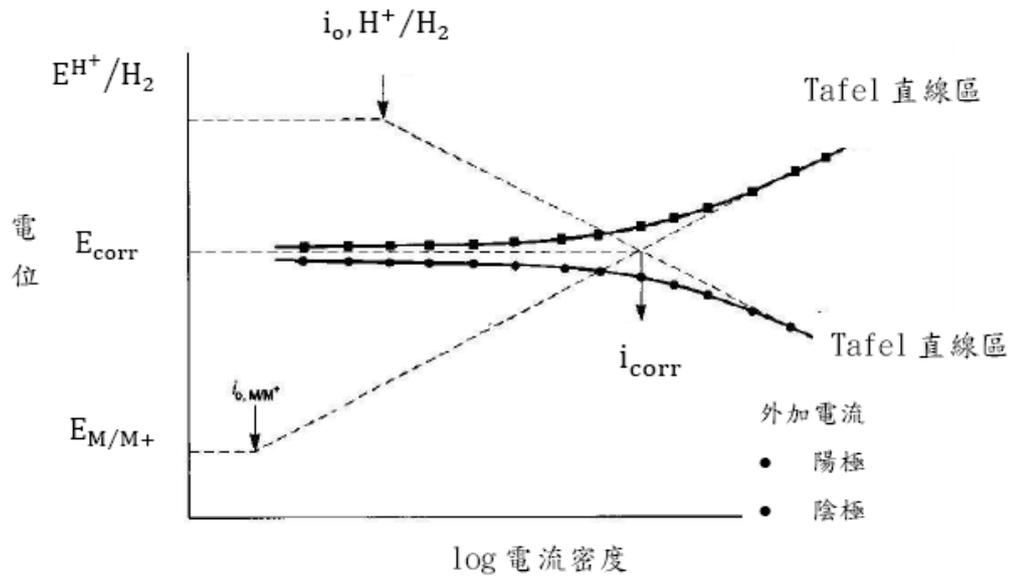


圖 2-18. 典型的極化曲線

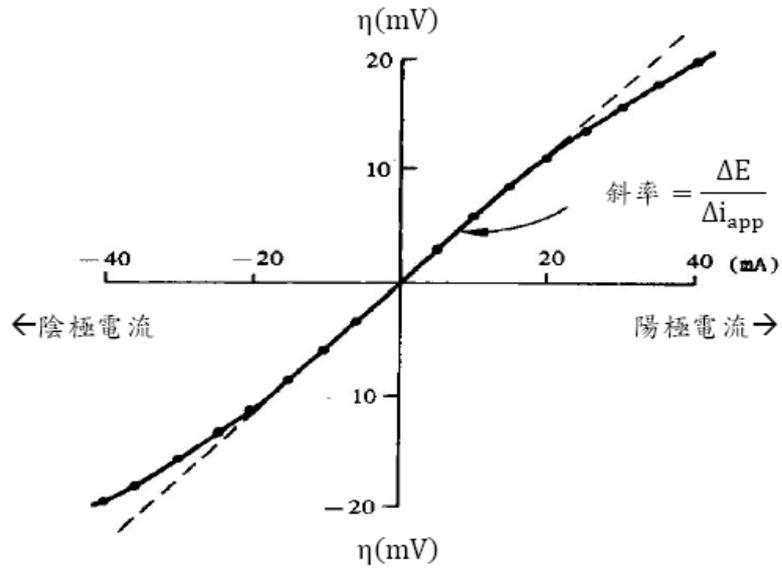


圖 2-19. 線性極化曲線

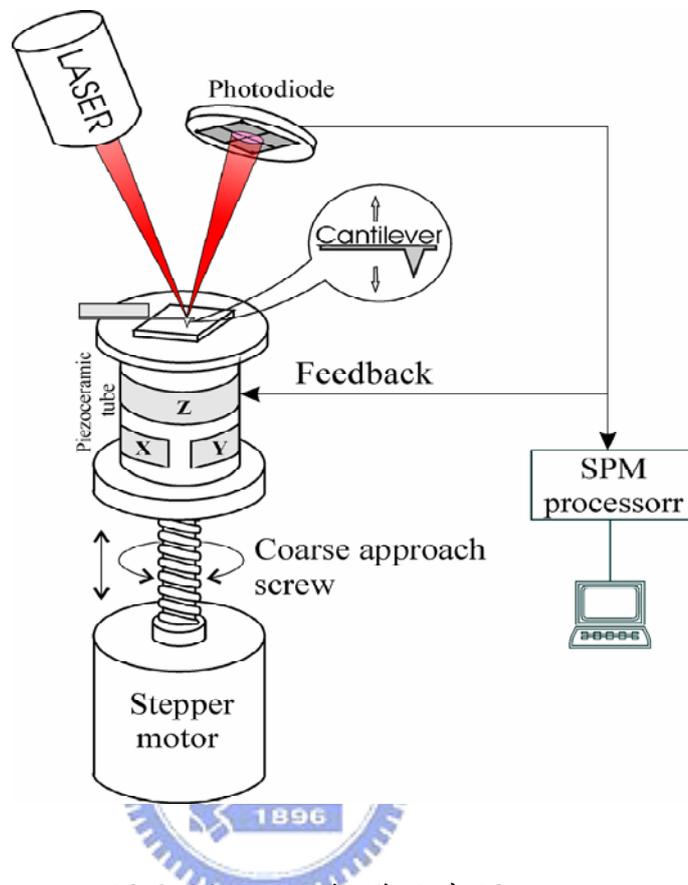


圖 2-20. AFM 架構示意圖

表2-1.兩水準 $L_8(2^7)$ 標準直交表

Exp.	1	2	3	4	5	6	7
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	1	2	2	2	2
3	1	2	2	1	1	2	2
4	1	2	2	2	2	1	1
5	2	1	2	1	2	1	2
6	2	1	2	2	1	2	1
7	2	2	1	1	2	2	1
8	2	2	1	2	1	1	2

表 2-2.AFM 架構說明

AFM 架構	AFM 架構說明
Force sensing part	使用微小懸桿 (cantilever) 來感測原子與原子之的凡得瓦力的變化量
Position sensing part	將偏移量記錄下並轉換成電的信號，以供 SPM processor 系統作信號的處理。
Feedback system	將 position-sensitive photodetector(PSPD)取得信號當作迴饋信號，作為內部的調整，趨使 scanner 做適當的移動，以達成系統的設定。

第三章、實驗規劃及儀器介紹

3.1 前言

本章節內容為實驗流程規劃以及儀器設備規格介紹，實驗流程規劃不同於目前石墨、金屬及複合石墨雙極板製程，為使雙極板在成本、體積、重量上可有效降低，本研究試圖以塑板之不同的表面處理製程並結合非導體金屬化技術來達到此目的，各項表面處理製程利用儀器來進行電性、物性及化學性質的評估與比較。

3.2 實驗流程規劃

此部分預先進行塑板材質選定與分析討論，並規劃出雙極板製備程序以及本研究所要進行之非導體金屬化流程。其次，為了瞭解鍍膜於基板上附著狀況，規劃出正向附著力試驗以及側向附著力試驗來評估附著情況。

3.2.1 非導體金屬化流程規劃

於表 1-4 初步分析，雙極板基材以塑膠類材料為研究對象，實驗規劃初始階段針對目前業界使用率較高之塑膠材料進行分析比較，選定比較之塑膠材料分別為 ABS（丙烯晴-丁二烯-苯乙烯塑膠）、PP（聚丙烯）、PVC（聚氯乙烯）、PMMA（聚甲基丙烯酸甲酯）、PE（聚乙烯）、耐隆 6、PC（聚碳酸酯）、纖維強化塑膠等，考量成本、加工性、材料性質、金屬化製程等因素，其中以 PMMA 材質為適用於燃料電池雙極板較優材質之一。

另外由於 PMMA 材質透明性優，對於雙極板運作過程中，鍍膜的監測有立即的效益，塑膠材料比較表如表 3-1 所示、塑膠材料特徵用途比較表如表 3-2 所示。

選定 PMMA 板之表面需施以金屬化製程以達到電傳導性質，施行電鍍程序之前，預先以熱水浸漬脫脂再進行水洗以除去塑板表面油脂及附著雜質，此即為前處理。

表面改質處理分為三種不同的製程，分別為利用電漿技術進行表面改質以及利用機械粗化來使表面增加其銅鍍膜的接觸面積，最後與未改質 PMMA 板做性能比較。

機械粗化製程，於 25*25cm PMMA 板以粒徑 0.2mm、材質金剛砂進行約五秒鐘均勻噴砂，再將 PMMA 板裁切成約 2*2cm² 的試片以進行 AFM 表面粗糙度分析及濺鍍銅薄膜沉積。

另一項表面處理製程，亦即電漿化學技術，將試片裁切成約 2cm² 之試片，並調整功率、氧氣流量以及操作時間等三個條件，每個條件各有三個水準，利用田口實驗法作 L₉(3⁴) 直交表，所得到九組實驗數據分別以液滴檢測其接觸角，並比較附著力大小來達到實驗驗證。

本研究延續吳信達學長碩士論文研究，當中雙極板導電層部分其內容建議以銅薄膜來達到其功能性，因此在本文所研究內容中，O₂ plasma 表面處理、機械粗化表面處理以及未經表面改質處理之試片分別利用濺鍍製程在其表面上披覆導電銅薄膜，並利用各項量測儀器來分析其鍍膜的電性、物性以及化學性，鍍膜的附著力關係在雙極板製備中流道的切割是否造成其剝離效果，以及鍍膜在工作環境中的披覆能力。雙極板製備程序如圖 3-1 所示、非導體金屬化流程如圖 3-2 所示，當中非導體金屬化流程中虛線框架部分為本研究針對 PMMA 板進行不同表面改質處理比較作深入探討。

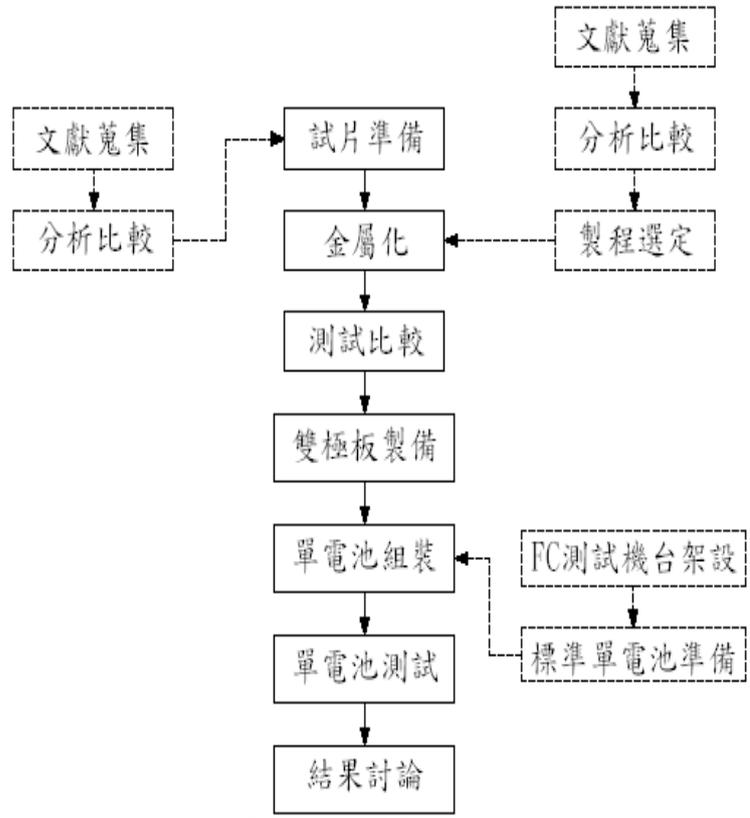


圖 3-1. 雙極板製備程序

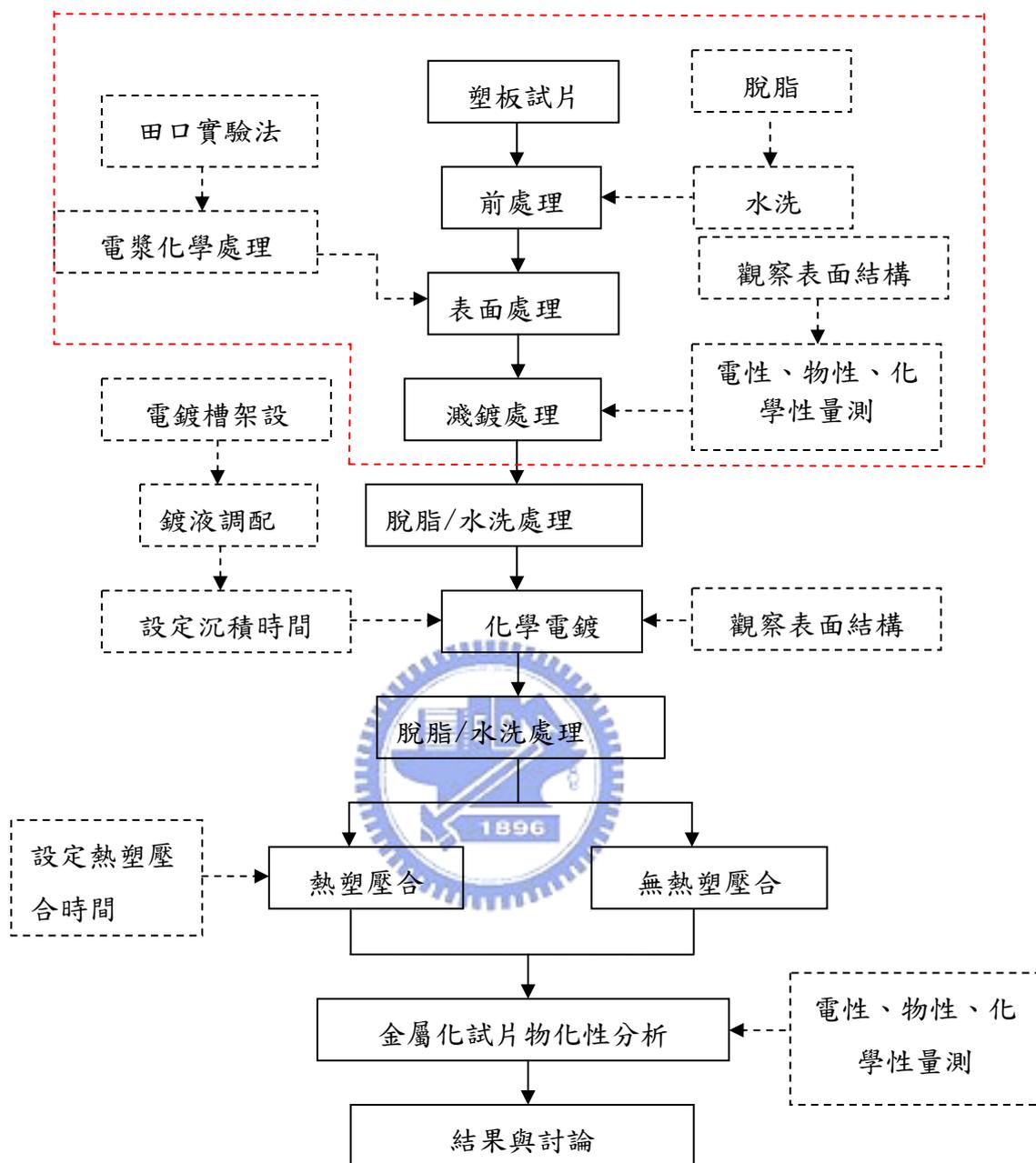


圖 3-2.非導體金屬化流程

3.2.2 正向附着力試驗規畫

針對微拉伸試驗機 11N 拉力限制下，利用兩根不銹鋼圓棒，兩端面以適量壓克力接著劑披覆，並使兩端面微微接合，等待硬化時間後利用微拉伸試驗機進行拉力試驗，使拉力值大於 11N，觀察每組試驗曲線是否有相同趨勢來判別接著劑的穩定性，以利進行鍍膜正向附着力試驗來獲得較精確的依據，圖 3-3 為本實驗設備介紹，其圓棒直徑分別為 1mm、2mm、3mm，接著劑硬化時間 5min、10min、15min、20min。

接著劑正向附着力試驗流程：

- (1) 開啟空調使內部環境穩定。
- (2) 不銹鋼圓棒頂端平面研磨至光滑面並於試驗前將頂端接觸面進行脫脂程序。
- (3) 將兩圓棒利用同圓心夾具校對兩圓棒位置後，使頂端接觸微微接觸後將位移量歸零。
- (4) 塗抹適當量黏著劑後將兩圓棒逼近至距離為 0.01mm，溢出接著劑擦拭乾淨。
- (5) 等待硬化時間。
- (6) 進行拉力試驗。



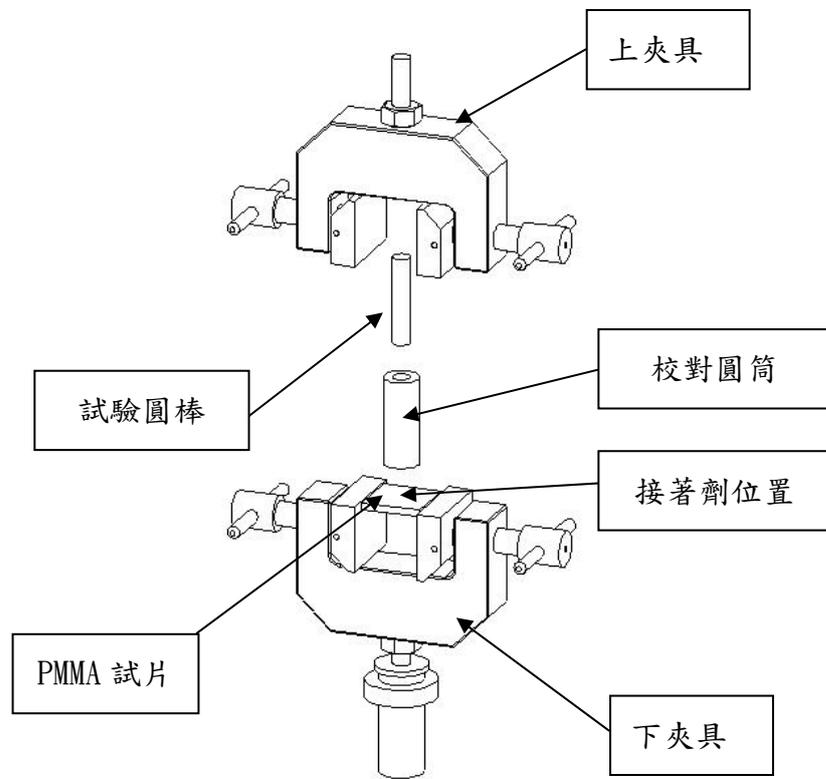


圖 3-3.正向附著力試驗設備示意圖

3.2.3 側向附著力試驗規畫

側向附著力試驗中，利用不易塑性變型的鋁箔膠帶，分別試驗不同接觸面積其膠帶在 PMMA 板上黏著情形，其接觸面積分別為 $3*3\text{mm}^2$ 、 $5*5\text{mm}^2$ 、 $3*10\text{mm}^2$ 、 $5*10\text{mm}^2$ ，鋁箔膠帶與 PMMA 試片接觸時須保持平行，最後分別利用上下夾具固定再進行側向拉力試驗，圖 3-4 為本試驗示意圖、圖 3-5 為本試驗操作實體圖。

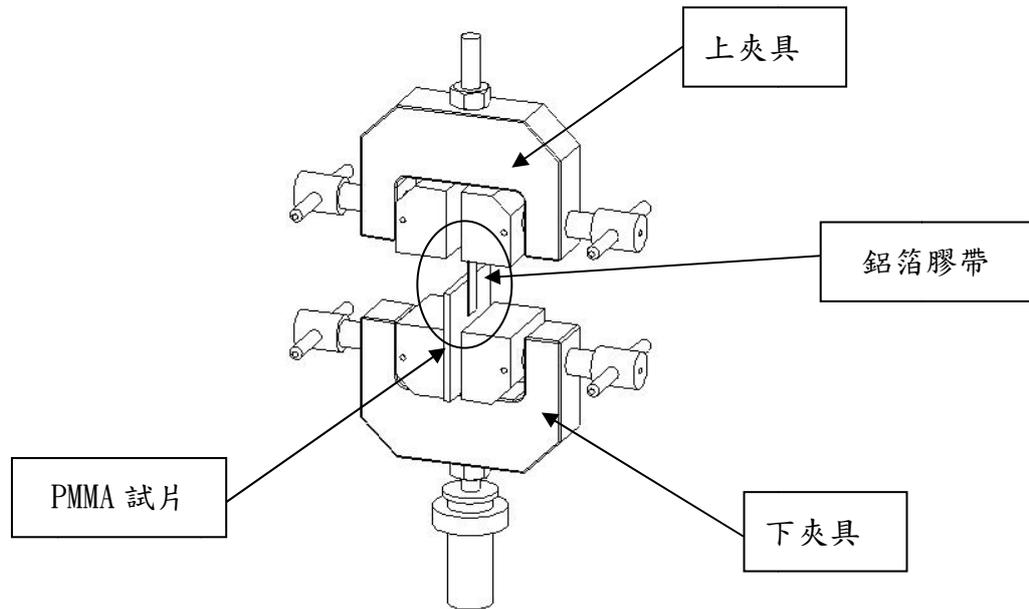


圖 3-4. 試片黏著夾具示意圖

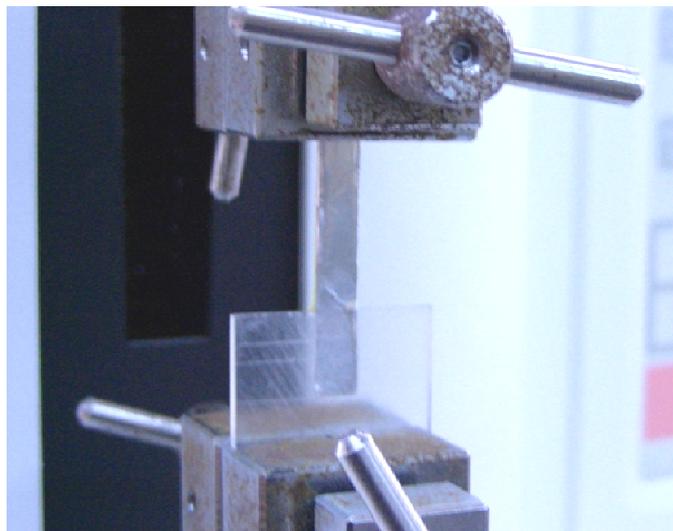


圖 3-5. 側向附著力試驗操作實體圖

表 3-1. 塑膠材料比較表[36]

材質	ABS	PP	PVC	PMMA	PE	耐隆 6	PC	纖維強化塑膠
線膨脹係數 $10^{-5} \text{ } ^\circ\text{C}$	6~13	6~10	7~25	5~9	10~20	8.3	6.6	2.5~3.3
比重	1.01~1.05	0.90~0.91	1.16~1.45	1.17~1.2	0.94~0.96	1.12~1.14	1.15~1.25	1.4~2.3
硬度 H_R	M85~M120	R85~R110	65~85 (shore D)	M85~M105	D60~D70 (shore)	R103~R118	M62~M91	60~70(Barcol)
壓縮強度 kg / cm^2	176~773	598~703	63~120	844~1265	169	506~914	773	914~1406
適用溫度 $^\circ\text{C}$	60~70	120	60~70	71~91	50~70	80~120	130	149~180
價格/kg	140	70	60	140~230	60~140	190	140~250	2600
金屬化製程	利用鉻酸與硫酸溶液進行化學腐蝕粗化再進行電鍍	須預先於材料當中加入相當於ABS中B之性質，化學腐蝕粗化後再進行電鍍	須以 ABS 包覆 PVC，經過化學腐蝕粗化再進行電鍍	併用化學鍍金與電鍍、真空電鍍	高度不活性與疏水性無法進行實用性金屬化，須預先於材料當中加入相當於 ABS 中 B 之性質，化學腐蝕粗化後再進行電鍍	須經過適當碘處理再進行電鍍	無法使用鉻酸加硫酸進行化學腐蝕粗化，須以特殊藥劑進行化學腐蝕	使用不飽和聚脂作為膠塗再進行化學腐蝕，之後進行電鍍，密著力容易受膠塗物質影響而產生不穩定性

表 3-2. 為塑膠材料特徵用途比較表[36]

材質	特徵		用途
	優點	缺點	
ABS	<ol style="list-style-type: none"> 外觀特性優 電鍍特性優 低溫耐擊性優 成行收縮率小 抗酸、鹼性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐候性劣 可溶於溶劑 	電話機、電話終端機、家庭電器外殼
PP	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性優 重量輕 電氣特性優 耐藥品性優 	<ol style="list-style-type: none"> 低溫耐攻擊性劣 耐候性不佳 	汽車內飾、容器、玩具、電氣外殼
PVC	<ol style="list-style-type: none"> 柔軟程度可調整 硬且強韌 耐候性優 耐水性優 耐藥品性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱、耐寒性劣 耐衝擊性劣 耐撓曲性劣 	配管零件、電線覆皮、鞋類、橡膠替代品
PMMA	<ol style="list-style-type: none"> 透行性優 硬度高 表面光澤性優 耐候性優 成行性良好 電氣特性好 	<ol style="list-style-type: none"> 耐衝擊性劣 亦有傷痕 可溶於溶劑 	照明燈具、衛浴設備、辦公室文具用品
PE	<ol style="list-style-type: none"> 耐寒性優 衛生無毒 耐水性 耐藥品性優 電氣特性優 柔軟性優 	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性劣 耐候性劣 成行收縮大 	各種密閉容器、包裝袋、玩具類、廚房用品、機械部品
耐隆 6	<ol style="list-style-type: none"> 強韌 平滑性佳 耐磨耗性大 耐寒性佳 耐藥品性佳 	<ol style="list-style-type: none"> 不耐強酸強鹼 高吸水性 	汽車運輸零件、電子零件、運動器材零件
PC	<ol style="list-style-type: none"> 強韌、耐衝擊 耐熱、寒性優 尺寸精度、安定性強 耐候性優 具透明性 	<ol style="list-style-type: none"> 耐疲勞性不佳 抗紫外線弱 抗鹼性弱 耐化學性差 	護鏡、儀表板、吹風機、照明設備、電器零件
纖維強化塑膠	<ol style="list-style-type: none"> 耐熱性佳 尺度安定性 耐藥品性良好 	<ol style="list-style-type: none"> 表面較不平整 耐磨性較差 	電池盒、汽車車體、船體結構、建築材料、藥品槽、安全帽

3.3 濺鍍設備

本實驗所使用之濺鍍設備包含三個靶材置放位置，一組高週波電源供應器，一組直流電源供應器，真空幫浦系統，可旋轉式基座，控制面板，及附加冷卻系統。

1. 濺鍍系統：

真空系統採用排氣量320(1/min)之油封旋轉真空泵浦(Oil Seal Rotary Pump)，先抽至 10^{-2} ~ 10^{-3} torr 之間，再利用排氣量為500(1/sec)之擴散泵浦(Diffusion Pump)將chamber 的真空抽至 10^{-6} torr 以下，而所使用之真空計包含熱電導真空計(Thermal Conductivity Gauge)用以測量低真空範圍，及離子真空計(Ion Gauge)測量高真空度。

2. 濺鍍腔：

濺鍍腔包含(1)靶材座、濺鍍室隔板(Shutter)、基座(Substrate Holder)，陽極及洩漏閥(Leak Valve)。(2)射頻電源供應器(RF Source Supply)，最大輸出功率1KW，可調整阻抗及電容；靶材直接固定於磁控盤上，內裝永久磁鐵，並有冷卻水循環，以避免濺鍍時靶材過熱，將靶材及磁鐵熔融。

3. 氣體輸送系統：

氣體流量以MKS 質流控制器(Mass Flow Controller)計量，控制Ar 及N₂ 流量之大小。

其中有關濺鍍機操作步驟如下所述：

1. 置入銅靶於反應chamber中，將Polyimide置入基座上，基座會旋轉，每轉一圈約六秒鐘。先用迴轉幫浦(Rotary Pump)抽至 10^{-2} ~ 10^{-3} torr 之間，再由擴散幫浦(Diffusion Pump)抽至約 10^{-6} torr 左右。
2. 通入氮氣/氧氣，固定氣體壓力於30mtorr，氣體流量為30sccm，打開RF 電源，設定功率200W 後，藉由氣體輝光放電產生電漿撞擊PI 表面。
3. 電漿處理完成後，通入氬氣，固定氣體壓力於3mtorr，氣體流量為20sccm，打開RF 電源，設定功率後，藉由氬氣輝光放電產生氬離子(Ar⁺)撞擊靶材表面，此時靶材帶負電，可將靶材表面之氧

化物加以清除。待靶材清潔一段時間後，將隔板移至靶材正下方，開始濺鍍。

4. 完成濺鍍後，取出試片測定鍍膜性質。

5. 金屬中介層之鍍法：將欲鍍之金屬置於DC 靶材座，抽至所需真空度，通入Ar 氣體，打開DC Power，沈積至所需厚度，重複步驟(3)-(4)。

6. 氧化物與氮化物中介層之鍍法：將中介層材料置於RF 之靶材座，抽至所需真空度，通入Ar 氣體，打開RF Power，沈積至所需厚度，之後破真空，換上銅靶，重複步驟(3)-(4)。



3.4 原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscope:AFM)

原子力顯微鏡 (Atomic Force Microscopy, AFM) 的系統中，可分成三個部分：力檢測部分、位置檢測部分、反饋系統。本系統中是使用微小懸臂 (cantilever) 來檢測原子之間力的變化量。微懸臂通常由一個 100~500 μm 長和大約 500nm~5 μm 厚的矽片或氮化矽片製成，圖 3-6 為明道大學儀器亦即本實驗所使用之原子力顯微鏡系統、表 3-3 為 AFM 規格表。



圖 3-6.原子力顯微鏡系統

表 3-3.AFM 規格表

樣品尺寸	$\phi \leq 10\text{mm}$
掃描範圍	10 μm X 10 μm
掃描速度	625000 point/sec
掃描膜式	輕敲模式，接觸模式
解析度	0.1nm

3.5 四點探針(Four-Point Probe)

四點探針電阻儀所利用的原理為施加電壓和電流於待測物品表面上，在另一端測量出其通過待測物之電壓值和電流值，利用歐姆定律可得知待測物之體積電阻值 ρ 。圖 3-7 為四點探針實體圖、表 3-4 為規格表。

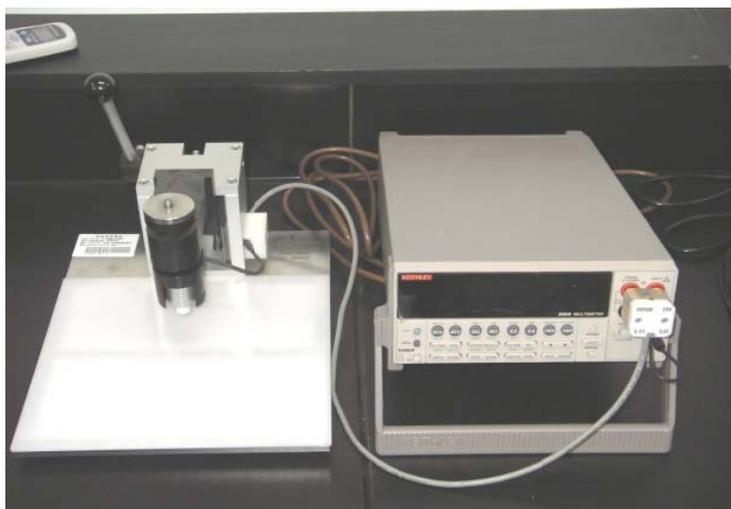


圖 3-7.四點探針實體圖

表 3-4.四點探針電阻儀規格

型號	Model 2000
位數	六位半
擴充通道	10
直流電壓	
靈敏度	100nV
最大讀值	1000V
基本準確度	0.002%
靈敏度	10nA
檔位範圍	10mA-3A
基本準確度	0.03%
歐姆(2/4)	
靈敏度	100 $\mu\Omega$
基本準確度	0.008%

3.6 電化學分析儀系統

本實驗操作方法及步驟如下所示：

1. 將試片做表面處理並將試片吹乾（勿以手指接觸試片）。
2. 工作電極的備製：使用甘汞電極作為實驗的參考電極，添加飽和的氯化鉀溶液至適量。
3. 將參考電極、輔助電極（Pt）、工作電極依序放入玻璃瓶中，並調整其相對位置。
4. 注入腐蝕液。
5. 在開始動電位極化測試法之前，先量測試片的開路電位，然後設定掃描範圍並記錄之。
6. 將實驗數據繪製成電壓與電流的對數關係圖，求出腐蝕電位（ E_{corr} ）、腐蝕電流（ I_{corr} ）。

圖 3-8 為明道大學儀器亦即本實驗所使用之電化學分析儀系統實體圖、圖 3-9 為本實驗五口瓶實際操作圖、表 3-5 為本實驗操作參數設定表。

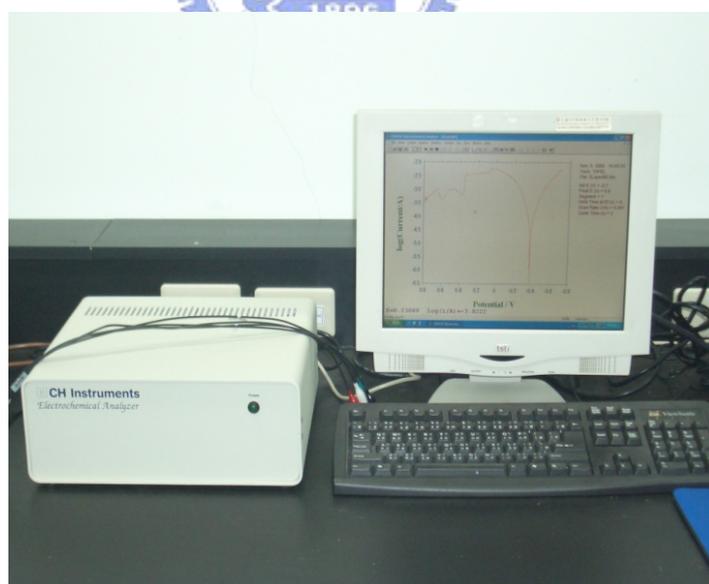


圖 3-8.電化學分析儀系統

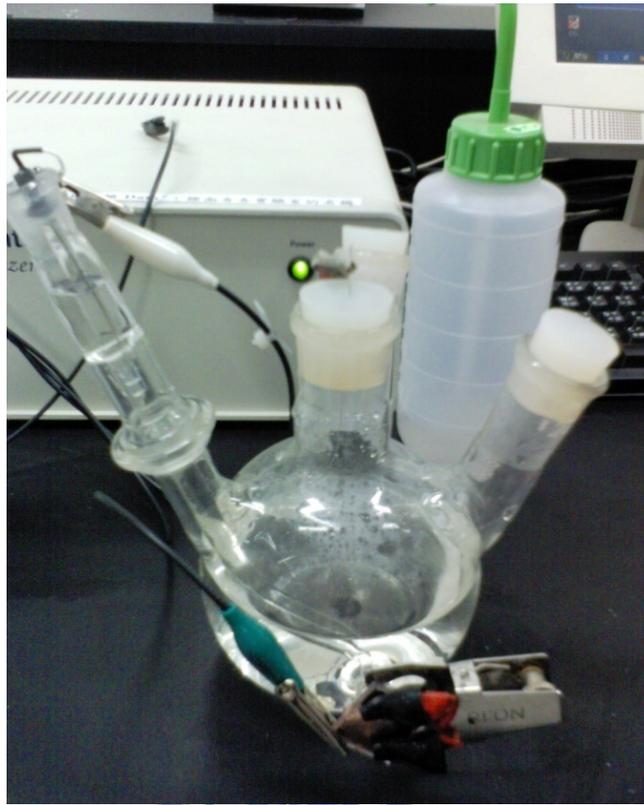


圖 3-9.五口瓶實際操作圖

表 3-5.電化學分析參數設定

型號	美國 Pnnceon Applied Reserch ， Model 263A
操作參數	參考電極：3M KCL/Ag
	輔助電極：白金電極
	腐蝕液：1M H ₂ SO ₄
	掃描速率：1mV/Sec
	掃描範圍：-0.7V~0.8V

3.7 桌上型萬能材料試驗機

本實驗操作步驟如下，如圖 3-10 為儀器實體圖，表 3-6 為規格表：

- (1) 裝上 load cell。
- (2) 開啟電源。
- (3) 裝上試驗治具。
- (4) 電源開啟並暖機 15min。
- (5) 試驗條件設定。
- (6) 裝上試驗片。
- (7) 設定位移行程保護裝置。
- (8) 壓下位移及荷重的歸零鍵。
- (9) 壓下 START 鍵開始試驗。



圖 3-10.萬能材料試驗機實體圖

表 3-6. 萬能材料試驗機規格表

Rated load capacity	500N/50kgf
Absolute maximum load capacity	750N/75kgf
Test space	Between load cell and lower joint:MAX. 500mm
Size	380mm X D450mm X H720mm
Weight	Approximately 25kg
Speed range	0.5 to 500mm/min
Speed setting resolution	1mm/min(1 to 500mm/min)
解析達	0.01mm
單位選擇	公制、英制、牛頓制



3.8 掃描式電子顯微鏡(SEM)

本儀器系統為電腦化操作之高解析場發射掃描式電子顯微鏡，其特點為以熱場發射電子槍產生能量均一之大束流與小束徑電子束，可結合配置EDS, WDS, EBSD, and CL 適合多功能之分析及獲得高解析品質之影像。主要目的為提供金屬材料、電子材料及高分子材料在高倍率下之二次電子影像(SEI)及背反電子影像(BEI)之表面型態觀察，圖 3-11 為明道大學儀器設備提供本實驗所使用掃描式電子顯微鏡系統實體圖，表 3-7 為掃描式電子顯微鏡(SEM)規格表。



圖 3-11 掃描式電子顯微鏡(SEM)實體圖

表 3-7 掃描式電子顯微鏡(SEM)規格表

解析度	1.5nm(15kV) 3.0nm(1kV)
倍率	×25 to ×650,000
加速電壓	0.5kV to 30kV
探測電流	<1 pA to >200nA
電子槍型式	熱場發射式Schottky Field Emission Gun
樣品最大容許	直徑25 mm × 高度10 mm
及時影像顯示	1280 × 1024 pixels
試片載台	試片移動範圍： X軸：70 mm Y軸：50 mm 旋轉：360° Z軸：3 mm to 41 mm 傾斜角度：-5 to +60°

第四章、結果分析

本章節依據第三章所規畫之實驗流程，比較各塑材資料後選定以 PMMA 板作為燃料電池雙極板之基板。PMMA 板表面處理分為三種製程，第一種為只經過脫脂等前處理之表面未改質 PMMA 板、第二種是先經由前處理之 PMMA 板後進行表面 O_2 Plasma 處理、第三種為前處理後之 PMMA 板再進行表面機械粗化改質，最後探討以濺鍍製程之銅鍍膜於表面上之附著力以及其鍍層之電性、物性及化學性質數據量測，本研究內容中，田口實驗法針對 O_2 plasma 參數設定結果亦在本章作討論與分析。

4.1 氧氣電漿 (O_2 plasma) 表面改質田口法分析

O_2 plasma 最主要的目的是在 PMMA 板表面進行適當處理之改質動作，使濺鍍層能在其表面產生最佳附著力。附著力理論分析包含界面吸附及潤濕與能量平衡理論、擴散理論(Diffusion Theory)、靜電理論、界面化學鍵結來解釋，其中本實驗以較易觀察之能量平衡理論亦即水滴接觸角試驗作為實驗分析。

4.1.1 氧氣電漿 (O_2 plasma) 表面改質田口法實驗

影響 O_2 plasma 操作參數如表 4-1 所示，依序為功率、氧氣流量以及時間三個參數，每個參數擁有一個不同的水準，選定標準直交表 $L_9(3^4)$ ，為獲得良好驗證結果，每組實驗分別試驗三次，依序為 Y1、Y2、Y3。

水滴與介質接觸角大小所代表其意義為附著力能力，當接觸角越小時其附著力值越大，因此在田口實驗法中，附著力即為品質特性，所期許值為望大特性，經由 S/N 關係式可以得出九組實驗數據 S/N 值如表 4-2 所示。PMMA 未經過 O_2 plasma 所拍攝之水滴照片如表 4-3 所示，未改質前水滴接觸角範圍介於 $66^\circ \sim 67^\circ$ ，經過改質後所拍攝的九組水滴接觸角照片如表 4-4 所示。

表 4-1. O₂ plasma 操作參數

	<i>Level</i>	1	2	3
A	功率 (W)	100	300	500
B	氧氣流量 (sccm)	30	50	70
C	時間 (min)	1	3	5

(sccm: Standard
Cubic Centimeter per Minute)

表 4-2. O₂ plasma 因子配置及實驗數據

Exp.	Control factors			contact angle (degree)			S/N (dB)
	A	B	C	Y1	Y2	Y3	
1	1	1	1	44.4	43.5	42.5	-32.76
2	1	2	2	46.4	45.7	45.5	-33.23
3	1	3	3	49.4	45.6	45.2	-33.40
4	2	1	2	15.1	15.4	12.3	-23.13
5	2	2	3	20.1	17.5	14.4	-24.86
6	2	3	1	39.1	37.1	38.4	-31.64
7	3	1	3	10.6	12.1	13.3	-21.62
8	3	2	1	34.4	33.5	36.9	-30.87
9	3	3	2	22.8	28.3	25.5	-28.18

表 4-3.PMMA 表面未改質水滴接觸角

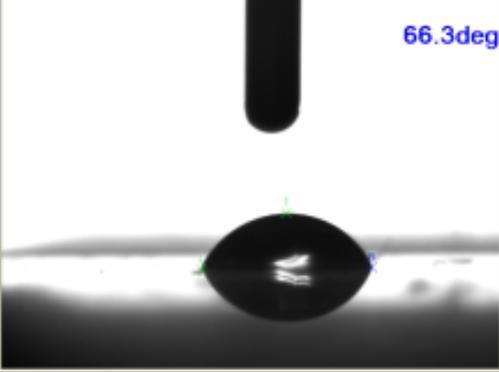
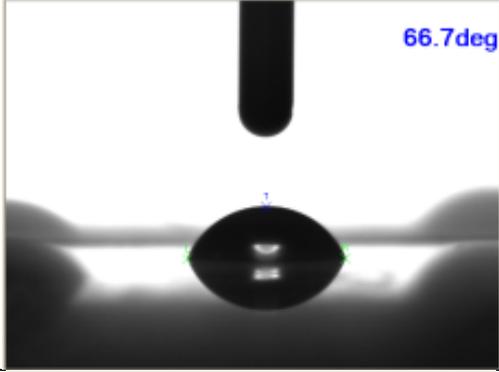
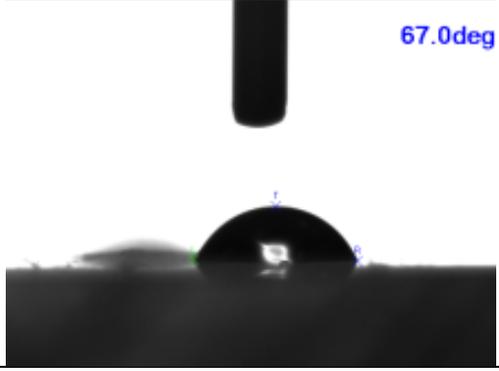
編號	圖片	角度
01		66.3deg
02		66.7deg
03		67.0deg

表 4-4.PMMA O₂ plasma 改質後水滴接觸角

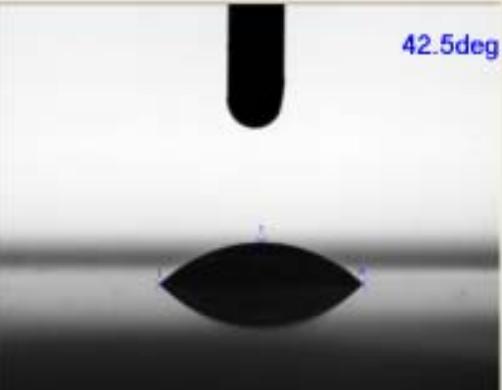
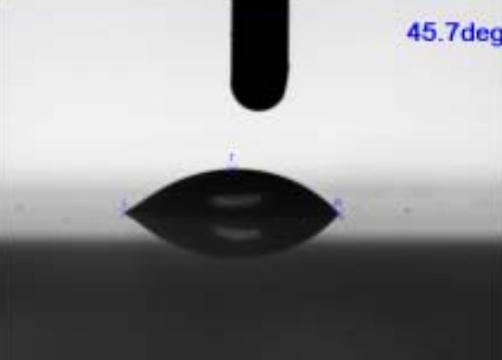
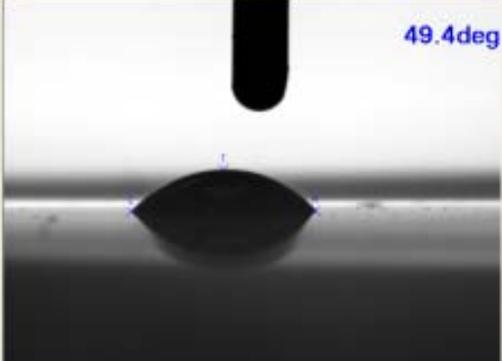
編號	圖片	角度
01		42.5deg
02		45.7deg
03		49.4deg

表 4-4.PMMA O₂ plasma 水滴接觸角 (續)

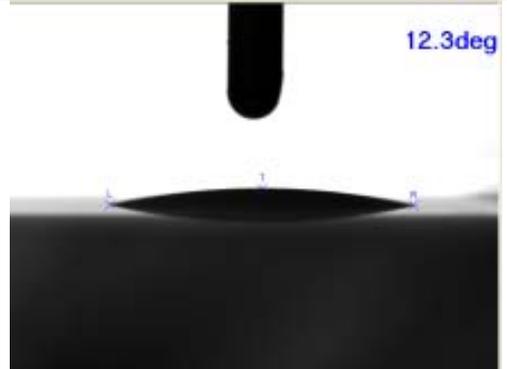
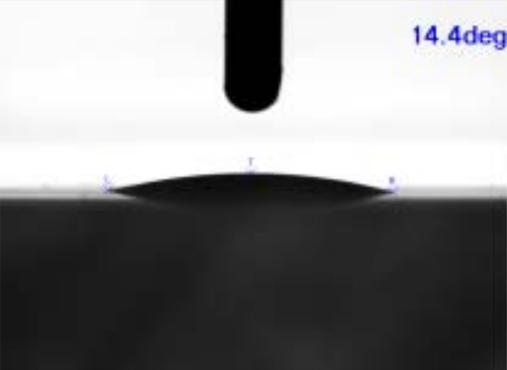
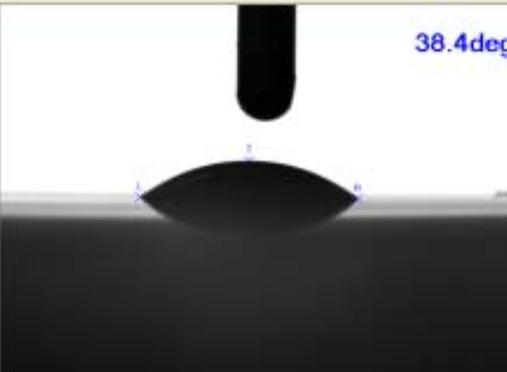
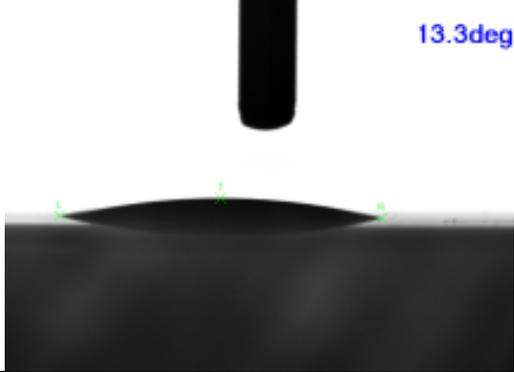
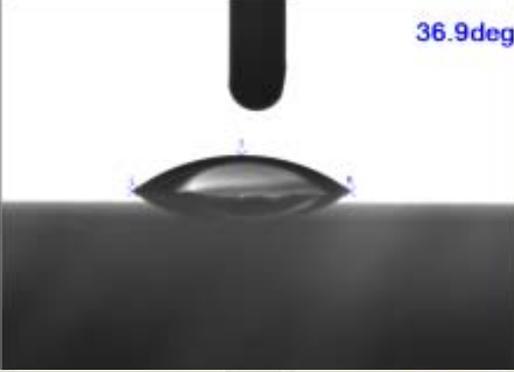
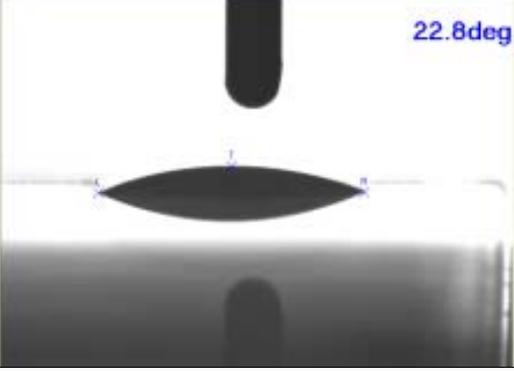
編號	圖片	角度
04	 <p>A photograph showing a dark, teardrop-shaped water droplet on a light-colored surface. A black vertical rod is positioned above the droplet. The contact angle is indicated by a blue arc and the text '12.3deg' in the upper right corner of the image.</p>	12.3deg
05	 <p>A photograph showing a dark, teardrop-shaped water droplet on a light-colored surface. A black vertical rod is positioned above the droplet. The contact angle is indicated by a blue arc and the text '14.4deg' in the upper right corner of the image.</p>	14.4deg
06	 <p>A photograph showing a dark, teardrop-shaped water droplet on a light-colored surface. A black vertical rod is positioned above the droplet. The contact angle is indicated by a blue arc and the text '38.4deg' in the upper right corner of the image.</p>	38.4deg

表 4-4.PMMA O₂ plasma 水滴接觸角 (續)

編號	圖片	角度
07		13.3deg
08		36.9deg
09		22.8deg

4.1.2 氧氣電漿 (O₂ plasma) 表面改質田口法最佳解

田口法目的為利用直交表特性，以最少組實驗與實驗所得數據求得最佳解，各因子水準反應圖如圖 4-1 所示，取 S/N 值對應各參數之水準數最高者，即為功率 300W、氧氣流量 30sccm、操作時間 5min 為其最佳的品質特性，因此最佳參數設定即為表 4-5 所示，圖 4-2 為以此參數條件進行表面改質後所拍攝的水滴接觸角 9.7°，其值低於九組試驗中所拍攝之水滴角度，因此可得以驗證其參數設定之可靠度。

利用變異分析如表 4-5 所示可以評估出實驗誤差，由於本實驗與L₉(3⁴)標準直交表所列須有四個參數因子，因此在實驗前須修改其可試用之直交表，每組參數各有兩個自由度，誤差參數為兩個自由度，其實驗整體的自由度為八，計算後可得出在功率、氧氣流量及時間在此實驗中影響的權重比例為 59.77%、19.46%、19.63%，誤差所佔比例為 1.14%與其他參數相比幾乎可以忽略不計，因此可以認為此三項參數足以影響實驗結果，另外可以從權重比例上了解功率在此三個參數中，影響實驗結果最大。

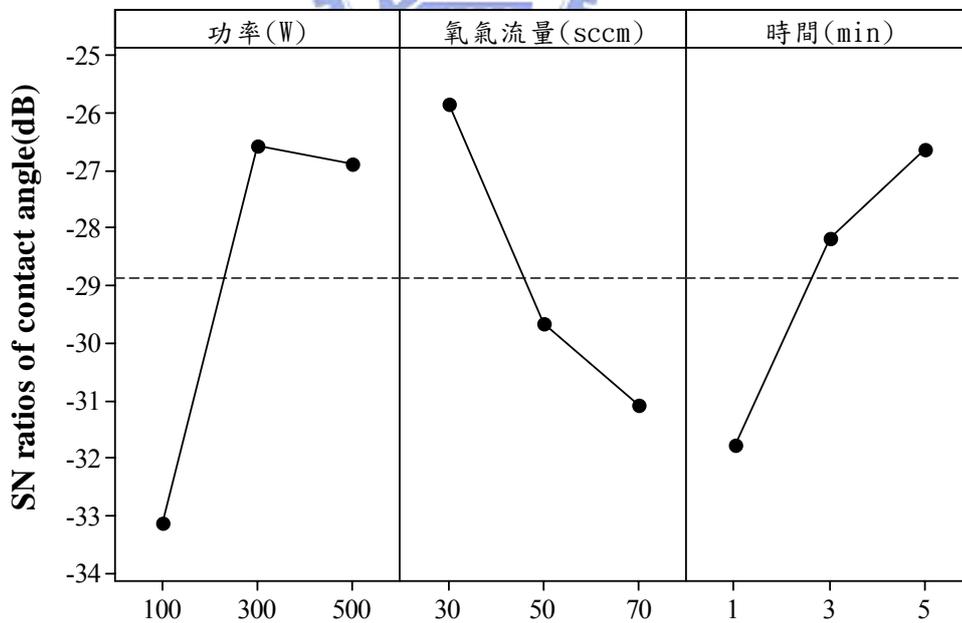


圖 4-1. O₂ plasma 各因子對 S/N 比的反應圖

表 4-5. O₂ plasma 參數權重表

Factor	Degree of freedom	Sum of Square	Variance	Contribution (%)
A	2	956.13	478.06	59.77
B	2	311.22	155.61	19.46
C	2	313.97	156.98	19.63
Error	2	18.29	9.15	1.14
Total	8	1599.61		100.00

表 4-6. O₂ plasma 最佳條件參數

最佳化條件：300w, 30sccm, 5min					
Control factors			contact angle (degree)		
A	B	C	Y1	Y2	Y3
2	1	3	11.5	10.9	9.7

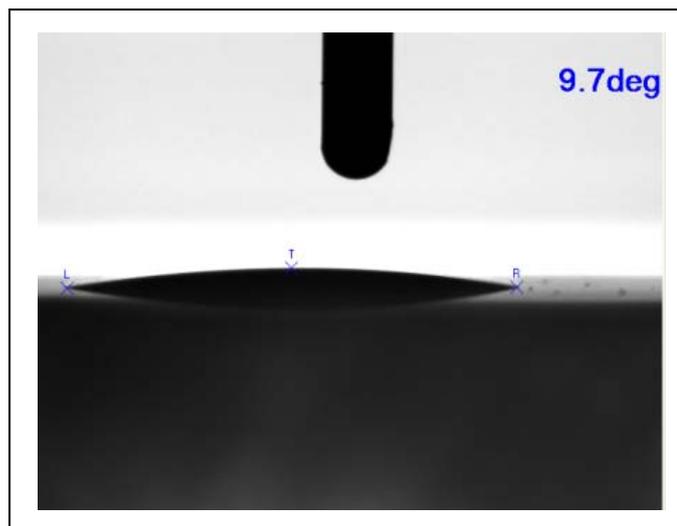


圖 4-2.PMMA O₂ plasma 最佳條件水滴試驗圖

4.2 AFM 表面粗糙度量測

對於目前所使用之非導體金屬化的材料，例如 ABS 等，其表面處理是以化學腐蝕方式造成鍍層投錨（塑板表面經腐蝕產生凹窪、空隙而被固定）的效果使其附著力增強，其中 PMMA 塑材成分中並無法有效以化學腐蝕方式造成此投錨效應，因此觀察其表面性質來探討鍍膜附著力的影響。實驗中利用 AFM 量測 PMMA 板原始表面以及機械粗化製程後表面的粗糙度來評估其鍍膜結構與均勻性，並且在濺鍍後之 PMMA 板量測其銅鍍膜表面粗糙度是否受製程影響而有所不同。

4.2.1 PMMA 濺鍍前表面粗糙度量測

經由脫脂等前處理之 PMMA 板，並未對其表面進行任何改質所量測出 AFM 表面粗糙度分析圖如圖 4-3 所示、AFM 所拍攝之立體圖像如圖 4-4 所示，未改質狀態下，掃描範圍 8000nm*8000nm 之間，其表面起伏度小，外觀結構趨近平滑，其最大粗糙度為 848.4nm。為有效能夠使鍍層與基板增加更多接觸面積，利用機械粗化方式可以使其表面材料性質維持不變，機械粗化後表面 AFM 粗糙度分析如圖 4-5 所示，AFM 所量測之立體影像如圖 4-6 所示，其掃描範圍為 10000nm*10000nm，最大粗糙度為 19823.9nm。

針對 PMMA 板表面進行的機械粗化可以從圖 4-4 與圖 4-6 立體圖清楚了解其表面造成之粗糙度程度，中心線平均粗糙度從原本 94.1nm 提升至 2592.7nm。

濺鍍製程所形成之薄膜在本實驗中平均膜厚約為 3000Å，圖 4-7 與 4-8 為預估濺鍍銅薄膜分別在原始 PMMA 板及機械粗化 PMMA 板表面的披覆結構。

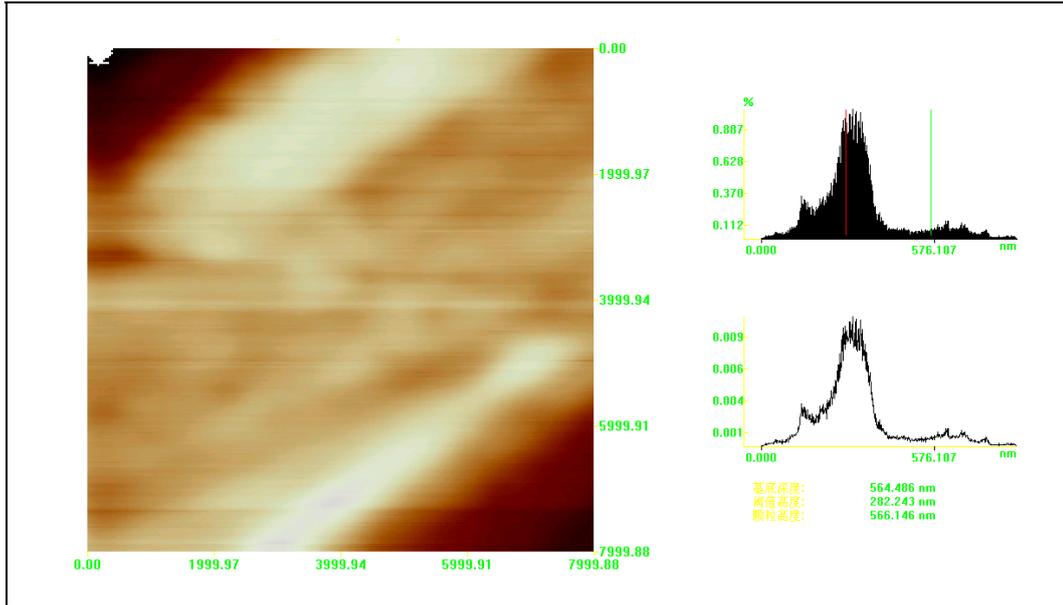


圖 4-3. 未改質之 PMMA 板表面 AFM 粗糙度分析

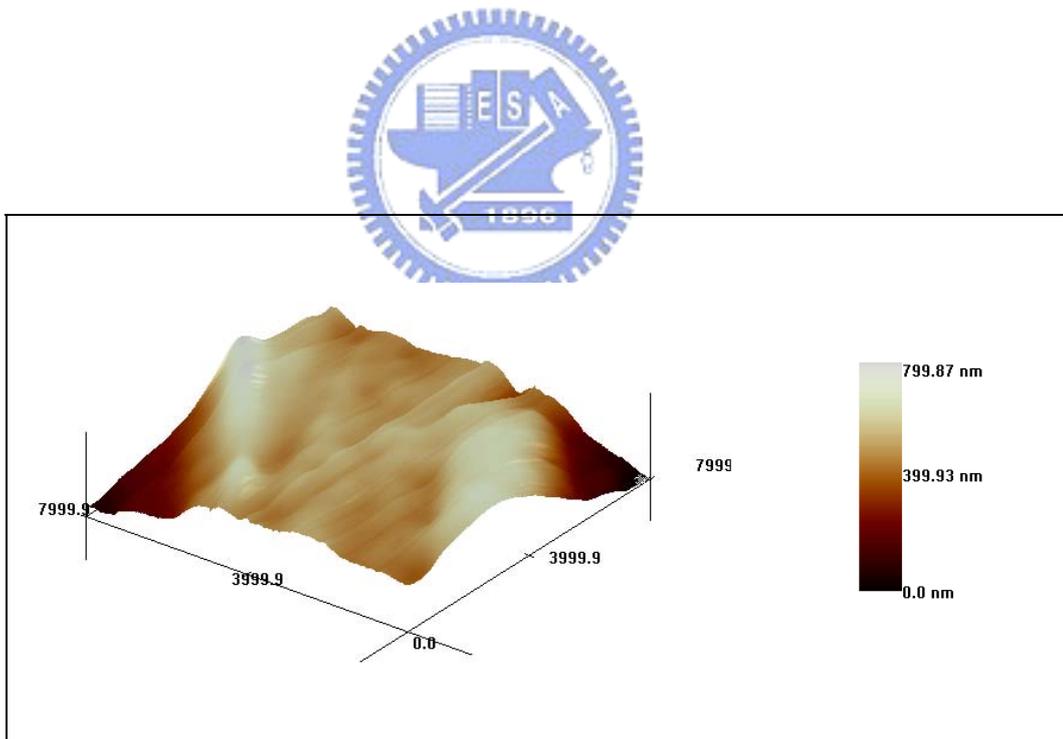


圖 4-4. 未改質之 PMMA 板表面 AFM 立體影像

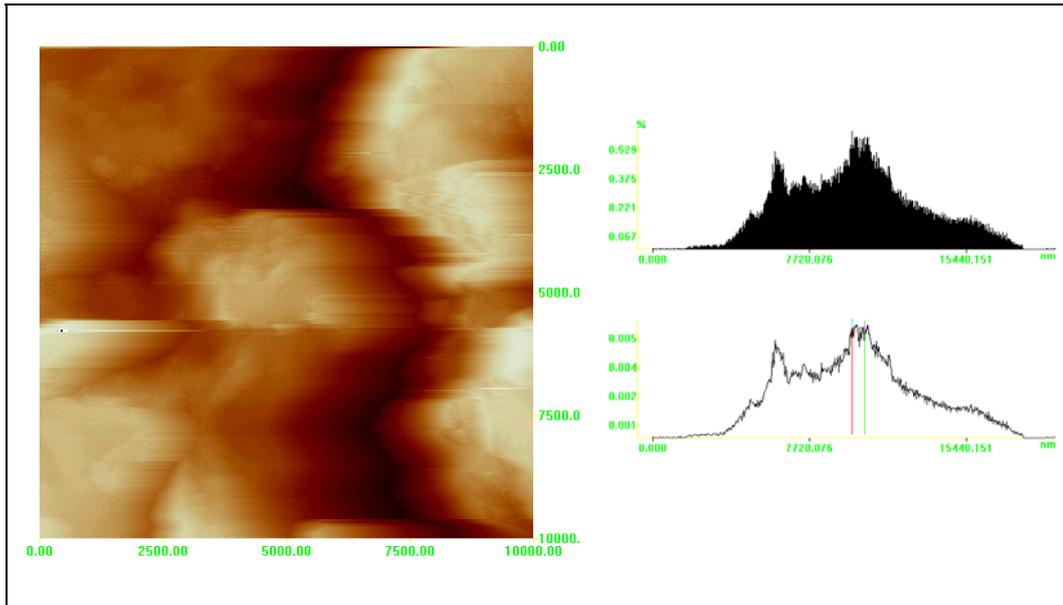


圖 4-5. 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 粗糙度分析

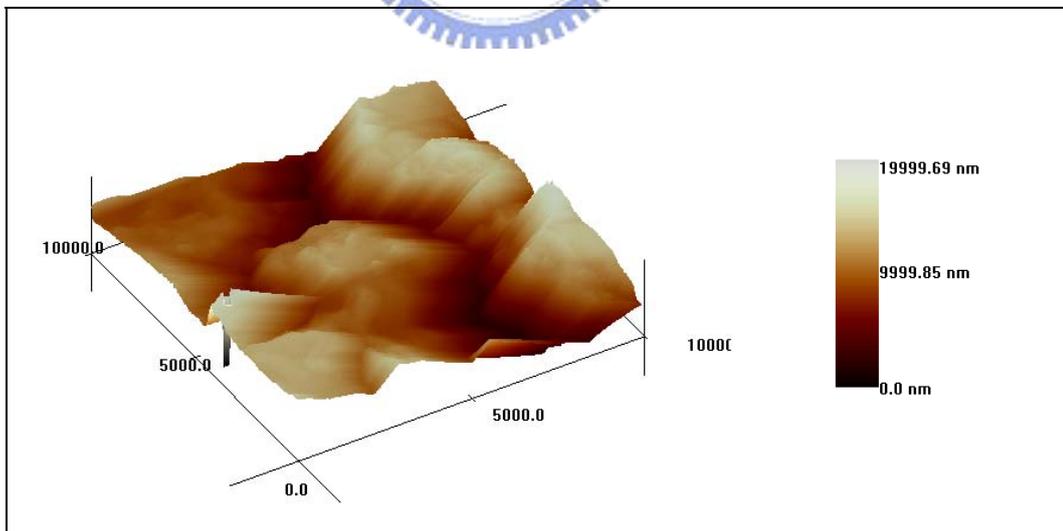


圖 4-6. 機械粗化改質之 PMMA 表面 AFM 立體影像

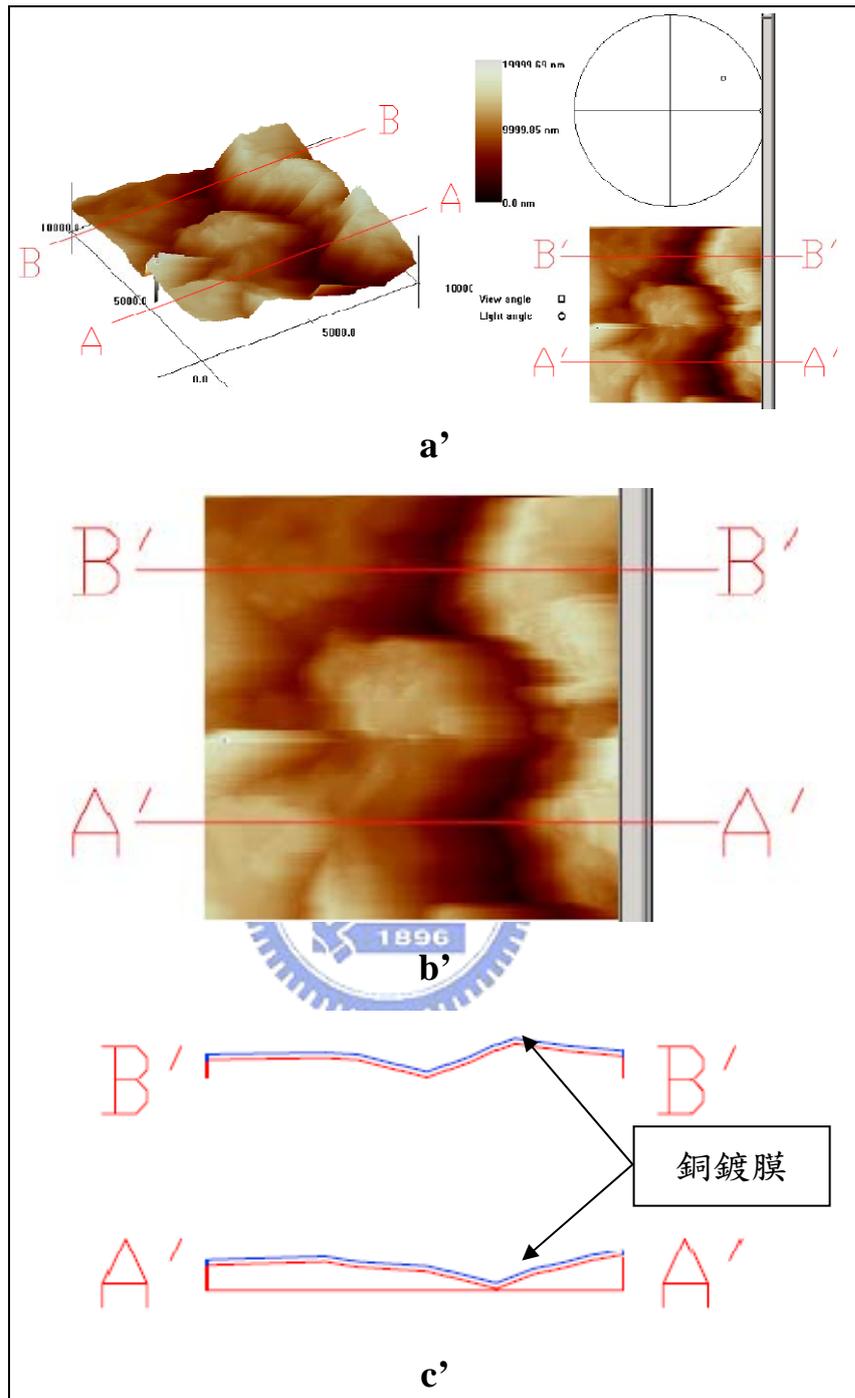


圖 4-8. 機械粗化改質之 PMMA 板濺鍍薄膜預估圖
 (a'.鍍膜預估位置圖 b'.AFM 粗糙度圖 c'.鍍膜預估圖)

4.2.2 PMMA 濺鍍後表面粗糙度量測

一般來說，薄膜的密度要比整塊材料的密度低，因此在表面粗糙度探討的部分分別為，鍍膜表面粗糙度對其阻抗之影響、濺鍍前與濺鍍後之銅薄膜是否均勻披覆在其表面上進行比較。

未改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 如圖 4-9 所示其掃描範圍為 4000nm*4000nm，掃描高度為 600nm， R_a 值為 24.634nm，與未濺鍍前比較其掃描高度降低約為 200nm。 O_2 plasma 改質 AFM 粗糙度分析如圖 4-11 所示，掃描範圍為 4000nm*4000nm，掃描高度為 1000nm， R_a 值為 142.328nm。機械粗化改質 AFM 粗糙度分析如圖 4-13 所示，設定其掃描範圍為 4312nm*4312nm，掃描高度為 400nm，其 R_a 值為 4.949nm。三種不同表面改質製程表面粗糙度經由濺鍍製程後其值皆明顯降低，其中以機械粗化製程其效應最為明顯。

圖 4-10、圖 4-12、圖 4-14 分別為未改質、 O_2 plasma 改質及機械粗化改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像，觀察其圖 4-14 外觀立體結構，其掃描區域構成凹槽狀，與鍍膜預估圖中鍍膜披覆位置相似，從濺鍍銅層披覆面可觀察出銅原子分佈狀況相當密緻。

表 4-7. 表面改質製程之粗糙度分析整理表

表面處理後試片	R_a	RMS	R_{max}
未改質	94.1nm	137.3nm	848.4nm
機械粗化改質	2592.7nm	3213.1nm	19823.9nm
濺鍍後試片	R_a	RMS	R_{max}
未改質	24.634nm	34.477nm	319.519nm
O_2 plasma 改質	114.163nm	142.328nm	879.517nm
機械粗化改質	4.949nm	6.336nm	74.768nm

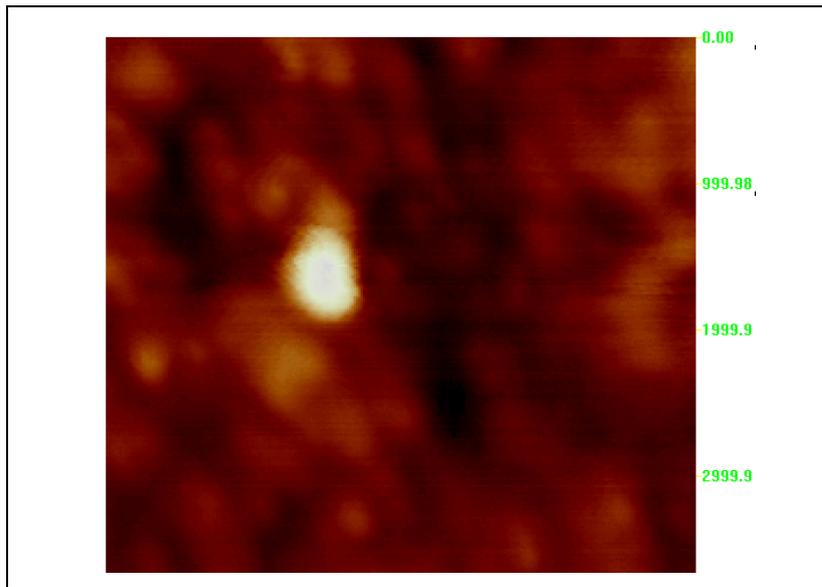


圖 4-9.未改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 粗糙度分析

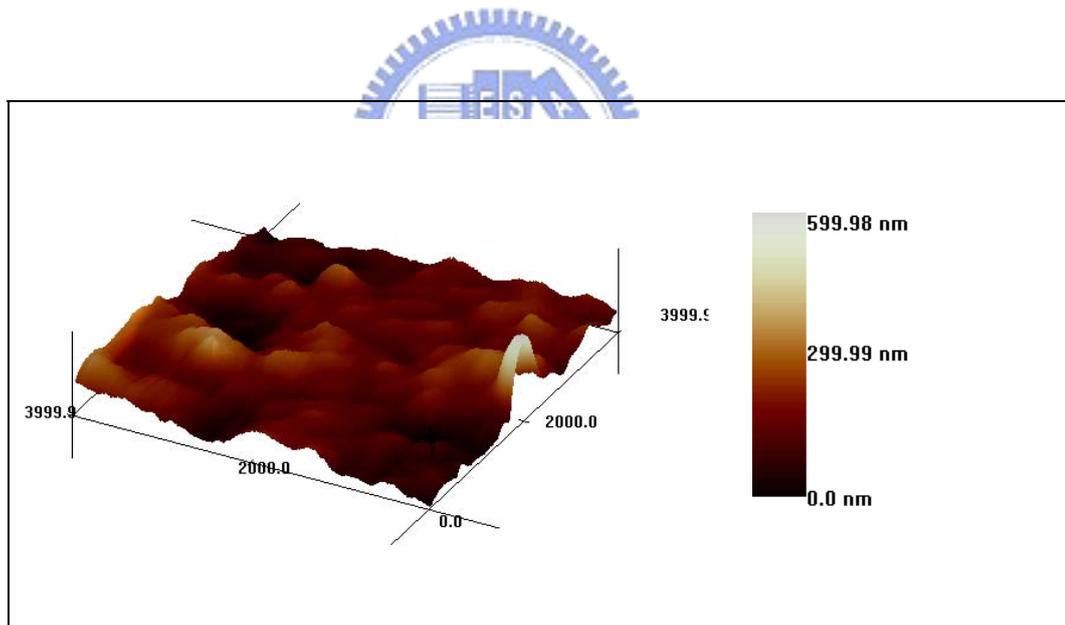


圖 4-10.未改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像

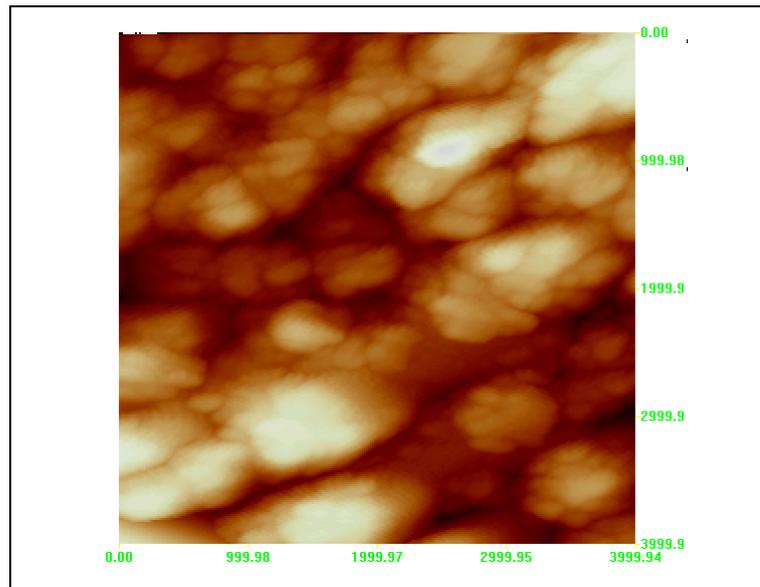


圖 4-11. O₂ plasma 改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像

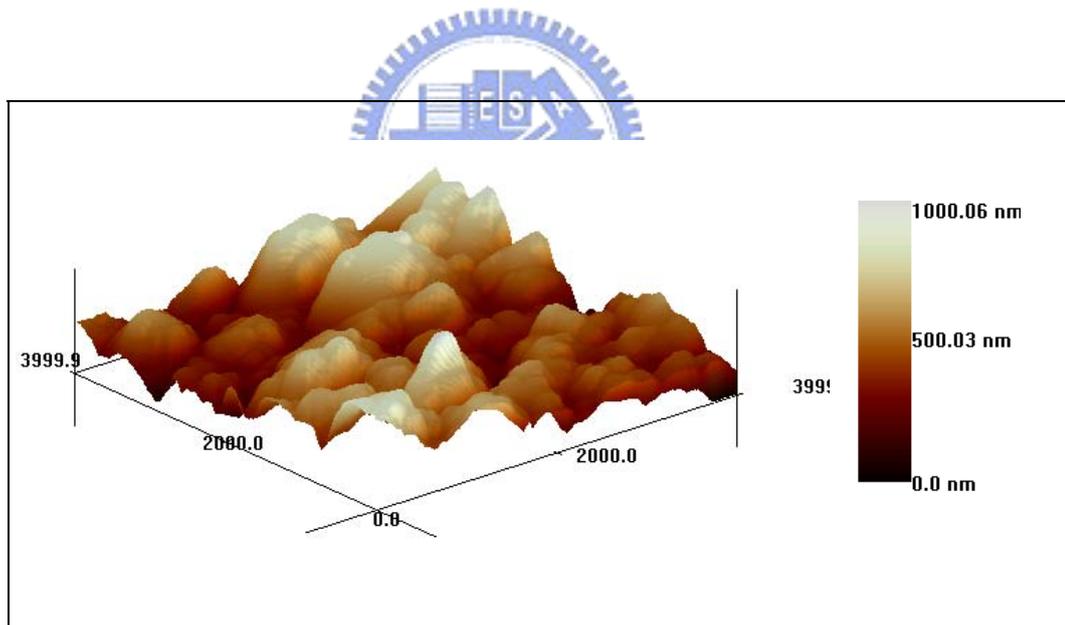


圖 4-12. O₂ plasma 改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像

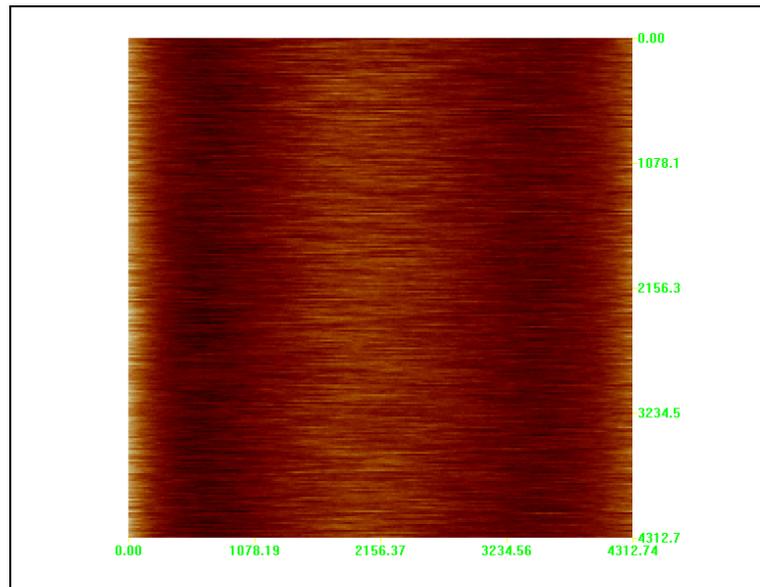


圖 4-13.機械粗化改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 粗糙度分析

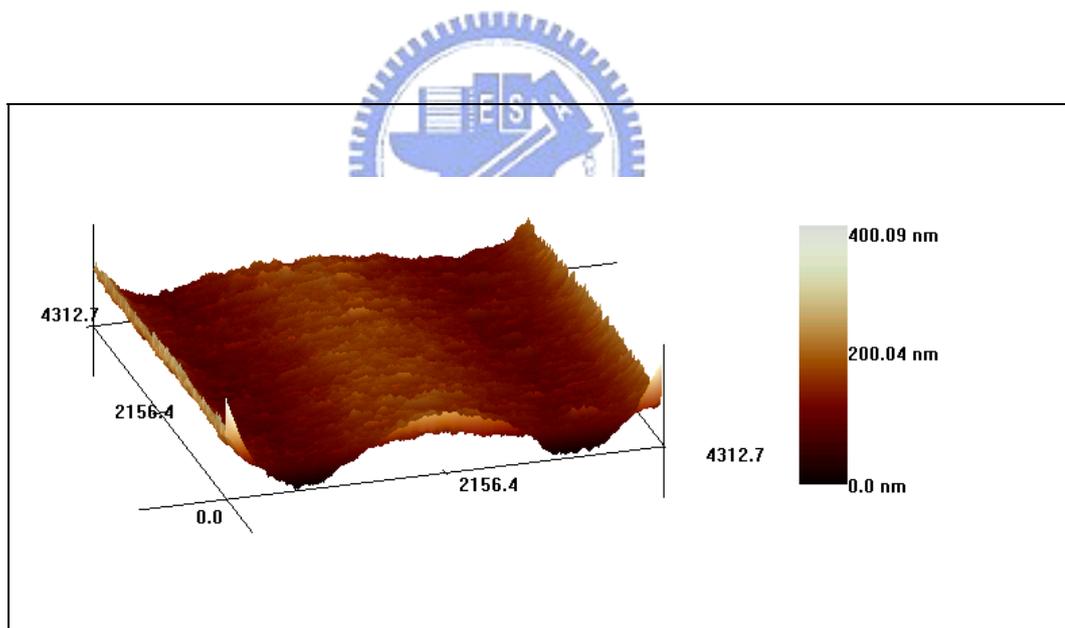


圖 4-14.機械粗化改質之表面濺鍍銅薄膜 AFM 立體影像

4.3 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析

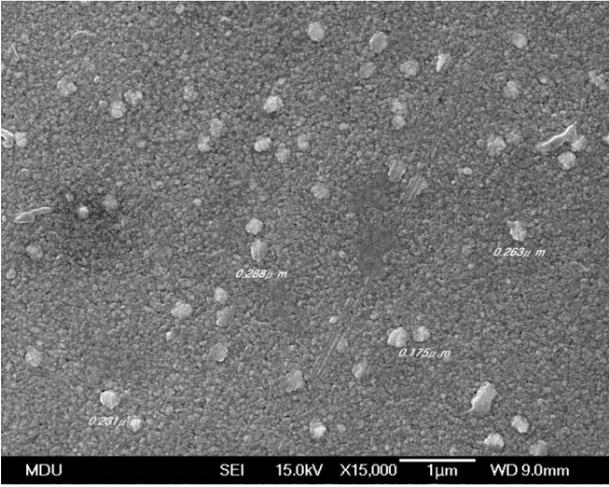
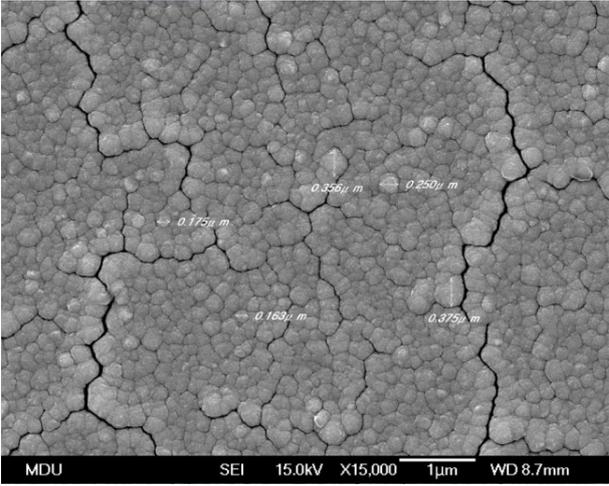
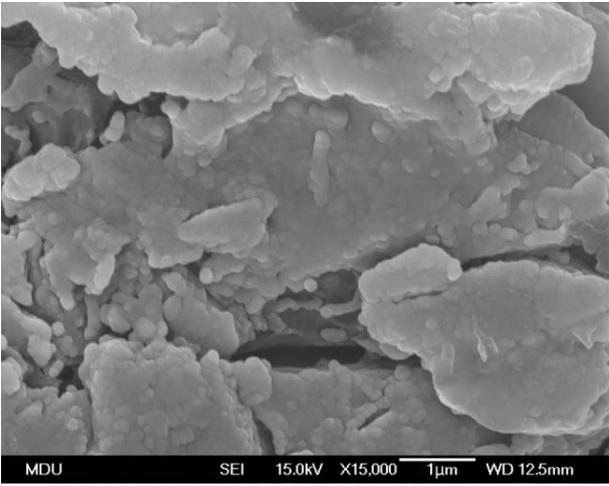
本實驗操作是由明道大學材料科學與工程學系之貴儀中心所進行，分別以 15kV 之操作電壓進行三種不同表面改質處理之 PMMA 板顯微結構拍攝，拍攝倍率為 15000 倍率。

未改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析、O₂ plasma 改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析、機械粗化改質 PMMA 濺鍍銅薄膜 SEM 分析如表 4-8 所示。

觀察表面未改質製程其薄膜表面顯得較為緊密，並可清晰看出晶核成長結構相接形成連續薄膜。經由 O₂ plasma 改質製程之薄膜結構，在其觀察上可以清楚看到薄膜形成過程中，受到自由基吸引的部分造成薄膜與薄膜之間有明顯的區隔間隙。表面經由機械粗化改質之薄膜呈現不規則片狀分佈，鍍膜以堆疊方式相互沉積。

依據薄膜成長模式來說明，由於表面未經過改質處理因此薄膜生長模式相較於其餘兩種製程其沉積物質之間較傾向彼此相互鍵結，此成長模式類似島狀生長(Volmer-Weber)。O₂ plasma 改質造成表面具有自由基分佈，因此被沉積物質的原子傾向於與基材原子鍵合，薄膜從成核階段開始即採取二維擴展模式，成長模式類似層狀生長(Frank-van Eerwe)。機械粗化改質薄膜成長模式類似先層狀而後島狀的複合生長(Stranski-Krastanov)，其生長表面是表面能比較高的晶面，因此為了降低表面能，薄膜力圖將曝露的晶面改變成低能面，因而薄膜在生長到一定厚度之後，生長模式會由層狀模式向島狀模式轉變。

表 4-8. SEM 分析結果表

試片名稱	SEM 表面結構圖	操作條件
未改質		15kV 15000 倍
O ₂ plasma 改質		15kV 15000 倍
機械粗化改質		15kV 15000 倍

4.4 電性分析

三組不同表面改質之濺鍍銅薄膜試片依序劃分成圖 4-15 所示之九宮格分佈來進行電阻值量測，各組量測其阻抗值如表 4-9 所示，其電性差異性最大為機械粗化表面改質製程，其最大值為 12.028Ω ，最小值為 0.736Ω 。其中未改質製程之試片與 O_2 plasma 表面改質之試片其電性差異性性能以前者較佳，其表面未改質之試片阻抗值為最小，其平均阻抗值為 $5.44m\Omega$ ，PMMA 表面濺鍍銅薄膜電性分佈圖如表 4-10 所示。

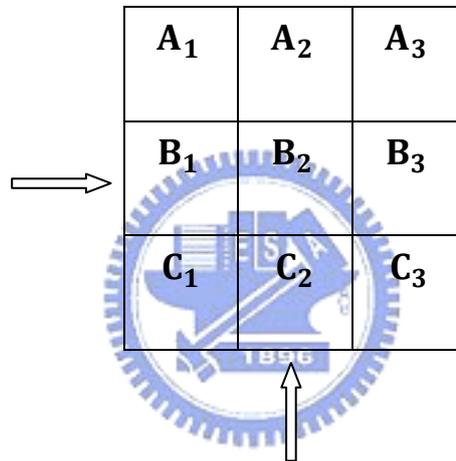


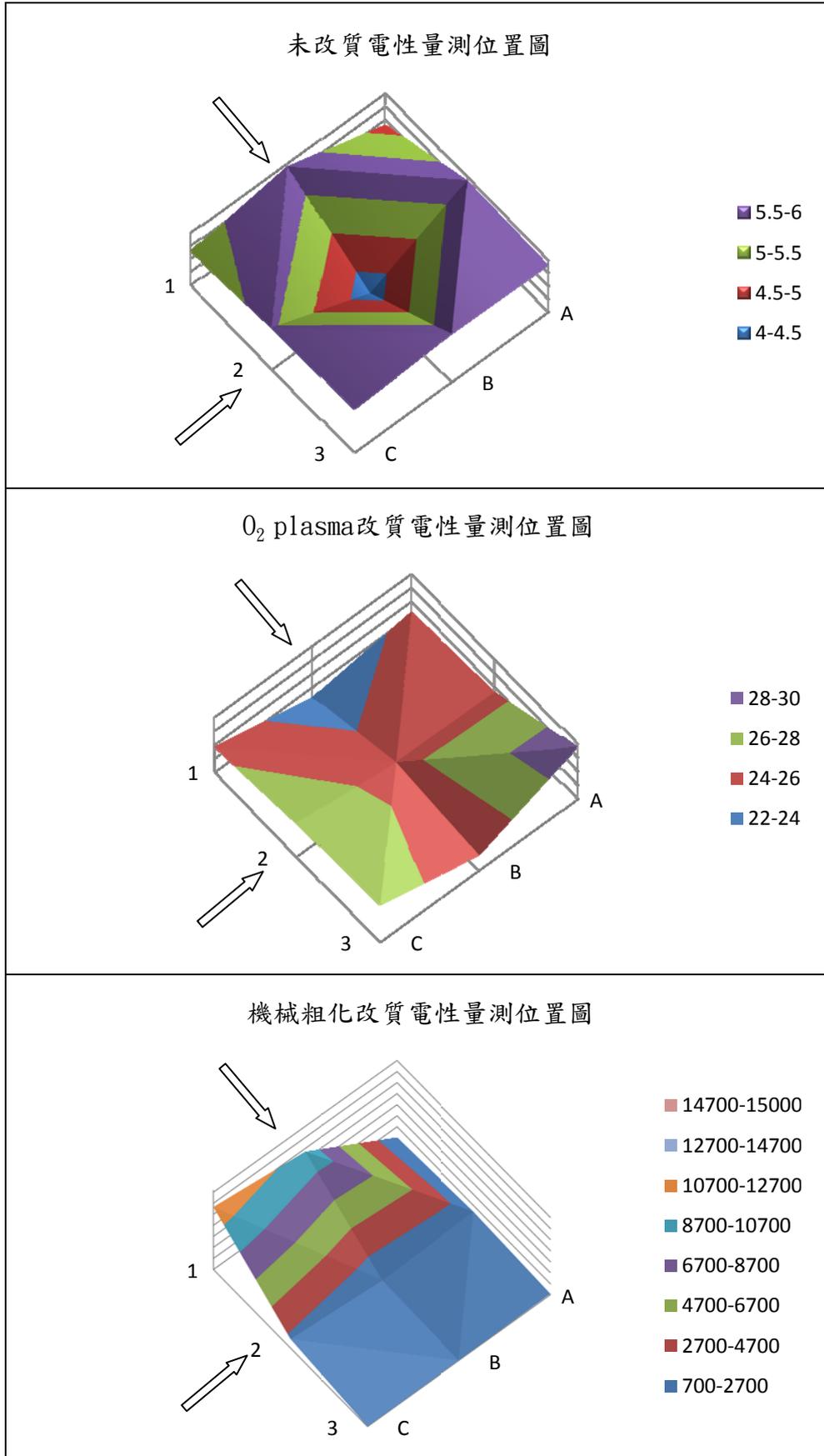
圖 4-15. 試片電性量測擷取點示意圖

表 4-9. 電性量測分佈數據整理表

試片名稱	A ₁	A ₂	A ₃	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃	Ave.
未改質	5.3	5.6	5.67	5.87	4.22	5.85	4.79	5.85	5.80	5.44
O_2 plasma	24.49	25.29	29.57	22.49	25.38	24.24	25.68	26.94	27.40	22.89
機械粗化	792.88	1567	884.43	10135	1026.4	758.62	12028	2327.8	736.15	3361.8

(單位 $m\Omega$)

表 4-10.PMMA 表面濺鍍銅薄膜電性分佈圖



4.5 電化學腐蝕試驗

一般來說，腐蝕試驗採用重量損失法存在些許問題，利用電化學技術分析腐蝕特性具備精確性、靈敏性及連續性之特色。以電化學分析法可以測量濺鍍銅薄膜在模擬燃料電池環境下的腐蝕速率，並了解在三項表面改質製程之 PMMA 板是否會影響鍍膜其腐蝕效應與腐蝕機構，本文分別從腐蝕外觀以及極化曲線來探討本次試驗結果。

圖 4-16 為濺鍍銅薄膜經過腐蝕試驗後試片外觀，濺鍍銅薄膜製程中，由於薄膜沉積膜厚較薄，在進行電化學試驗中，腐蝕速度極為快速，其所披覆之銅層受到最大腐蝕破壞，其腐蝕機制歸類為均勻性腐蝕。

三組製程中由於濺鍍銅薄膜表面並無披覆任何防蝕材質，因此三組試片試驗結果皆與圖 4-16 所示，其腐蝕電位與腐蝕電流分別為 $0.0361V$ 與 $3.017e^{-4}A$ 。比較文獻[45]黃銅於去離子水在腐蝕機制下產生氧化保護層之極化曲線，可以判別出腐蝕過程中銅薄膜腐蝕後接觸至 PMMA 板所產生的陰極極化中造成之圖 4-17 平緩曲線部分與此類似。另外，在文獻[45]提及到黃銅在 $CuCl_2$ 腐蝕試驗中腐蝕電位與腐蝕電流為 $85.84mV$ 與 $408\mu A/cm^2$ ，圖 4-18 虛線部分為預估在正常狀況下銅進行腐蝕試驗所得之極化曲線模擬圖。

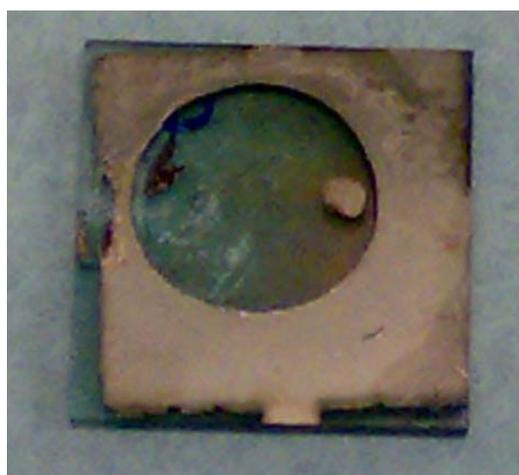


圖 4-16.腐蝕後試片圖

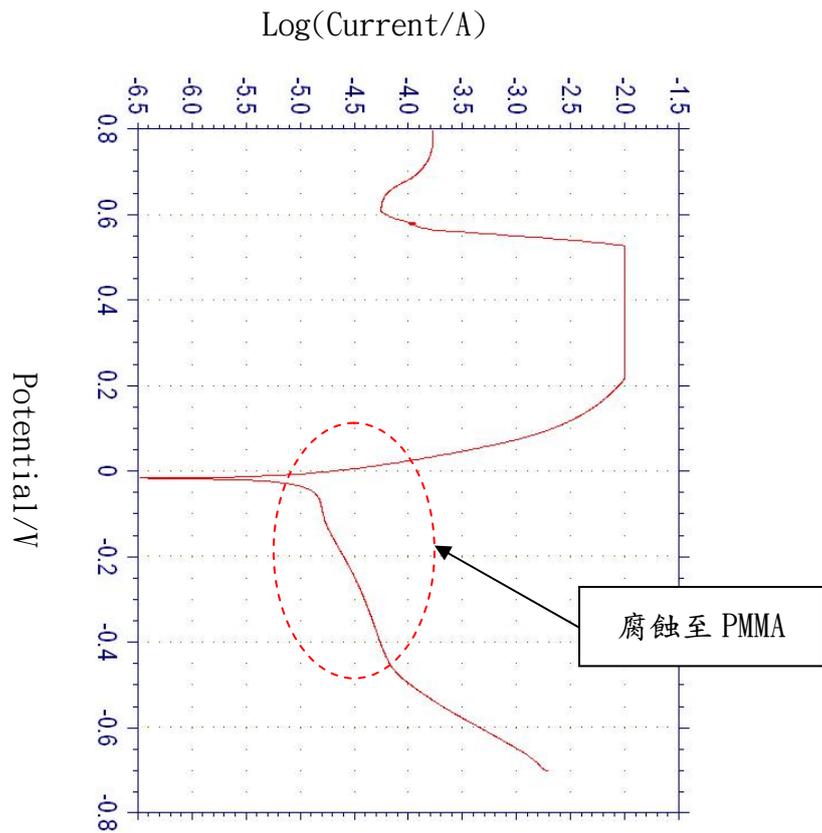


圖 4-17. 銅鍍膜電化學腐蝕試驗曲線圖

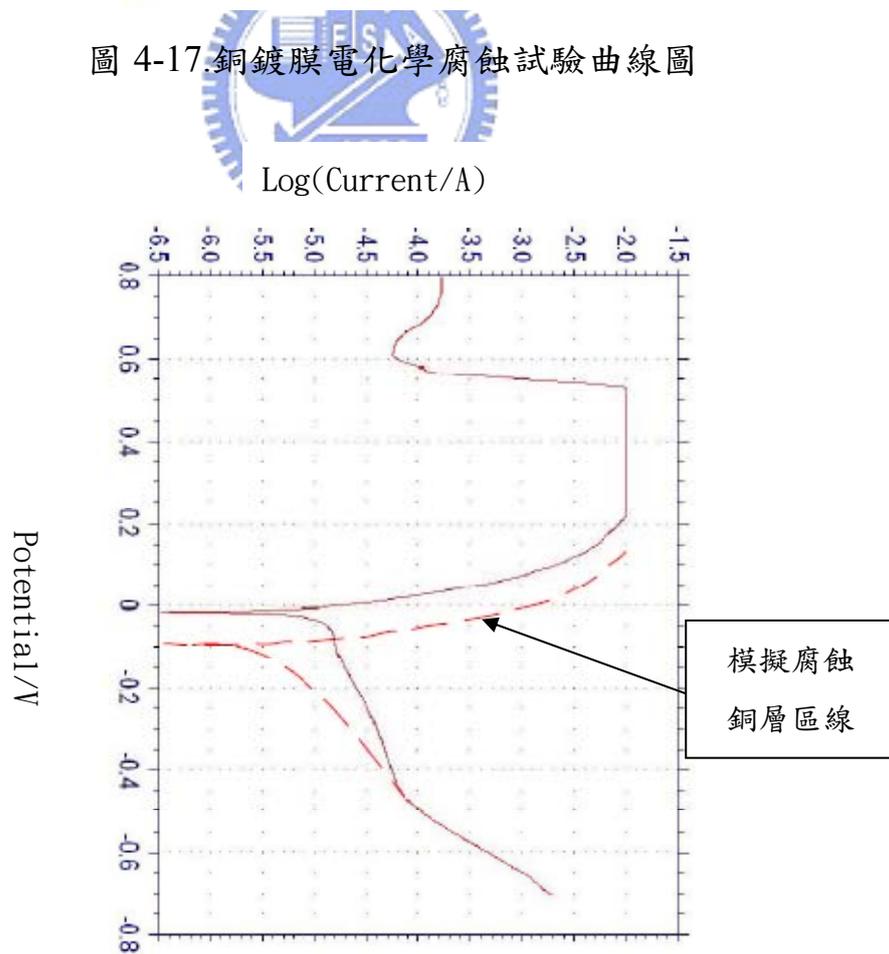


圖 4-18. 銅鍍膜電化學腐蝕試驗模擬圖

4.6 鍍膜附著力分析

此章節內容分為三個部分，其中為有效觀察鍍膜附著力與接著劑/鋁箔膠帶附著關係，先探討接著劑對於正向拉力以及鋁箔膠帶對於側向拉力的位移-拉力趨勢圖。本實驗所使用接著劑為氰丙烯酸乙酯，鋁箔膠帶為寬憶電子所生產具有低表面氧化之特性與表面吸附力強特性產品。接著劑使用膏狀主要目的為避免接著劑於鍍膜上時因為過度外力預壓所造成之壓力使鍍膜崩裂造成附著力降低。觀察接著劑以及鋁箔膠帶在每項試驗過程中保持相似的位移-拉力趨勢後，進行三種製程之濺鍍銅膜之正向、側向附著力試驗分析。

4.6.1 黏著劑正向附著力試驗分析

本實驗所使用之微拉伸試驗機其拉力感測器限制為 11N 範圍以下，試驗之圓棒直徑分別選用 1mm、2mm、3mm，硬化時間分別設定 5min、10min、15min、20min，經試驗比較後選定直徑 2mm、硬化時間 15min 其接著劑性能曲線在操作過程中較易控制以及誤差值較小。

本試驗使用軟體 WinAGSLite 2000 做為每項試驗圖像數據截取，由於此軟體並無法擷取在每個位移量的拉力值，因此藉由 AutoCAD 繪圖模組將各個試驗所得曲線轉換成點數據，並將各個點數據重新繪至成曲線分佈來了解各項試驗的差異性。各項正向拉力試驗曲線分佈圖如圖 4-19 所示，由於每項試驗拉力值皆突破 11N 的限制，因此就本試驗討論將針對於 0.25mm 位移量內，位置所對應的拉力值，由表 4-11 觀察其區線趨勢皆以往上成長趨勢分佈，途中並無轉折現象，意為接著劑在這段過程中皆展現出其黏著功能性。接著劑在試驗過程中具有微小塑性變型的性質，由圖 4-19 曲線重疊來觀察，在 0.25mm 位置所示最大與最小拉力值將近 1N 大小，其結果提供之後鍍膜正向附著力所呈現之真實拉力值依據。

表 4-11.黏著劑正向附著力試驗數據表

編號	拉力測試圖																								
01	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="flex: 1;"> </div> <div style="flex: 0.2; border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;"> <p>From 1</p> <p>To 1</p> <p>Re-draw</p> </div> </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Max-Stress</th> <th>Break-Load</th> <th>Break-Stress</th> <th>Elastic</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1mm,1mm</td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> <td>mN/mm2</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11001.0</td> <td>3501.72</td> <td>----</td> <td>----</td> <td>----</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Break-Load	Break-Stress	Elastic	Parameter					1mm,1mm	Unit	mN	mN/mm2	mN	mN/mm2	mN/mm2	1 - 1	11001.0	3501.72	----	----	----
Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Break-Load	Break-Stress	Elastic																				
Parameter					1mm,1mm																				
Unit	mN	mN/mm2	mN	mN/mm2	mN/mm2																				
1 - 1	11001.0	3501.72	----	----	----																				
02	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="flex: 1;"> </div> <div style="flex: 0.2; border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;"> <p>From 1</p> <p>To 1</p> <p>Re-draw</p> </div> </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Max-Stress</th> <th>Break-Load</th> <th>Break-Stress</th> <th>Elastic</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td>1mm,1mm</td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> <td>mN/mm2</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11001.0</td> <td>3501.72</td> <td>----</td> <td>----</td> <td>----</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Break-Load	Break-Stress	Elastic	Parameter					1mm,1mm	Unit	mN	mN/mm2	mN	mN/mm2	mN/mm2	1 - 1	11001.0	3501.72	----	----	----
Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Break-Load	Break-Stress	Elastic																				
Parameter					1mm,1mm																				
Unit	mN	mN/mm2	mN	mN/mm2	mN/mm2																				
1 - 1	11001.0	3501.72	----	----	----																				
03	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="display: flex; align-items: flex-start;"> <div style="flex: 1;"> </div> <div style="flex: 0.2; border-left: 1px solid black; padding-left: 5px;"> <p>From 1</p> <p>To 1</p> <p>Re-draw</p> </div> </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 5px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Max-Stress</th> <th>Max-Stroke</th> <th>Break-Load</th> <th>Break-Stress</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> <td>mm</td> <td>mN</td> <td>mN/mm2</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11010.0</td> <td>3504.59</td> <td>0.38367</td> <td>----</td> <td>----</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Max-Stroke	Break-Load	Break-Stress	Parameter						Unit	mN	mN/mm2	mm	mN	mN/mm2	1 - 1	11010.0	3504.59	0.38367	----	----
Data conditions	Max-Load	Max-Stress	Max-Stroke	Break-Load	Break-Stress																				
Parameter																									
Unit	mN	mN/mm2	mm	mN	mN/mm2																				
1 - 1	11010.0	3504.59	0.38367	----	----																				

表 4-11.黏著劑正向附著力試驗數據表 (續)

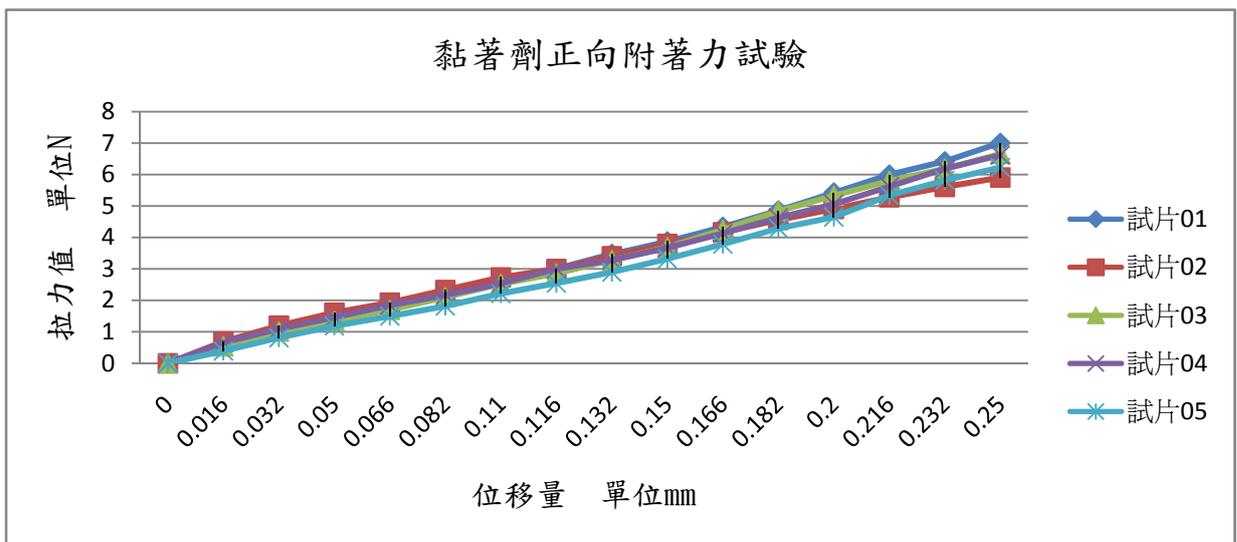
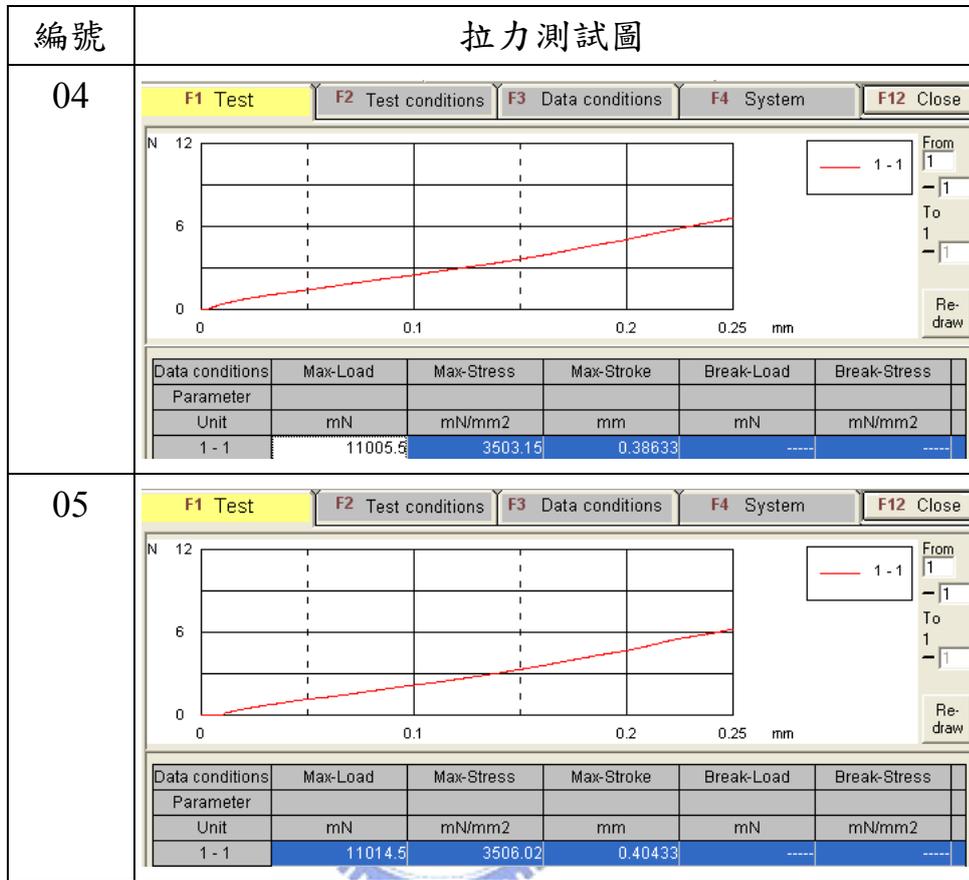


圖 4-19.黏著劑正向拉力試驗曲線分佈圖

4.6.2 鋁箔膠帶黏著拉力試驗分析

依據第三章所規劃側向附著力試驗，鋁箔膠帶與試片表面黏著接觸面積 $5 \times 10 \text{mm}^2$ ，在微拉伸試驗機 11N 範圍限制下可以有效黏著於試片表面，其餘皆因為接觸面積不足而直接與試片剝離，鋁箔膠帶在進行側向拉力試驗過程中所得數據圖如表 4-12 所示。微拉伸試驗機操作軟體並無法擷取在每個位移量的拉力值，因此藉由 AutoCAD 繪圖模組將各個試驗所得曲線轉換成點數據，並將各個點數據重新繪至成曲線分佈來了解各項試驗的差異性，各試驗數據比較如圖 4-20 所示。

表 4-12. 鋁箔膠帶黏著拉力試驗數據表

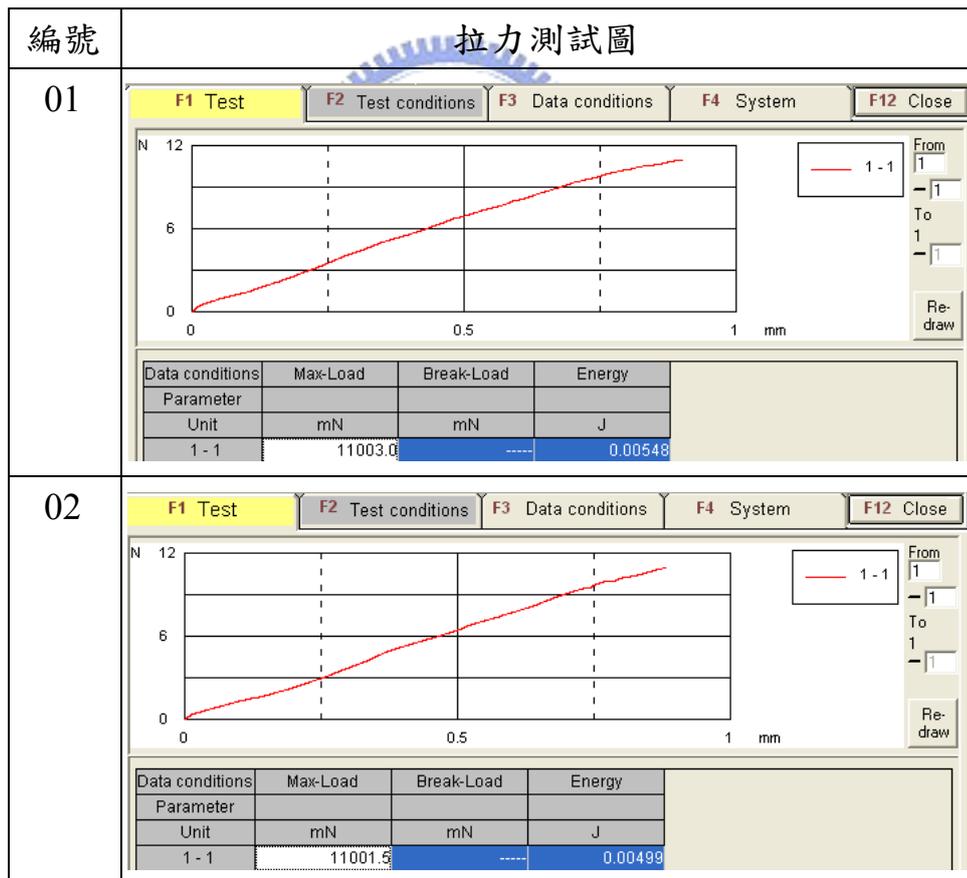
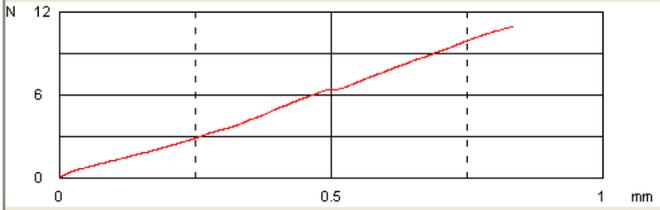
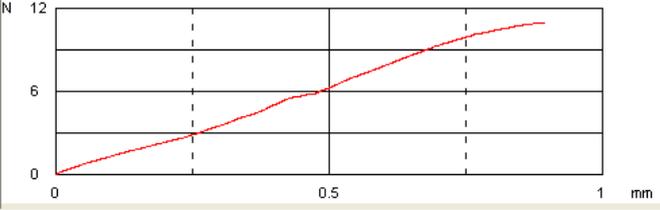
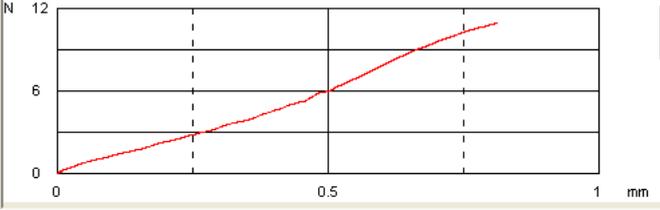


表 4-12. 鋁箔膠帶黏著拉力試驗數據表 (續)

編號	拉力測試圖																
03	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> <tr> <th>Unit</th> <th>mN</th> <th>mN</th> <th>J</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11004.0</td> <td>-----</td> <td>0.00448</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11004.0	-----	0.00448
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy														
Parameter																	
Unit	mN	mN	J														
1 - 1	11004.0	-----	0.00448														
04	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> <tr> <th>Unit</th> <th>mN</th> <th>mN</th> <th>J</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11002.0</td> <td>-----</td> <td>0.00516</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11002.0	-----	0.00516
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy														
Parameter																	
Unit	mN	mN	J														
1 - 1	11002.0	-----	0.00516														
05	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <div style="display: flex; justify-content: space-between; border-bottom: 1px solid black;"> F1 Test F2 Test conditions F3 Data conditions F4 System F12 Close </div> <div style="text-align: center;">  </div> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse; margin-top: 10px;"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <th></th> <th></th> <th></th> </tr> <tr> <th>Unit</th> <th>mN</th> <th>mN</th> <th>J</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11001.0</td> <td>-----</td> <td>0.00422</td> </tr> </tbody> </table> </div>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11001.0	-----	0.00422
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy														
Parameter																	
Unit	mN	mN	J														
1 - 1	11001.0	-----	0.00422														

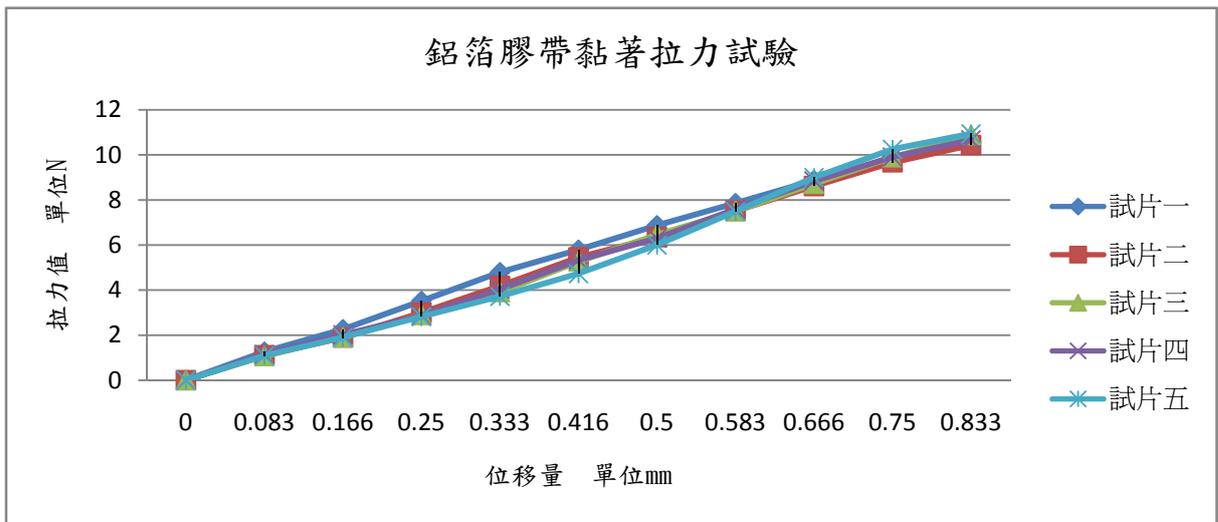


圖 4-20. 鋁箔膠帶黏著拉力試驗區線分佈圖



4.6.3 鍍膜正向附着力分析

PMMA 表面未改質-濺鍍銅薄膜正向附着力試驗如表 4-13 所示、PMMA 表面 O_2 plasma 改質-濺鍍銅薄膜正向附着力試驗如表 4-14 所示、PMMA 表面機械粗化改質-濺鍍銅薄膜正向附着力試驗如表 4-15 所示，三者曲線趨勢與先前試驗所得趨勢相同，其試驗結果以表面機械粗化改質在其附着力的表現上較佳，鍍膜正向附着力各試驗比較圖如圖 4-21 所示。

表 4-13.未改質-濺鍍銅薄膜正向附着力試驗

編號	試驗區線圖	最大拉力值																
01	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>2712.00</td> <td>---</td> <td>0.00031</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	2712.00	---	0.00031	2712.0mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	2712.00	---	0.00031															
02	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>3103.50</td> <td>---</td> <td>0.00026</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	3103.50	---	0.00026	3103.5mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	3103.50	---	0.00026															
03	<table border="1"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>2125.00</td> <td>---</td> <td>0.00013</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	2125.00	---	0.00013	2125.0mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	2125.00	---	0.00013															

表 4-14. O₂ plasma 改質-濺鍍銅薄膜正向附著力試驗

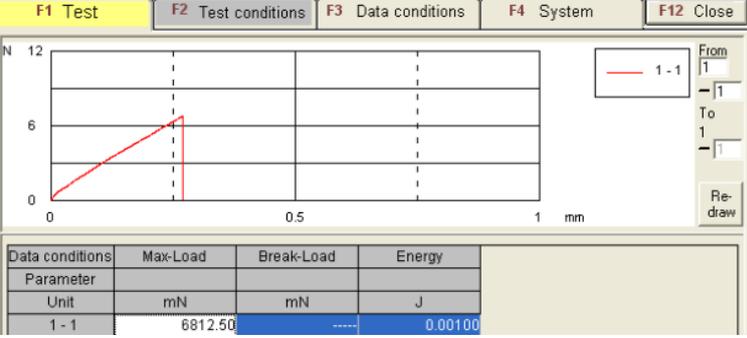
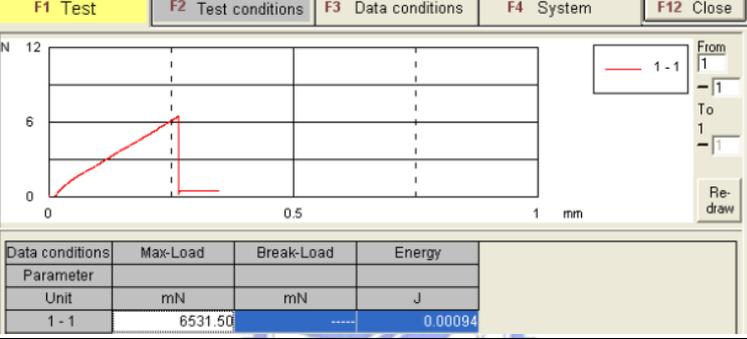
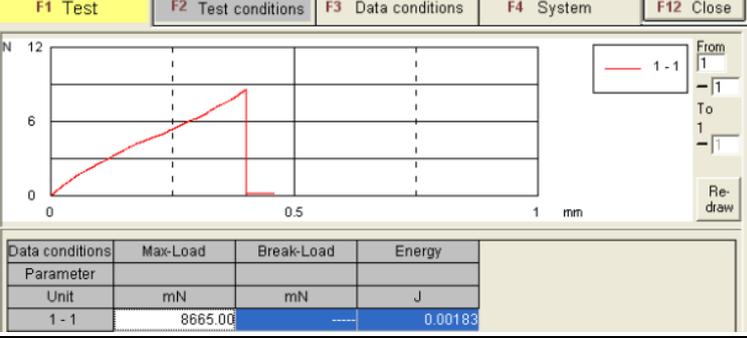
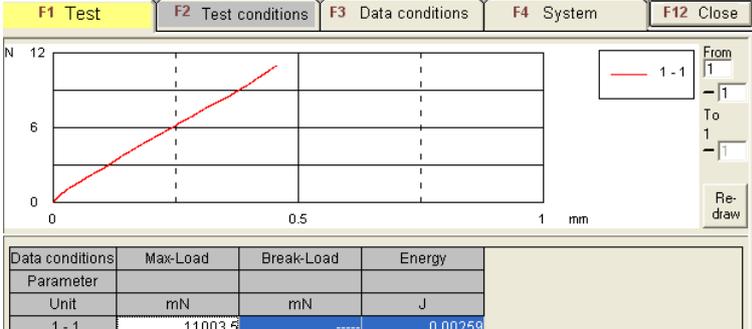
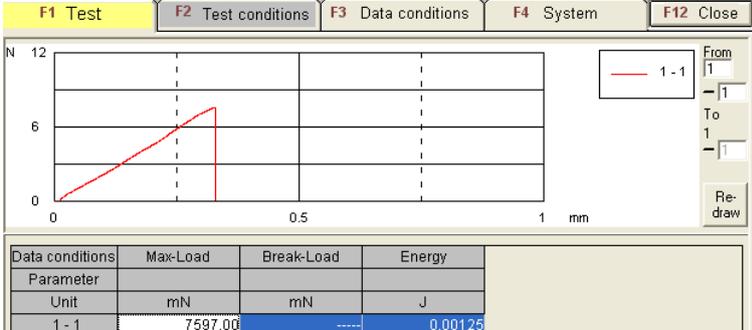
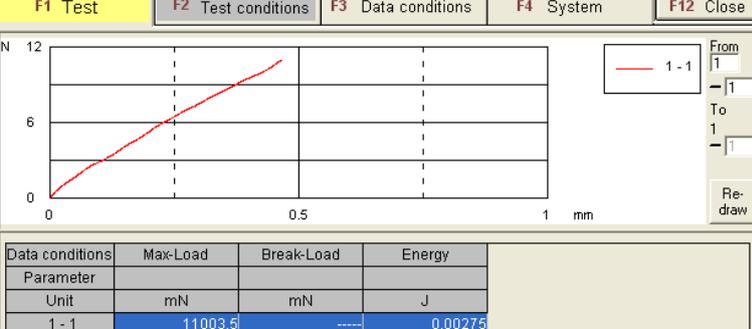
編號	試驗區線圖	最大拉力值																
01	 <table border="1" data-bbox="405 683 1152 779"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>6812.50</td> <td></td> <td>0.00100</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	6812.50		0.00100	6812.5mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	6812.50		0.00100															
02	 <table border="1" data-bbox="405 1032 1152 1131"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>6531.50</td> <td></td> <td>0.00094</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	6531.50		0.00094	6531.5mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	6531.50		0.00094															
03	 <table border="1" data-bbox="405 1384 1152 1482"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Parameter</td> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td>Unit</td> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> <tr> <td>1 - 1</td> <td>8665.00</td> <td></td> <td>0.00183</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	8665.00		0.00183	8665.0mN
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	8665.00		0.00183															

表 4-15.機械粗化改質-濺鍍銅薄膜正向附著力試驗

編號	試驗區線圖	最大拉力值
01	 <p>Max-Load: 11003.5 mN Break-Load: mN Energy: 0.00259 J</p>	>11N
02	 <p>Max-Load: 7597.00 mN Break-Load: mN Energy: 0.00125 J</p>	7597mN
03	 <p>Max-Load: 11003.5 mN Break-Load: mN Energy: 0.00275 J</p>	>11N

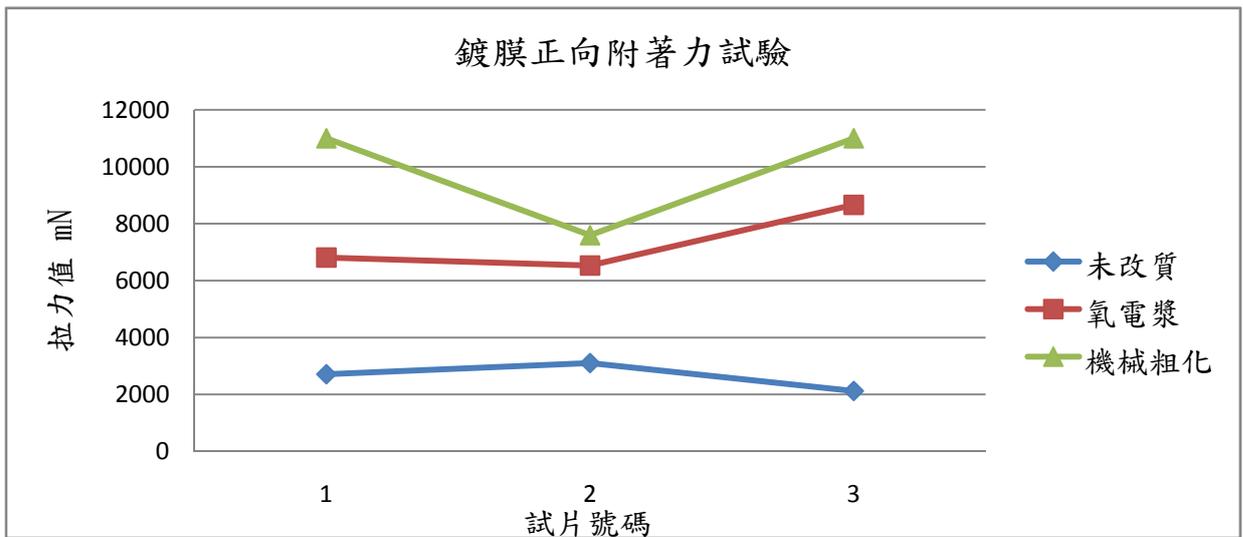


圖 4-21.鍍膜正向附着力試驗比較圖



4.6.4 鍍膜側向附着力分析

利用鋁箔膠帶分別進行三種表面改質之 PMMA 板銅鍍膜側向附着力試驗數據圖如表 4-16 所示，此三種製程在 11N 下皆未造成鍍膜完全剝離現象，其中觀察未改質 PMMA 板附着力曲線可觀察出在接近曲線後半段曲線有趨於平緩趨勢，觀察其圖 4-23，未改質 PMMA 板在鋁箔膠帶尾端有造成些許剝離狀態，其側向附着力現象 O_2 plasma 改質與機械粗化改質在曲線分佈上以及試驗後試片觀察後有較佳的附着力現象，本試驗側向操作實體圖如圖 4-22 所示。

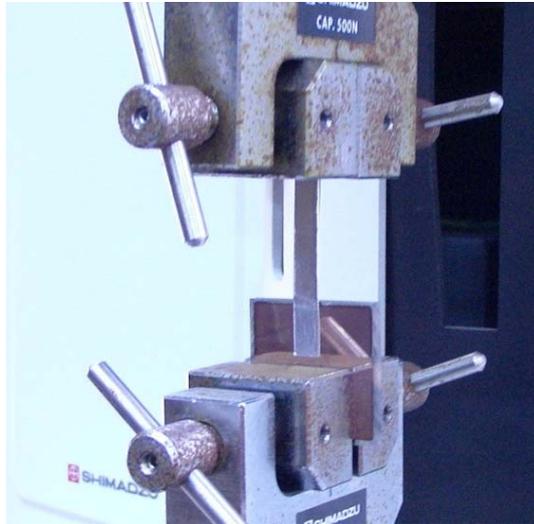


圖 4-22.鍍膜側向附着力操作實體圖

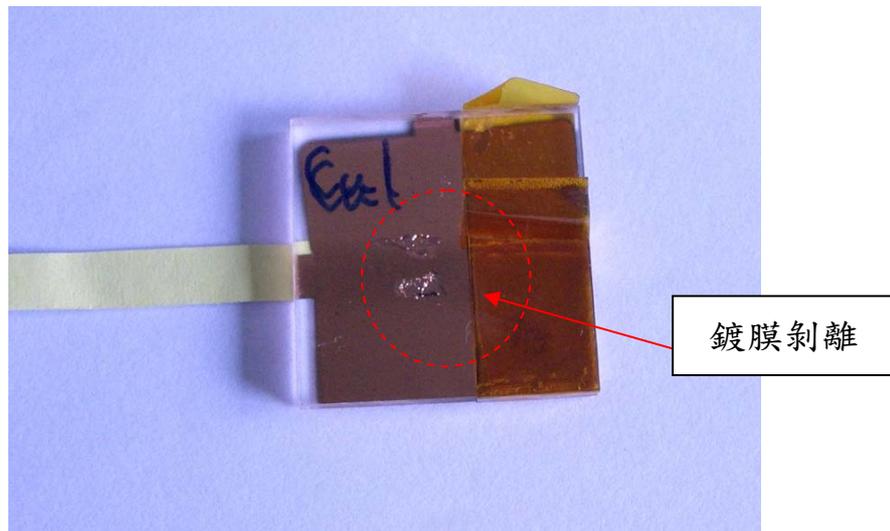
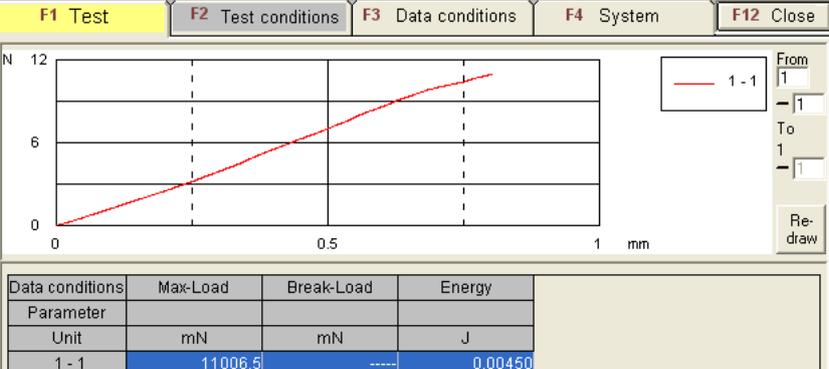
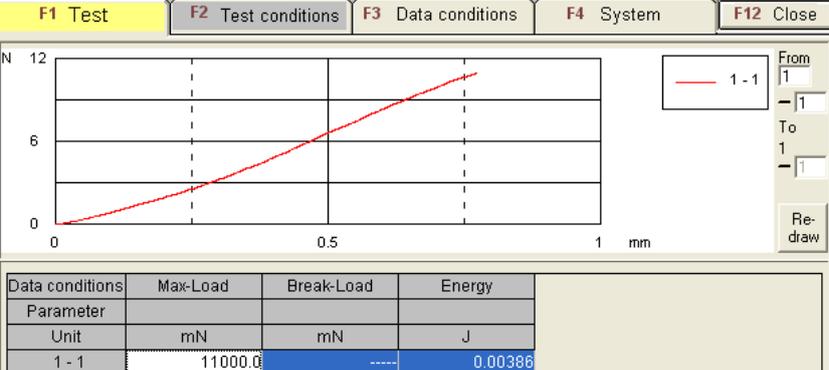
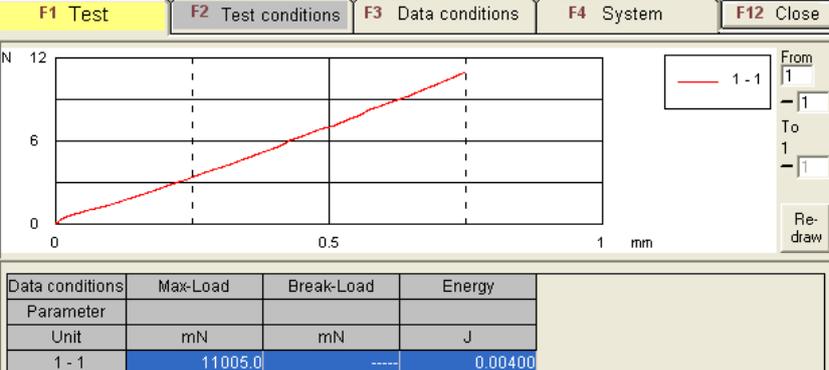


圖 4-23.未改質 PMMA 濺鍍銅薄膜試驗後圖片

表 4-16. 濺鍍銅薄膜側向附著力試驗

試片名稱	試驗區線圖	最大拉力值																
未改質	 <table border="1" data-bbox="391 716 1220 817"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <th>Unit</th> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11006.5</td> <td>-----</td> <td>0.00450</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11006.5	-----	0.00450	>11N
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	11006.5	-----	0.00450															
氧電漿	 <table border="1" data-bbox="391 1126 1220 1227"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <th>Unit</th> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11000.0</td> <td>-----</td> <td>0.00386</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11000.0	-----	0.00386	>11N
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	11000.0	-----	0.00386															
機械粗化	 <table border="1" data-bbox="391 1536 1220 1637"> <thead> <tr> <th>Data conditions</th> <th>Max-Load</th> <th>Break-Load</th> <th>Energy</th> </tr> <tr> <th>Parameter</th> <td></td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <th>Unit</th> <td>mN</td> <td>mN</td> <td>J</td> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>1 - 1</td> <td>11005.0</td> <td>-----</td> <td>0.00400</td> </tr> </tbody> </table>	Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy	Parameter				Unit	mN	mN	J	1 - 1	11005.0	-----	0.00400	>11N
Data conditions	Max-Load	Break-Load	Energy															
Parameter																		
Unit	mN	mN	J															
1 - 1	11005.0	-----	0.00400															

第五章、結論

本研究探討三種不同 PMMA 表面改質製程與其表面濺鍍銅薄膜在各項性能上的比較，其製程的結果提供一層具導電層表面，使未來進行化學電鍍增厚時可以有效的進行導電膜沉積，並探討其製程與附著力的關係，使未來進行氣體流道切削時有一個參考依據，其結論部分如下所述：

1. 觀察 AFM 粗糙度分析與其鍍膜附著力影響，機械粗化增加其表面活性使鍍膜披覆於表面，其銅原子排列結構比起 O_2 plasma 改質與未改質處理更加緻密。
2. 未改質及 O_2 plasma 表面改質處理之電性量測性能較優，皆有達到業界標準，機械粗化製程部分，雖銅膜均勻披覆其表面，但其機械粗化造成其表面起伏度較大因此間接影響其電性性能。
3. 由 SEM 圖分析三種改質製程，機械粗化製程之薄膜晶界面積比起其餘兩種較多，且以不規則堆疊方式沉積，因此造成其電阻率較大。
4. 機械粗化進行之表面改質製程在其附著力性能上較優，未改質 PMMA 表面處理其鍍膜附著力最低。
5. O_2 plasma 表面改質與機械粗化表面改質其鍍膜正向附著力其拉應力值大於 0.6MPa，其值優於同膜厚之內應力理論值。
6. 依造目前所測之電阻值， O_2 plasma 表面改質平均電阻為 22.89m Ω ，機械粗化改質平均電阻為 3361.8m Ω 。
7. 依造目前綜合之結果，以 O_2 plasma 表面改質之電性與附著力較適用雙極板製備流程。
8. 表 5-1 為目前所製備之雙極板在成本與性能之比較，單一雙極板體積規格為 10cm*10cm*1.5cm。

本研究在雙極板製備上提供一個新的製備方式，目前本研究內容僅針對規劃非導體金屬化流程前半段做為探討部分，在未來研究之考量所建議部分如下所述：

1. 本文所選用塑板為 PMMA 材質，在文獻蒐集中亦有 PP 板性質在燃料電池環境中適用，因此在未來研究上亦可選用此塑板來進行表面改質等研究探討。

2. 鍍膜的附著力不僅僅要考慮流道切削過程中鍍膜的側向力，在燃料電池運作中氣體與水氣亦為側向流動，因此鍍膜側向力的考量遠大於正向附著力影響，本文中所用鍍膜材質為銅，未來可以比較不同的金屬材質披覆在塑板上其展現的側向附著力。
3. 由電化學腐蝕試驗中了解，由於銅薄膜表面並沒有添加抗腐蝕成分，因此在試驗中發生腐蝕現象相當快速，在之後的研究中可以找尋抗腐蝕性、導電性及附著性佳的鍍膜材料來做為雙極板導電層材料。

燃料電池中以雙極板約佔 90%的體積，是影響電池功率密度和製作成本的重要因素，本研究目的提供一個新的製程方式來改善目前雙極板在體積、成本與重量上所面臨的問題，其所要進行的細部研究尚待未來研究者持續不斷的進行，使 PEMFC 在各個應用領域範圍可朝向微小化、輕量化及成本降低等優勢。

表 5-1.各式雙極板成本比較

雙極板材質	重量	材料成本	加工成本	電阻抗比較
金屬板	~1200g	~550 元	~3500 元	19.6~63.7mΩ
碳板	~260g	~600 元	~4500 元	59mΩ
複合碳板	~260g	整體評估與碳板相同	~4500 元	98mΩ
塑膠金屬化板	~200g	~50 元	~1000 元流道切削 ~1500 元鍍膜費用	22.89mΩ

(金屬板、碳板、複合碳板電阻抗數據依文獻蒐集)

第六章、參考文獻

- [1] 黃鎮江，燃料電池，全華科技圖書股份有限公司，2003。
- [2] 陳科宏、陳世明、馬振基*、關旭強、吳漢朗，燃料電池雙極板之製程及其性質之研究，清華大學化工系、工研院材料所，2003。
- [3] 林建良，鄭耀宗，朱啟寶，彭宗平，以 PEMFC 做為小型攜帶式電力的可行性實驗研究，燃料電池論文集，經濟部能源委員會，p109~119，1999。
- [4] 鄭耀宗，徐耀昇，燃料電池技術進展的現況分析，燃料電池論文集，經濟部能源委員會，p15~27，1999。
- [5] <http://www.fuelcell.com/>
- [6] 工研院 IEK，燃料電池產業未來之趨勢與投資機會，2007/05
- [7] 本間 琢也 監修/王建義 編譯，圖解燃料電池百科，全華科技圖書股份有限公司，2004。
- [8] Allen Hermann, Tapas Chaudhuri, Priscila Spagnol, Bipolar plates for PEM fuel cells-A review, International Journal of Hydrogen Energy 30(2005)1297-1302。
- [9] Robert C. Makkus, Arno H.H Janssen, Frank A. de Bruijn and Ronald K.A.M. Mallant, Stainless steel for cost-competitive bipolar plates in PEMFCs, Fuel Cells Bulletin Volume : 3, Issue : 17, pp.5-9, February, 2000.
- [10] D.P. Davies ; Adcock, P.L; M. Turpin, S.J Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry, v30, n1, p 101-105, 2000
- [11] James Larminie, Andrew Dicks, Fuel Cell Systems Explained, John Wiley, 2001
- [12] Horung, R ; Kappelt, G. , Bipolar plate materials development using Fe-based alloys for solid polymer fuel cells, Journal of Power Sources, Volume: 72, Issue: 1, pp. 20-21, March 1998
- [13] D.P. Davies ; Adcock, P.L; M. Turpin, S.J Rowen, Bipolar plate materials for solid polymer fuel cells, Journal of Applied Electrochemistry, v30, n1, p 101-105, 2000

- [14] Wind,J ; Spañh,R ; Kaiser,W ; Boñhm, G , Metallic bipolar plates for PEM fuel cells , Journal of Power Sources Volume: 105, Issue: 2,p154-158,March 2002
- [15] Heli Wang, Mary Ann Sweikart and John A.Turner,Stainless steel as biolar plate material for poltmer electrolyte membrane fuel cell , Journal of Power Sources, Vol.115, pp.243-251.(2003)
- [16] Wilson ; Mahlon ; S , Composite bipolar plate for electrochemical cells , WO00/25372 , 2000
- [17] E.A. Cho, U.S. Jeon, H.Y. Ha, S.A. Hong and I.H. Oh,Charac-teristics of composite bipolar plates for polymerelectrolyte membrane fuel cells,Journal of Power Sources,Vol.125,pp.178-182.(2004)
- [18] 陳皇任，結合反應氣體流道與冷卻流道之 PEMFC 雙極板的研製，大葉大學，94 年 6 月。
- [19] 黃進生，塑膠電鍍，高分子工業，25，22 (1989)。
- [20] 張中良，光電工業研究所次微米小組工程師，非導體表面之金屬化，工業材料 85 年 4 月 112 期。
- [21] M. Pounovic, Plating, 55 (1968) 1161。
- [22] J. Dugasz and A. Szasz, “Factors Affecting the Adhesion of Electroless Coating”, Sur. Coating Technol., 58 (1993)57.
- [23] F. Pearlstein, “Electroless Nickel Deposition”, Metal Finishing, 53 (Aug. 1955) 59.
- [24] N. Feldstein and J. A. Weiner, “Surface Characterization of Sensitized and Activated Teflon”, J. Electrochem. Soc., 120(4), (1973) 475.
- [25] 楊新登，Crimson-再談直接鍍孔，電路板資訊，60，78 (1993)。
- [26] 蔡育純，直接電鍍製程發展與應用之研究，國立清華大學化學工程學系，民國 86 年 6 月。
- [27] D.A.Radovsky,Poughkeepsite,and B.J.Ronkese,Method of electroplating on a dielectric base,U.S.Patent No.3,099,608,(1963)。
- [28] Wan, Chi-Chao , Review of the technology development of direct metallization , Pro. Natl.Sci.Counc.ROC(A) , 1999 v23 n3 p 365-368 。
- [29] 楊世銘，直接電鍍之簡介，電路板資訊，80，64(1994)。

- [30] W.Metzger , J.Hupe , and , W.Kronenberg , New process for direct through-hole plating of printed circuit boards , Plat. Sufr. Finish. , 77 , 28(1990)。
- [31] 王建成、江怡穎、萬其超，非導體之直接電鍍，工業材料，118 期，85 年 10 月。
- [32] 衣寶廉 著、陳憲偉 校訂，燃料電池 Fuel Cell，五南圖書出版股份有限公司，2003。
- [33] 賴耿陽 編著，塑膠金屬化加工技術，復漢出版社，民國 88 年。
- [34] 劉偉均著，材料實驗，華泰文化事業有限公司，1997。
- [35] 莊東漢著，材料分析與檢測實驗，五南圖書出版股份有限公司，2006。
- [36] 伊藤公正原著，廖明隆編譯，塑膠材料手冊，台灣文源書局有限公司
- [37] 吳信達，DMFC 之性能測試與系統設計，明道管理學院，95 年 7 月。
- [38] 陳建任，PVD/CVD 真空鍍膜設備專題研究，高雄市/金屬工業研究發展中心，1999。
- [39] 李輝煌著，田口方法/品質設計的原理與實務，高立圖書有限公司，民 89。
- [40] <http://nsl.phys.ncue.edu.tw/sem.htm>
- [41] 高正雄，“超 LSI 時代-電漿化學”，復漢出版社,台南市,(1999)p.1
- [42] L.Davis,“Properties of Transparent Conducting Oxides Deposited at Room Temperature”,Thin Solid Films,Vol. 236,(1993) p.1
- [43] H. L. Hartnagel, A. K. Jain and C. Jagadish, “Semiconducting Transparent Thin Films”, Institute of Physics Publishing,70 Philadelphia, (1995) p.22
- [44] K. N. Tu, J. W. Mayer and L. C. Feldman, “Electronic Thin Film Science”, Macmillan Publishing Company, New York, (1992)
- [45] 江景昇，黃銅於原子力顯微鏡接觸式量測模式造成之應力腐蝕，台灣科大，95 年 4 月。