

國防科技學術合作研究計畫成果報告

* * * * *

* 先進熱管理材料- *

* 奈米金屬基複合材料研製 *

* * * * *

計畫編號：NSC93-2623-7009-005

執行期間：九十三年一月一日 至 九十三年十二月三十一日

計畫主持人：涂 肇 嘉

共同主持人：許 文 榮

執行單位：國立交通大學 材料科學與工程系所

合作單位：中山科學研究院 材料暨光電研究所 材料加工組

中華民國九十四年二月十二日

目錄

第一章 研究背景.....	8
1.1. 熱管理.....	8
1.2. 金屬基複合材料及其製造方法.....	10
1.2.1. 粉末冶金.....	12
1.2.2. 複合鑄造.....	13
1.2.3. 複合電鍍.....	14
第二章 文獻回顧.....	16
第三章 研究目的.....	18
第四章 實驗步驟.....	19
4.1. 複合電鑄母模基材選用及備製.....	19
4.2. 電化學電池組裝.....	20
4.3. 鍍液組成及複合電鑄參數.....	21
4.4. 複合電鑄之工件機械性質評估及表面形貌觀察....	21
4.4.1. 鍍層斷面組織觀察.....	21
4.4.2. 鍍層斷面硬度分析.....	22
4.4.3. Zeta Potential.....	23
4.4.4. 導熱係數.....	24

4.4.5. 熱膨脹分析.....	25
第五章 結果與討論.....	27
5.1. 鍍層顯微組織觀察及斷面微硬度測試.....	27
5.2. 鍍層斷面 SEM 觀察及成分分析.....	37
5.3. 複合鍍層中粉體含量估計.....	38
5.4. 熱性質分析.....	38
5.5. 鍍層 XRD 繞射分析.....	39
5.6. 鍍層 TEM 顯微結構觀察.....	40
第六章 結論.....	42
第七章 參考文獻.....	45

表目錄

表一 常見材料之導熱係數及密度.....	9
表二 材料熱膨脹係數.....	11

圖目錄

圖 1 不銹鋼電極示意圖.....	19
圖 2 電化學電池組裝示意圖.....	20
圖 3 奈米級 SiC 粉末於不同 pH 值下之 Zeta Potential.....	24
圖 4 實驗步驟流程圖.....	26
圖 5.1 60 °C，無添加 SiC，0.12A/cm ² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	46
圖 5.2 60 °C，奈米級 SiC 10g/L，0.12A/cm ² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	47
圖 5.3 60 °C，奈米級 SiC 20g/L，0.12A/cm ² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	48
圖 5.4 60 °C，奈米級 SiC 40g/L，0.12A/cm ² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	49

圖 5.5	60	，無添加 SiC ，電流密度 $0.24A/cm^2$ ，硫尿與潤濕劑 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	50
圖 5.6	60	，奈米級 SiC 10g/L ， $0.24A/cm^2$ ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	51
圖 5.7	60	，奈米級 SiC 20g/L ， $0.24A/cm^2$ ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	52
圖 5.8	60	，奈米級 SiC 40g/L ， $0.24A/cm^2$ ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	53
圖 5.9	25	，微米級 SiC 20g/L ， $0.12A/cm^2$ ，無添加劑之鍍層 斷面金相與其硬度分佈.....	54
圖 5.10	25	，微米級 SiC 20g/L ， $0.12A/cm^2$ ，添加六甲基 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	55
圖 5.11	25	，微米級 SiC 20g/L ， $0.12A/cm^2$ ，添加 TEA 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	56
圖 5.12	25	，微米級 SiC 20g/L ， $0.12A/cm^2$ ，六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	57
圖 5.13	25	，微米級 SiC 20g/L ， $0.12A/cm^2$ ，六甲基與 TEA、 Tu 及潤濕劑各 100ppm 鍍層斷面金相與硬度分佈....	58

圖 5.14	25	，無添加 SiC , 0.12A/cm ² , 六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	59
圖 5.15	25	，微米級 SiC 10g/L , 0.12A/cm ² , 六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	60
圖 5.16	25	，微米級 SiC 20g/L , 0.12A/cm ² , 六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	61
圖 5.17	25	，微米級 SiC 40g/L , 0.12A/cm ² , 六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	62
圖 5.18	25	，無添加 SiC , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟 碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	63
圖 5.19	25	，微米級 SiC 10g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物鍍層斷面金相與硬度分佈.....	64
圖 5.20	25	，微米級 SiC 20g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物鍍層斷面金相與硬度分佈.....	65
圖 5.21	25	，微米級 SiC 40g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物鍍層斷面金相與硬度分佈.....	66
圖 5.22	25	，奈米級 SiC 10g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈.....	67

圖 5.23	25	，奈米級 SiC 20g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基四胺 與 TEA 及氟碳化合物鍍層斷面金相與硬度分佈.....	68
圖 5.24	25	，奈米級 SiC 40g/L , 0.12A/cm ² , 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物鍍層斷面金相與硬度分佈.....	69
圖 5.25	無添加 SiC 粉末之鍍層斷面 SEM 觀察.....		70
圖 5.26	添加微米級 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		71
圖 5.27	添加微米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		72
圖 5.28	添加微米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		73
圖 5.29	添加奈米級 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		74
圖 5.30	添加奈米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		75
圖 5.31	添加奈米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察..		76
圖 5.32	複合鍍層粉末面積比與粉末添加量關係.....		77
圖 5.33	添加微米級 SiC 粉末鍍層隨溫度升高之尺寸變化.....		78
圖 5.34	添加奈米級 SiC 粉末鍍層隨溫度升高之尺寸變化.....		78
圖 5.35	SiC 粉末含量對鍍層 CTE 之影響.....		79
圖 5.36	粒徑 1 μm 銅粉之 XRD 繞射結果.....		80
圖 5.37	添加不同克數奈米級 SiC 之鍍層 XRD 分析結果.....		81
圖 5.38	添加不同克數 SiC 微米級之鍍層 XRD 分析結果.....		81
圖 5.39	無添加 SiC 粉末之鍍層 TEM 觀察.....		82

圖 5.40 添加奈米 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 TEM 觀察.....	83
圖 5.41 添加奈米 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 TEM 觀察.....	84
圖 5.42 添加奈米 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 TEM 觀察.....	85

一、 研究背景

1.1. 熱管理

「熱管理」(Thermal Management) 於最近幾年 3C 產業中是個相當熱門且重要的議題，主要導因在於電子、通信與光電產業快速發展，而衍生出電子元件散熱問題。所謂「熱管理」是透過管理方式將個別電子元件所產生的熱量傳輸至散熱系統之過程與技術，適當的熱管理主要取決兩個要素：在元件傳輸處理過程架設適當散熱裝置，以及有效空氣流動穿過整個系統。熱管理最終目的在維持電子元件的界面溫度 (Junction temperature) 在最大操作溫度範圍內，以避免因過熱造成的性能衰退或不穩定。

目前普遍使用的散熱材料以銅、鋁為主，鋁製散熱片具有良好熱傳導率 (160-180W/m . K)，且製造成本低廉，因此普遍使用於不受空間限制的桌上型電腦。而銅製散熱片與鋁製散熱片相比較，銅的散熱效率約為鋁的 2 倍 (約 400 W/m . K)，但基於成本及重量考量，目前市場大部份散熱片材料仍以鋁為主。然而過去 20 幾年，整合技術快速發展，隨之電子元件密度和傳輸速率增加，在產業發展趨勢中，產品功能提升和體積縮小化是可以預見，傳統散熱材質無法在有限空間下大量提高其散熱表面積與降低熱阻抗值，因而有熱管理材料發展。

熱管理材料與傳統材料相比，材料具有高熱傳導、低膨脹係數和低密度等特點，且其熱傳導性能較傳統材料高出許多。先進之熱管理材料如金屬基複合材料（Metal-Matrix Composites, MMC）、碳纖維強化高分子基複合材料等皆是熱管理材料發展的重點。目前的熱管理材料使用，以金屬基複合材料應用最多，此類材料在設計上比較著重熱量的快進及快出特性，其材料比熱越小越能突顯熱量快進快出的特性。一般常見材料之導熱係數及密度對照表如表一所示。

表一 常見材料之導熱係數及密度

Material	k (W/m K)	(g/cm ³)
Silver	429	10.5
Copper	401	8.93
Aluminum	237	2.7
316 stainless steel	13.4	8.23
Carbon Fiber/Copper	78/--/720	4.2

1.2. 金屬基複合材料及其製造方法

金屬基複合材料具有低的熱膨脹係數和高熱傳導強化相，目前開發針對 graphite fiber/ copper , diamond/ aluminum , silicon carbide/ aluminum 和一些其他系統進行研究。一般常添加 SiC 和 diamond 粉末作成金屬基複合材料，SiC 粉末因其具有優異的熱物理特性，諸如：低熱膨脹係數 (Low Thermal Expansion Coefficient)、高熱傳導性 (High Thermal Conductivity) 和低比重 (Low Specific Gravity)，具有較高之機械強度，且粉末價格較 Diamond 便宜。但由於金屬基與強化添加粉末兩者材料之 CTE (Coefficient of Thermal Expansion) 差別，在其製造及熱處理過程皆會產生殘留熱應力 (Residual Thermal Stresses)，產生的殘留熱應力將會影響到複合材料之機械與物理特性。

Diamond 粉末具有良好熱傳導率、極低的介電常數和質量輕等優點，如果在電子封裝材料上鍍一薄鑽石塗層，可以提升材料的熱性能。Diamond/copper 複合材料則是應用 Diamond 粉末的特性，增加熱傳導率、降低 CTE 值、強度高和質量輕等特點，改善銅基比重的問題，若增加 diamond 於銅基鍍層中之含量，則 diamond/copper 複合材料之熱膨脹係數則相對降低，隨著熱處理溫度增加，其

diamond/copper 的 CTE 則明顯提高，其主要應用在高功率電子元件之散熱材，不過這種複合材料製造成本相對也提高許多。表二為各材料之熱膨脹係數。

表二 材料熱膨脹係數

Material	CTE (ppm/K)
Aluminum	23
Copper	16
Carbon Fiber	-1.5
Semiconductor Device	5-6

通常複合材料都遵守混合定律 (Rule of Mixture, ROM), 其公式如下：

$$P_c = P_m F_m + P_r F_r$$

P_c : performance of composite material

P_m : performance of matrix

P_r : performance of reinforcement

F_m : volume percentage of matrix

F_r : volume percentage of reinforcement

上面的式子說明了複合材料的性質是可以藉由已知的母材及強化第二相粒子的性質，還有其混合的體積比例來推估。

1.2.1. 粉末冶金

粉末冶金是將金屬、合金、或其氧化物、碳化物等粉末裝入模具內，施以高壓而成形，再進行燒結固化，或配合某些後處理以製造所需要之材料或產品之技術。如果以金屬塊為起始材料，根據一定形狀，進行機械加工，那常是較麻煩的製程。但若採用粉末冶金之製程，不需個別機械加工，就能得到所要的形狀。此乃因為粉末冶金是把金屬的顆粒微細化故常能製造形狀複雜的零件。此外，對下列幾種材料，也提供了可行且重要的製造方法。

- (1)高熔點金屬材料，如鎢，鉬，鉭等。這些材料如以其他方法加工製造，則屬不經濟或不實用。
- (2)不能以其他方式生產的材料，如：以銅與碳之混合物所製成的電刷，陶瓷與金屬合成之陶屬耐熱材料、碳化物或其他太硬或太脆的材料，常為不能以其他方式成形者。
- (3)多孔性材料，如過濾板及自潤軸承等零件。此類材料如用一般鑄

造法製造，所生成的孔隙將不規則且不相連結，並無實用價值。

藉著將不同特性粉末之混合、成形、燒結，配合大量生產及進行少樣之加工程序，目前已廣用於汽，機車零件、家電及農業機械、航空與國防設備等之零件。其成品之型式有機械零件、軸承合金、摩擦材料、磁性材料、集電材料、電氣接頭等。粉末冶金技術之優點是可以任意比例混和粉末，不受物理限制成分比例，且具高強度及質輕的材料；然而，成品具孔隙及製程需高溫高壓則使得粉末冶金技術不適合用於製造熱管理材料。

1.2.2. 複合鑄造

複合鑄造跟一般鑄造類似，此技術是於液態金屬固化之同時，將第二相的材料加入一起固化成型，並於製程中不斷攪拌以使第二相粒子與金屬液體充分混和。目前已有人利用複合鑄造的方式，將碳管先行排列於模具內，再倒入液態銅金屬，製成具有方向性之導熱工件。透過此種製造技術，可以使工件垂直與水平方向的導熱係數相差近十倍，因此可以使熱量的傳導也具有方向性。此技術之優點在於適合大量生產以降低成本，並且可以生產尺寸較大的工件，其困難點在於金

屬液體與第二相粒子間的潤濕性、模具的溫度及其冷卻速率控制，且鑄造工件強度較差，精度也較難控制。

1.2.3. 複合電鍍

複合鍍是將第二相粒子與電鍍金屬離子共沈積而獲得的一種覆層。電鍍的金屬與合金被稱為複合鍍層的基質 (Matrix)，在其中的第二相粒子被稱為分散相 (Dispersed Phase)。常用作為基質的金屬與合金有鎳、鈷、銅、鈦、鉻、鐵及鎳-鈷、銅-錫、鉛-錫合金等。做為金屬分散相的物質有氧化物(Al、Zr、Ti、Si)、碳化物(Ti、Ta、Si、W、B)、氮化物(B、Si)、硼化物(Ti、Zr、Nb)、硫化物(Mo、W)、石墨、氟化石墨、有機高分子、金屬細絲、金屬鬚晶等。若基質中的分散相選擇主要從提高耐磨性出發，則選擇陶瓷氧化物、碳化物、氮化物、硼化物等硬顆粒。如果為了提高潤滑作用，達到減少摩擦的目的，分散相則選擇硫化物、石墨、雲母等。如用於熱管理材料，則選用熱膨脹係數小，且導熱較佳的 SiC、Diamond 等。

複合鍍層的應用，目前主要有幾個方面，即提高金屬表面的耐磨性、提高金屬表面的潤滑性、提高金屬在常溫或高溫下的耐蝕性。與普通的電鍍不同，複合鍍要求沈積速度比較高，同時電鍍效率也比較高的鍍液，有利於微粒進入鍍層。鍍液與微粒間不能有太強的化學反應，為了使微粒能在溶液中很好懸浮，攪拌也比一般電鍍來得重要。

近來複合鍍的應用日漸廣泛，尤其引擎汽缸中複合鍍層的應用最

為人所熟知，其可增加引擎之耐磨耗性質及改善活塞與汽缸壁之間的潤滑問題，使得引擎的動力表現獲得一定的提升；另外，日本也將複合鍍層應用於封裝模具的改善上，在模具上覆上一層耐磨性、潤滑性良好的鍍膜，有助於工件的脫模，並延長其使用的壽命。

二、 文獻回顧

關於複合電鍍方面的文獻記載，由 Guglielmi【1】於 1972 年提出二階段吸附理論，第一階段是第二相粒子被金屬離子包圍，並帶到陰極表面，具有較弱的物理吸附；第二階段則是藉由電場的協助及電化學的作用，使粒子產生強力的吸附於電極上。其後由 Johal【2】等學者於 1989 年提出複合鍍層表面粗度會明顯增加的原因在於金屬離子與第二相粒子的表面充放電性質不同所致。1995 年，Partridge【3】等學者使用碳纖維及不同的金屬基材製造複合材料，並得到了良好的導熱性質。

1996 年時，Chang【4】等學者以無電鍍的方式製造銅基複合材料，發現添加 SiC 的複合鍍層在強度與硬度都高於純銅，但添加過量的 SiC 時，複合鍍層的密緻性會大幅下降導致硬度與強度降低，甚至低於純銅。同年，Stankovic 及 Gojo【5】將導體、半導體、絕緣體的粉末與銅金屬離子一起電鍍，並發現鍍層中粉末的含量與粉末的種類、粉末於鍍液中的濃度及施加的電流密度有關。而 Sun【6】等學者發現鑽石粉末與銅基複合材料的 CTE 值會隨著複合材料中鑽石粉末的含量增加而降低，且結果大致符合混合定律（ROM）。

Tjong【7】等學者發現若於銅金屬中添加 20^{vol}%以上之 SiC 粒子時，可以大幅提昇材料的耐磨耗性質。Moustafa【8】等學者以粉末冶金方法製造銅基複合材料，發現將第二相粒子表面鍍上一層鎳可以增加複合材料之密度及降低其孔隙度，而其抗拉及破壞強度也都較佳，這是因為表面鍍鎳的第二相粒子與銅基材之間的結合度較佳所致。Medeliene【9】等學者發現添加人工鑽石粉末於銅基材中有硬化的效果，且複合材料之表面粗度亦較純銅來的大。2003 年，Tu【10】等學者利用粉末冶金技術製造銅與碳化矽的複合材料，並證明了增加強化相粒子與金屬基底之間的結合度可以有效降低金屬基複合材料的熱膨脹係數。

三、 研究目的

申請人依專長和研究興趣，於交通大學成立『電化學加工實驗室』，並已購入一些材料分析及腐蝕檢測方面之儀器；積極與產業界聯繫，尋求技術上之開發與學術研究之議題。在與相關產業聯繫交流後得知，熱管理材料開發製作在國內外具相當大的經濟規模與開發潛力，而申請人已在電鑄製程分析與檢測、粉末冶金複合材料製作研發及複合電鍍上累積多年研究心得，學校電化學分析及顯微結構分析儀器亦能獨立開發研究 SiCp/Cu 複合電鑄製程技術，再利用國科會貴儀中心儀器分析，更能探討複合電鑄製程技術與粉體分散、物理及機械性質之關係，必能建立一套可作為學術及業界參考之研究技術資料和數據，增加與產業間之互動關係。

四、 實驗步驟

4.1. 複合電鑄母模基材選用及備製

考量材料成本及參考文獻記載後，決定選用 316 不銹鋼為基材。將市售之 316 不銹鋼製成長度 150mm 寬度 20mm 厚度 3mm 之板材，表面先以銑床銑平以避免板翹導致鍍層變形，並以磨床研磨銑過的表面以使板材表面平整。為確保複合電鍍時之基材為同一表面條件，故於進行複合電鍍之前先以 2000 號水砂紙研磨不銹鋼基材表面，並將表面清潔烘乾。處理過之不銹鋼板材以 pp 製成之夾套包覆，暴露面積則由浸入鍍液之深度控制，控制之暴露面積為 30mm X 20mm。為防止鍍液滲漏，以 AB 膠及 3M 防鍍膠帶貼合。不銹鋼電極示意圖如圖一所示。



圖 1 不銹鋼電極示意圖

4.2. 電化學電池組裝

電池組裝部分採二極法進行電鍍，陽極採用白金鈦籃，並以磷銅球為犧牲陽極以補充溶液中之銅離子。鍍液擾動及溫度控制則使用市售附旋轉攪拌器之電加熱板。圖二為本次實驗之電池組裝示意圖。

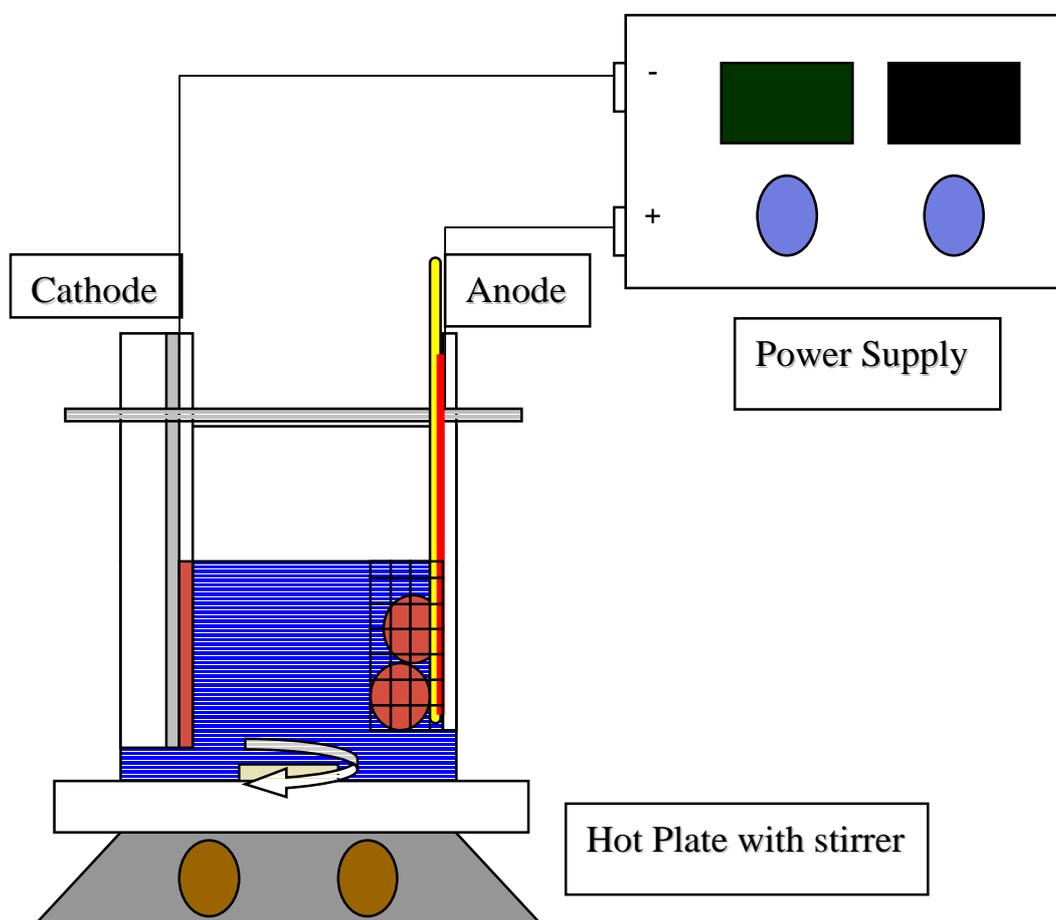


圖 2 電化學電池組裝示意圖

4.3. 鍍液組成及複合電鑄參數

鍍液基本組成分為硫酸銅 357 g/L，硫酸 65g/L，及硫酸銅和硫酸濃度減半之鍍液兩種，分別應用於高溫及低溫。添加劑種類為硫脲 (Thiourea)、潤濕劑 (Wetting agent)、六甲基四胺及三乙醇胺 (TEA)。電鍍溫度範圍 25 ~ 60 °C。電流密度範圍 0.12 ~ 0.24A/cm²，SiC 粉末粒徑有 50nm、1 μm、10 ~ 20 μm 三種，粉末添加量 0 ~ 40g/L。複合鍍層的厚度由電流密度及電鍍時間控制。以電流密度 0.12A/cm² 為例，電鍍 3 小時可得厚度 450 μm 之複合鍍層。

4.4. 複合電鑄之工件機械性質評估及表面形貌觀察

4.4.1. 鍍層斷面組織觀察 (OM 及 SEM)

將複合電鍍之鍍層從不銹鋼電極取下，取部分試片以市售之壓克力粉與硬化劑進行冷鑲埋，可避免熱鑲埋時之高溫高壓影響試片。冷鑲埋之試片採用斷面鑲埋，並注意方向一致。冷鑲埋硬化後之試片即可進行研磨拋光等動作，依序使用 # 200，# 400，# 600，# 800，# 1200，# 2000 碳化矽水砂紙研磨，再以 6 μm，3 μm，1 μm 之拋光絨布拋光後即可進行金相腐蝕 (Etching)。腐蝕藥劑為 98^{vol}% 氨水與 2^{vol}% 雙氧水混和，腐蝕過之試片應保持清潔，並馬上進行觀察以免

試片氧化或污染。

光學顯微鏡因操作簡單，試片備製容易，故仍是目前對於金相顯微組織及表面形貌觀察最常用的方法。但因光學景深限制，放大倍率約為 1000 倍，若要進行更高倍率觀察則需藉助 SEM 及 TEM 等。本研究所使用之光學顯微鏡為 OLYMPUS BH2-HLSH 金相光學顯微鏡，其放大倍率為 50x 1000x。並配合影像擷取卡及其所附之套裝軟體 Optimas 進行初步之尺寸分析。

4.4.2. 鍍層斷面硬度分析 (Micro-Hardness)

硬度試驗是用途最廣及最方便的材料性能試驗方法之一，對一均勻材質其值大小直接與材質強度及耐磨耗成正比。硬度值的物理意義隨試驗方法不同而有差異，其中壓入法是用來表示材料表面局部體積內抵抗變形的能力，本實驗採壓入法中之靜載壓入法，採用其中之維克氏硬度法(Vickers hardness)。

硬度值是壓痕局部體積內材料彈性變形及塑性變形抗力、形變強化能力與彈性變形及塑性變形能力等物理性質的綜合反應。本實驗採

用之維克氏硬度機型為 MXT- 7e，荷重為 50g，並一次測量六個點求其平均值。

4.4.3. Zeta Potential

因粉體於液相中表面帶電，故在外加電場下會做定向移動，即為電泳 (Electrophoresis)，透過測定帶電顆粒在電場中的移動速度，可以得到一定條件下的電位 (Zeta Potential)。

影響 Zeta Potential 的因素有：

- (1) 改變溶液的 pH 值
- (2) 改變溶液的離子強度
- (3) 吸附可溶性金屬離子或添加表面活性劑

氫離子及氫氧根離子是特性吸附離子，因此透過提高或降低 pH 值，可以控制粉粒的表面電荷。存在特性吸附陽離子時，表面電荷變的更正，而特性吸附陰離子時，表面電荷變的更負。圖三是本次所使用的 SiC 粉末於不同 pH 值下之 Zeta Potential。

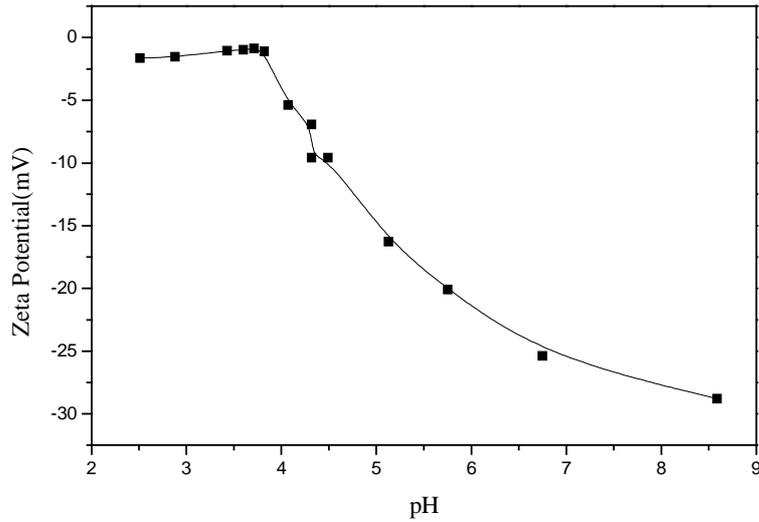


圖 3 SiC 粉末於不同 pH 值下之 Zeta Potential

4.4.4. 導熱係數

影響導熱係數 k 的機制有兩個，一個是靠晶格振動，另一個則是靠自由電子。其機制可表示為下列式子：

$$k = k_l + k_e$$

k_l : 晶格振動熱導

k_e : 自由電子熱導

k_e/k 隨自由電子濃度增加

因純金屬導電及導熱皆由其自由電子決定，故可忽略晶格振動之熱導。因為材料中之雜質可視為電子散射中心，故導熱係數 k 之值會隨

材料中的雜質濃度增加而降低，與導電係數相似。

根據上述的理論，我們可利用四點探針來量測複合鍍層之電阻值，而間接得知複合鍍層之導熱係數。每一試片於量測時都先經過拋光去除表面氧化膜及雜質後再行測量，以避免影響量測結果。測量時一次任意選取六個點，再求出其平均值。

4.4.5 熱膨脹分析

熱管理材料所追求的目標為高熱傳速率及低熱膨脹係數除了進行熱傳導率的測量之外，熱膨脹係數的量測更是重要的一環，為探討複合鍍層之製程參數與熱膨脹係數的關係，故將試片製成固定大小，以利進行熱膨脹分析。

本次所採用的儀器為 TMA 2940 Thermomechanical Analyzer (Du Pont Instruments)。以每分鐘 20 的速率升至 400 ，並將結果記錄比較，用以評估各製程參數對熱膨脹係數的影響。

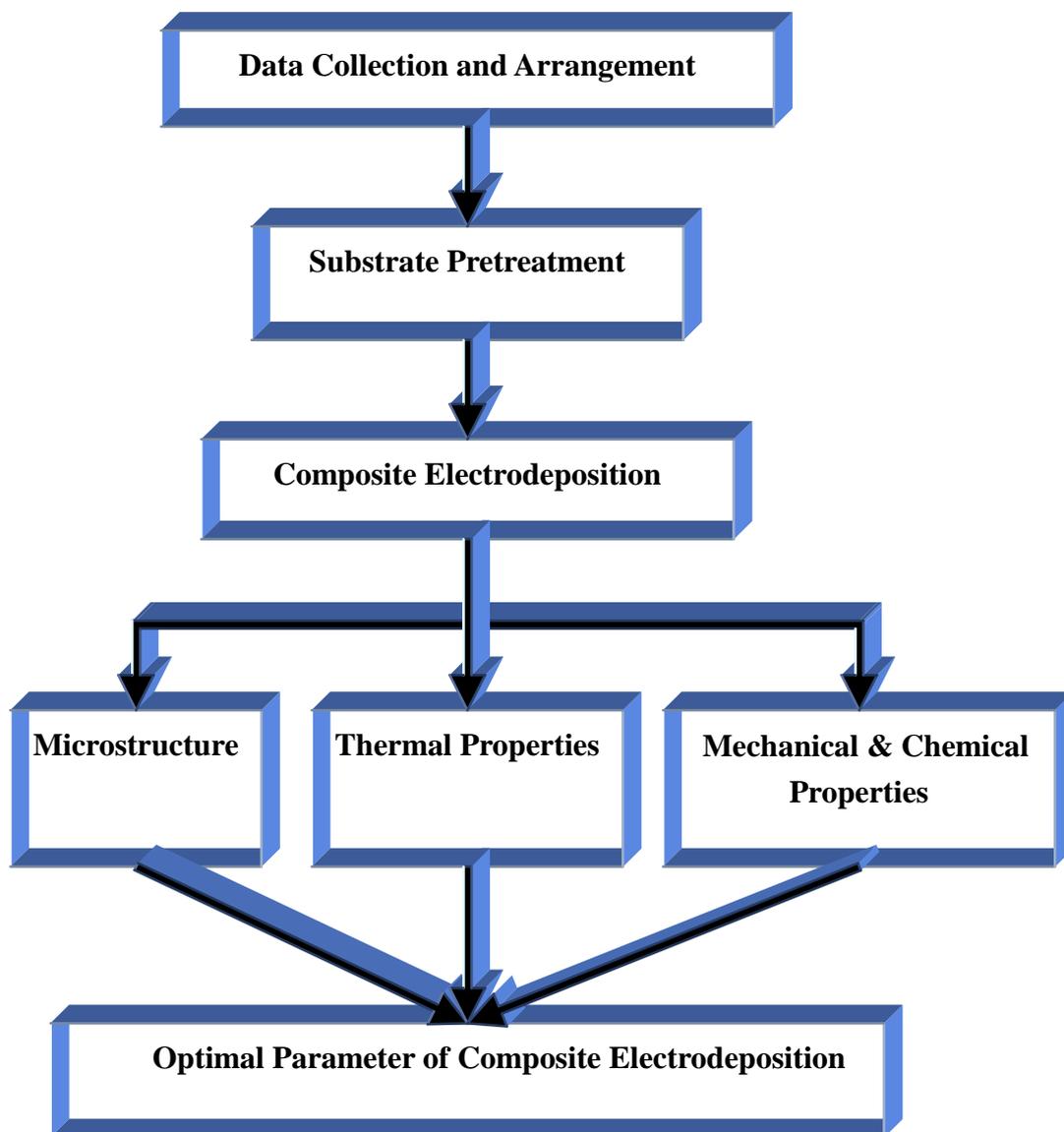


圖 4 實驗步驟流程圖

五、 結果與討論

5.1 鍍層顯微組織觀察及斷面微硬度測試

藉由金相觀察可以知道變化電鍍參數對複合鍍層的影響，配合微硬度測試結果可初步評估複合鍍層之性質好壞。圖 5.1 為溫度 60 下，無添加 SiC，電流密度 $0.12\text{A}/\text{cm}^2$ ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由光顯微鏡的觀察可以發現，鍍層於成長初期時會生成一細晶區域，接著即為柱狀晶生長區域，且具有許多雙晶組織，整體看來鍍層尚稱平坦，此應為添加劑中之硫尿所造成之整平效應。

鍍層硬度分佈方面，根據 Hall-patch 理論，材料強度與晶粒尺寸的平方根成反比，亦即較小的晶粒尺寸對應著較高的材料強度，雖然鍍層內部與外部之晶粒成長有所不同，但硬度差異卻不大，約在 Hv80 100 之間，理論上電鍍時應會產生極大的內應力，造成鍍層硬度上升，但因添加劑中所含有的潤濕劑成分有降低應力的效果，故硬度上升的趨勢並不明顯。

圖 5.2 為溫度 60 下，添加奈米級 SiC 10g/L，電流密度 $0.12\text{A}/\text{cm}^2$ ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由圖中可以發現，雖然添加劑種類與濃度都相同，但添加奈米級 SiC 粉末之複合鍍層表面起伏已較無添加 SiC 粉末的鍍層明顯，此結果與

文獻【2】相符，雖然添加粉末為奈米級尺寸，但仍會對鍍層表面起伏產生影響。

複合鍍層組織與無添加 SiC 粉末之鍍層組織類似，但雙晶組織較少且數量也較少，故鍍層硬度也較無添加 SiC 之鍍層為稍低，故推測雖添加奈米級 SiC 粉末於鍍液中，但是進入鍍層的粉末量不足，導致無法造成硬化的效果，使鍍層硬度與無添加 SiC 的鍍層相近。

圖 5.3 為溫度 60℃，添加奈米級 SiC 20g/L, 電流密度 0.12A/cm², 硫脲與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。與添加奈米級 SiC 粉末 10 g/L 不同，鍍層組織以柱狀晶為主，但鍍層硬度卻無升高的趨勢，反而降至約 Hv60 左右，由硬度分佈的情形可推斷奈米級 SiC 粉末添加量增加在此條件下，並無法達到提升鍍層硬度的目的，且鍍層表面更為粗糙。

同樣的現象可以從圖 5.4 看到，即使添加奈米級 SiC 粉末至 40g/L，鍍層硬度仍無明顯提升，約在 Hv70 上下，故於溫度 60℃，電流密度 0.12A/cm²，硫脲與潤濕劑各 100ppm 之條件下，添加奈米級 SiC 粉末對鍍層硬度沒有明顯的幫助，且對鍍層表面粗糙度有不良的影響。

根據上述的結果，在低電流密度下，因需要長時間的電鍍，且電鍍溶液處於高溫，可能使得電鍍溶液中之添加劑變質或消耗，因此擬

定提高電流密度，提高電流密度可縮短電鍍時間，可有效地使鍍液中的添加劑變質裂解機會降低。

圖 5.5 為溫度 60 ，無添加 SiC，電流密度 0.24A/cm²，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由圖 5.5 可以發現鍍層一開始還是具有一細晶區，其上為柱狀晶組織，但最上層的組織為扇形生長，此種組織於低電流密度下並無發現，故推測此種扇形生長的組織是因高電流密度下所產生的鍍層局部生長速度不同所導致，生長速度快的部位將會較其他生長速度慢的部位隆起，繼續累積生長則成為圖片中的扇形組織。而因為此種組織因生長速度不同，使得鍍層內部會產生大量應力，而使得硬度比其他部位還要高出許多。

圖 5.6 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 10g/L，電流密度 0.24A/cm²，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由圖中可清楚看到鍍層的上部有裂痕，推測是因為高電流密度下所產生的大量應力及添加奈米級 SiC 粉末，造成鍍層應力過大而裂開。但因沒有出現如圖 5.5 中的扇形組織，故硬度大致上相差不大。而鍍層的表面粗糙度方面，因為提高電流密度的關係，而使得表面起伏較大。

圖 5.7 為溫度 60 ，添加奈米級 SiC 20g/L，電流密度 0.24A/cm²，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。圖中可以發現與圖 5.5 中相同的扇形組織，而鍍層硬度方面也是以扇形組織的部

位較高，其原因應與之前所提到之電流密度過高導致生長速度不一相關。圖中也可以發現圖 5.6 中發現的裂縫，故推測其原因與圖 5.6 相同，是因應力過大所導致。

圖 5.8 為溫度 60 ，添加奈米級 SiC 40g/L, 電流密度 0.24A/cm², 硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。圖中可發現，鍍層雖無裂紋發生，但表面較不平整。但無發生扇形組織生長的情形。

由圖 5.1 至圖 5.8 可發現，電流密度較高之鍍層，其表面起伏較大，且鍍層大致上較低電流密度之鍍層稍硬。但添加奈米級 SiC 粉末於鍍液中，並未導致鍍層硬度明顯上升，但也未觀察到 SiC 粉體聚集的情況。根據 SiC 粉末之 Zeta Potential 結果，不管 pH 大小，其 Zeta Potential 之值都為負值，亦即粉體表面帶負電荷，於強電場作用下粉體有向陽極移動的趨勢，使 SiC 粉體難以附著於陰極表面，導致複合鍍層硬度值沒有上升。

因奈米級 SiC 粉末效果不佳，故以微米級 SiC 粉末先行替代，並降低電鍍之溫度以防止添加劑裂解。同時，為瞭解不同添加劑對複合鍍層的影響，故先以相同粉末量對不同添加劑做一比較以決定電鍍時添加劑的種類。其中分為無添加任何添加劑、添加六甲基四胺、添加

TEA、添加六甲基四胺及 TEA 混合液及添加六甲基四胺及 TEA 及潤濕劑及硫尿等。其金相觀察結果及鍍層斷面硬度分佈如圖 5.9 至圖 5.13 所示。

圖 5.9 為溫度 25℃，添加微米級 SiC 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，無添加劑之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可發現除了有微米級 SiC 粉末之外，其鍍層中間也包含了許多大小不一的裂縫，且鍍層表面粗糙。而圖 5.10 單獨添加六甲基四胺的複合鍍層也發現了與無添加劑的鍍層一樣的裂縫，因此可推斷這兩種鍍層內應力較大導致鍍層開裂。

圖 5.11 為溫度 25℃，添加微米級 SiC 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加 TEA 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。單獨添加 TEA 的鍍層，可以發現鍍層表面稍較之前的鍍層平整，但粉末分佈量不均勻，導致鍍層硬度值由內而外漸增且相差極大。但是鍍層中已無發現有裂縫存在，故可推知添加 TEA 有減低鍍層內應力的效果。

圖 5.12 為溫度 25℃，添加微米級 SiC 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與硬度分佈。圖中可以發現同時添加六甲基四胺與 TEA 不但可以將低鍍層內應力使得鍍層不致裂開，也可以使鍍層硬度分佈較為均勻。

圖 5.13 為溫度 25℃，添加微米級 SiC 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，

六甲基四胺與 TEA、硫脲及潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與硬度分佈。圖中可以發現鍍層厚度不均勻，且粉末分佈也不均勻，鍍層硬度方面也有極大差距，故添加六甲基四胺與 TEA、硫脲及潤濕劑混合液於鍍液中的效果並不理想。

綜合以上結果，決定以六甲基四胺與三乙醇胺為添加劑，在鍍液中添加不同克數的微米級 SiC 粉末，其金相觀察結果及鍍層斷面硬度分佈如圖 5.14 至圖 5.17 所示。圖 5.14 為溫度 25℃，無添加 SiC，電流密度 0.12A/cm²，六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由圖中可以發現其鍍層組織與之前柱狀晶組織截然不同，表示更換添加劑對鍍層影響極大，而添加劑對鍍層硬度也有影響，即使沒有添加 SiC 粉末（微米級），鍍層硬度也介於 Hv140~100 之間。

圖 5.15 為溫度 25℃，添加微米級 SiC 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。圖中已可發現許多大小不一的黑點，最小的直徑約為 1 μm，且此黑點並無在之前未添加微米級 SiC 粉末的鍍層中發現，因此根據尺寸大小及比較結果，可合理地推斷此黑點即為微米級 SiC 粉末，值得注意的是，圖中大小不一的黑點應是微米級 SiC 分散性不佳所致，當

粉末聚集於鍍液中，然後跟銅離子一起到達陰極表面進行電鍍，就會呈現如圖所示的現象。

由圖中亦可以發現，鍍層各部位的粉末分佈量並不一致，由下而上漸增，這應該是因基材不銹鋼與後來附上之銅鍍層的導電度不相同所致，導電度越高銅離子還原越快，陰極上的微米級 SiC 粉末越容易被固定於鍍層之中，故鍍層中的微米級 SiC 含量增加。

鍍層硬度方面，也由原本無添加微米級 SiC 鍍層的 Hv140 增加至 Hv150 以上，並隨著鍍層中微米級 SiC 粉末量的增加而增加直到 Hv165 左右。

圖 5.16 為溫度 25℃，添加 SiC 40g/L，電流密度 0.12A/cm²，六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。由圖中可以發現添加於鍍液中的 SiC 粉末量增加，鍍層中所含的黑點也跟著增加，這意味著 SiC 粉末於鍍層中的含量也隨著增加，但是 SiC 粉末於鍍層中的分佈與之前相同，由下而上遞增。鍍層硬度方面比添加 SiC 粉末 20g/L 的複合鍍層稍硬，達到 Hv160 以上，但鍍層的硬度上升較緩甚至有下降的趨勢。

圖 5.17 為溫度 25℃，添加 SiC 80g/L，電流密度 0.12A/cm²，六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可以發現添加 SiC 粉末到達 80g/L 時，不管鍍層各部位都充滿大小不一的

黑點，表示鍍層中 SiC 已有嚴重聚集現象，應該是電鍍溶液中的 SiC 粉末以達飽和。而硬度分佈方面，添加 SiC 粉末量達 80g/L 時，鍍層硬度並未繼續上升，且有稍微下降的趨勢，此原因應是鍍層中的 SiC 粉末產生嚴重的聚集現象所致。

由圖 5.14 至圖 5.17 中可以發現，添加六甲基四胺與 TEA 之複合鍍層，鍍層表面都較為平整，而添加粒徑 $1\ \mu\text{m}$ 之 SiC 粉末也可直接由光學顯微鏡下觀察其大致分佈情形。關於鍍層斷面硬度方面，添加微米級 SiC 粉末有助於硬度提升，但粉末添加量多於 40g/L 之後，硬度提升並不顯著。由圖 5.14 至圖 5.17 中可發現，添加 TEA 之複合鍍層表面粗度明顯較其他複合鍍層為小。

圖 5.18 為溫度 25°C ，無添加 SiC 粉末，電流密度 $0.12\text{A}/\text{cm}^2$ ，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可見許多裂紋，且鍍層結構鬆散，在跟鍍層斷面硬度結果比較可發現，鍍層結構的鬆散導致鍍層斷面硬度值極低，甚至低於純銅。

圖 5.19 為溫度 25°C ，添加微米級 ($1\ \mu\text{m}$) SiC 粉末 10g/L，電流密度 $0.12\text{A}/\text{cm}^2$ ，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可見許多黑色斑點，此即為聚集的

SiC 粉末，但與之前的鍍層比較可發現，黑色斑點的數量較少，亦即聚集的粉末較少，分散效果較佳。但仍可發現鍍層中粉末分佈情形並不理想，在靠近陰極的部位粉末較少，而靠近鍍液的部位則粉末較多，此結果與之前相同，應是基材導電度與銅有差異，且粉末量不足所導致。在鍍層斷面硬度方面，添加微米級 SiC 粉末的鍍層較無添加的鍍層硬度高，大幅提昇至 Hv100 以上，此結果可歸因於微米級 SiC 粉末進入鍍層所造成的硬化效果。

圖 5.20 為溫度 25℃，添加微米級 (1 μm) SiC 粉末 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，與之前的鍍層比較可發現，黑色斑點的數量較多，亦即進入鍍層的粉末較多，其鍍層斷面硬度也進一步提升至 Hv140~Hv160 左右，結果顯示隨 SiC 粉末添加量提高，鍍層之斷面硬度也隨之提升。

圖 5.21 為溫度 25℃，添加微米級 (1 μm) SiC 粉末 40g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可發現粉末聚集較之前鍍層多，而鍍層斷面硬度方面則無進一步的提升，大約維持在 Hv160 左右。

圖 5.22 為溫度 25℃，添加奈米級 (50nm) SiC 粉末 10g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍

層斷面金相與其硬度分佈，圖中可發現粉末聚集現象，而鍍層斷面硬度方面則較相同條件之微米級 SiC 鍍層稍高，在 Hv120 以上甚至可到達 Hv180，由硬度的分佈可以合理的判斷，奈米級粉末於鍍層中的分佈與微米級粉末相同，於靠近陰極的部位會較靠近鍍液的部位多，此應為鍍層硬度分佈不均的主要原因。

圖 5.23 為溫度 25℃，添加奈米級 (50nm) SiC 粉末 20g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可見粉末聚集現象較嚴重，但硬度提升至 Hv140 以上。

圖 5.24 為溫度 25℃，添加奈米級 (50nm) SiC 粉末 40g/L，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基四胺與 TEA 各 100ppm 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈，圖中可發現粉末聚集更為嚴重，而鍍層斷面硬度雖有提升，但幅度不大，約在 Hv180 左右，值得注意的是，雖然硬度提升不明顯，但由於粉末添加量增多，可使鍍層中之粉末增多，此結果導致鍍層硬度分佈較為均勻。

由斷面硬度及金相的結果可知微米級 SiC 粉末添加量大於 20g/L 之後，其硬化效果與進入鍍層的粉末含量便無法有效的提升，但奈米級粉末卻可以透過增加粉末添加量使得鍍層硬度及粉末含量提升。

5.2 鍍層斷面 SEM 觀察及成分分析

為確認複合鍍層中之顆粒確實為 SiC 粉末，故以掃瞄式電子顯微鏡觀察及 EDX 成分分析來比較純銅鍍層與複合鍍層之差異。結果如圖 5.25 至圖 5.31 所示。

由圖 5.25 為無添加 SiC 粉末之鍍層斷面 SEM 觀察，圖中可發現於金相照片中所見一樣之裂紋，大小不一且散布於鍍層各部位，也因此造成鍍層鬆散，硬度極低。而圖 5.26 為添加微米級 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察，圖中可清楚地看到鍍層基底及大小不一之黑色斑點，經 EDX 成分分析確認黑色斑點為 SiC 粉末，但部分黑點大小大於 $1\ \mu\text{m}$ ，故此推斷為粉末聚集的所造成。

圖 5.27 為添加微米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察，圖中可發現聚集的粉末較之前多，但分佈也較均勻。圖 5.28 為添加微米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察，圖中可看出粉末鍍層中粉末含量較之前為多，但聚集的現象也更為明顯。

圖 5.29 至圖 5.31 為添加奈米級粉末之複合鍍層斷面 SEM 觀察，圖中可以發現隨著奈米級 SiC 添加量增加，鍍層中的粉末含量也跟著增加，雖然有粉末聚集的現象，但是不論是在粉末含量或是在分散及分佈上，添加奈米級粉末之複合鍍層都較添加微米級粉末的好。

5.3 複合鍍層中粉體含量估計

利用鍍層斷面 SEM 圖來進行影像處理，計算估計出鍍層中粉末的含量，結果如圖 5.32 所示。不論是微米級或是奈米級粉末所佔的面積都會隨著粉末添加量增加而增加，分別達到 10% 及 11.5%，但奈米級粉末的鍍層粉體含量都較微米級的粉末含量高。以上估計的結果會因粉末的分散及聚集而有所偏差，實際包含於鍍層之中的而分散良好的奈米級粉末應無法於此倍率下觀察到，故可合理的認為奈米級的鍍層粉末含量應高於估計值。

5.4 熱性質分析

根據之前所提到的理論，材料在導電及導熱方面成正比，故可將導電係數作為導熱係數的參考，於是將純銅及複合鍍層之試片厚度控制為 $350\ \mu\text{m}$ ，並以四點探針量測任意測量八點求得其平均電阻值，量測結果發現複合鍍層與純銅之電阻值皆為 $1 \times 10^{-4}\ \Omega/\text{cm}^2$ ，代表不管添加奈米級或是微米級 SiC 粉末於鍍層中，對其導電係數影響都不大，這意味著複合鍍層之導熱係數受 SiC 粉末添加之影響也很微量。其原因推測應是奈米級及微米級 SiC 粉末於複合鍍層中之含量尚不足以影響到整體的導熱及導電性質。

熱膨脹係數是另一項重要的熱性質，此次熱膨脹係數的量測結果如圖 5.33 及圖 5.34 所示，為瞭解添加 SiC 粉末對鍍層熱膨脹係數之影響，故將結果整理如圖 5.35 所示。圖中可發現，添加碳化矽粉末鍍層之 CTE，較無添加的鍍層小很多，由將近 50 ppm/K 分別降至 26 ppm/K (微米級) 以下及 19 ppm/K (奈米級)。

5.5 鍍層 XRD 繞射分析

鍍層 XRD 分析可以瞭解添加 SiC 粉末對鍍層晶粒指向的影響，圖 5.36 為粒徑 1 μm 銅粉之 XRD 繞射結果，強度 (Intensity) 會因繞射機率的緣故而有所偏差，故若無優先生長方向時，因 (111) 造成繞射的機率最大，導致其強度最強。而圖 5.37 為添加不同克數之 SiC 粉末 (奈米級) 鍍層 XRD 分析，圖中可以發現添加克數超過 20g/L 之後，(220) 指向明顯較其他如 (111)，(200) 等指向為高。而添加奈米級 SiC 粉末量較少之結果與粒徑為 1 μm 的銅粉 XRD 繞射結果相似，表示其排列方式與銅粉類似，為隨機而混亂的排列。推測此原因是因為奈米級 SiC 粉末被金屬離子包覆還原後可以視為新的凝核點，使得凝核點數量較多，故使得鍍層排列較為混亂。

圖 5.38 為添加不同克數 SiC (微米級) 之鍍層 XRD 分析結果，圖

中可發現無論有無添加 SiC 粉末其鍍層排列都較為混亂，其原因應與之前奈米級 SiC 粉末相同，只是微米粉末因不需聚集就已經具有足夠的尺寸可作為新凝核點，故添加微米級粉末之鍍層排列較奈米級鍍層混亂。

5.6 鍍層 TEM 顯微結構觀察

為確認奈米級 SiC 粉體是否進入複合鍍層之中及粉末對顯微組織的影響，故將複合鍍層以電解雙噴法(Double Jet)製成 TEM 試片，並用 EDX 進行成分分析。其結果如圖 5.40 至圖 5.43 所示。圖 5.39 即為電解雙噴法之儀器及示意圖，電解液成分為磷酸：水=1：1。

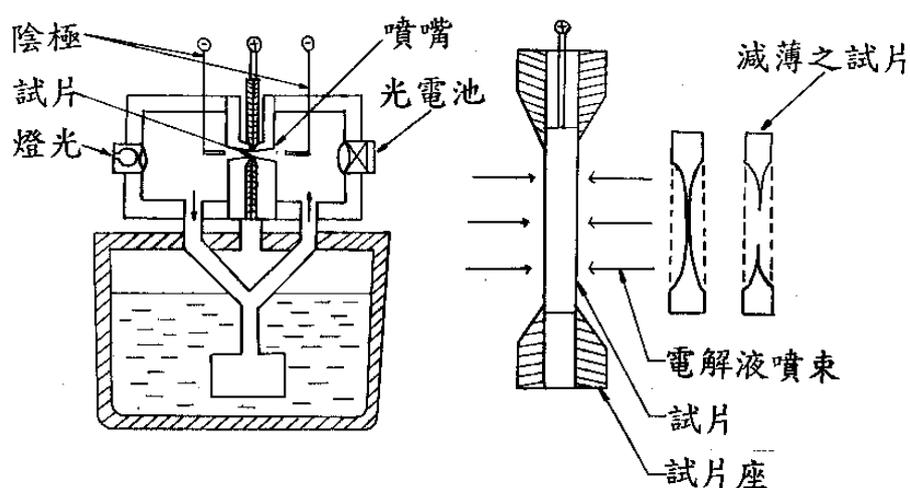


圖 5.39 電解雙噴法之儀器及示意圖

圖 5.40 為無添加奈米 SiC 粉末之鍍層 TEM 觀察，圖中可發現鍍層中沒有大量雙晶組織，且晶粒較大表示其內應力較低，使得組織硬度較低，此部分與之前鍍層硬度分析結果相符。

圖 5.41 為添加添加奈米 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 TEM 觀察，圖中可以發現有黑色多角形的顆粒存在鍍層之中，且其粒徑大小約為 50nm，但是圖中也可以發現有較大尺寸的黑色顆粒，經 EDX 分析，此二者皆含有 Si 的成分，表示此顆粒即為 SiC 粉末，且粒徑大小大致符合。根據圖中黑色顆粒分佈來判斷，較大的顆粒應是 SiC 粉末產生聚集的現象，然後被帶至陰極表面與銅離子一起還原，而較小的顆粒即為單獨分散的 SiC 粉末。由圖中粉末的分佈來判斷，雖然粉末有進入鍍層之中，但因鍍層中粉末量不足且有粉末聚集的現象導致鍍層硬度無法因添加 SiC 粉末而有效地提升。且鍍層之中並幾乎沒有發現雙晶組織，且鍍層晶粒極大，此應該是鍍層硬度沒有上升的原因之一。

圖 5.42 為添加奈米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 TEM 觀察，於圖中也可以發現有粒徑大小約 50nm 的黑色顆粒，經 EDX 分析此顆粒與之前黑色顆粒成分相同為 SiC 粉末，但是也可見到較大尺寸的 SiC 粉末聚集。圖中除了 SiC 粉末之外，也發現有許多雙晶組織，但可惜的是晶粒尺寸過大且粉末也有聚集的現象，故雖然 SiC 粉末位於雙晶晶界上，但其阻擋晶界移動的效果並不明顯，導致鍍層硬度無法提升。

圖 5.43 為添加奈米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 TEM 觀察，於圖中也可以發現許多雙晶組織且有粒徑大小約 50nm 的多角形黑色顆粒及較多的黑色聚集，經 EDX 分析此顆粒及聚集成分同為 SiC 粉末。圖中也發現，其雙晶尺寸較之前添加 SiC 粉末較少之鍍層稍小，且雙晶數量也較多，但 SiC 粉末聚集更為嚴重，故雖然 SiC 粉末位於雙晶晶界上，其阻擋晶界移動的效果亦不明顯，導致鍍層硬度無法提升。

六、 結論

本研究將以下列主要結論分為下列幾個項目：

(1) 添加劑影響：

本研究之添加劑選用有硫尿、潤濕劑、六甲基四胺、TEA 及氟碳化合物等，其中硫尿及潤濕劑因長時間電鍍時會消耗裂解及造成鍍層內應力過大，導致鍍層容易從基材上剝離，而且碳化矽粉末也無法有效地進入鍍層，故不適合用來進行複合電鍍。而六甲基四胺、TEA 及氟碳化合物等組合較穩定，故添加劑方面宜選用六甲基四胺、TEA 及氟碳化合物之組合。

(2) 鍍層斷面硬度：

實驗結果顯示，鍍層斷面硬度隨隨粉末添加量增加而增加，其中微米級粉末最高可至 Hv170 左右，而添加奈米級粉末更可提高至 Hv180 以上，但值得注意的是粉末添加量超過 20g/L 時，鍍層硬度並不會顯著上升，此結果是因為過多的粉末容易於鍍液中聚集，故對提升鍍層硬度並無太大幫助。

(3) 鍍液溫度及電流密度：

由實驗結果來看，低溫及低電流密度之條件所製造之複合鍍層品質較優良。此原因應是高溫電鍍時，鍍液黏度較小，粉末懸浮性較差，故不利於進行複合電鍍。雖然高電流密度可於較短時間內得到相同厚度的鍍層，但卻會因為鍍層應力過大導致鍍層剝離，甚至得到粉狀的鍍層，所以應選用適合的電流密度。

(4) XRD 方面：

由添加奈米級碳化矽粉末之鍍層 XRD 繞射結果發現，當無添加及添加較少量（10g/L）時，鍍層優先指向為（111）。但當添加量大於 20g/L 時，鍍層優先指向則轉變為（220）。而添加微米級碳化矽粉末於鍍層中時，鍍層優先指向大部分都傾向於（111）。

(5) 耐磨耗測試：

添加微米級及奈米級碳化矽粉末雖然都可以降低磨耗重量損失但兩者之差異性並不明顯，其原因應為銅基底強度不足，導致粉末於磨耗測試時被扯出，無法繼續抵抗，甚至刮傷鍍層。

(6) 鍍層中粉體含量：

利用影像處理軟體將鍍層斷面 SEM 圖做一整理統計，結果發現鍍層中粉末含量會隨添加量增加而增加，且奈米級的粉末於相同添加量下會有較多的粉末進入鍍層。因此，添加奈米級粉末之複合鍍層之 CTE 較添加微米級粉末之複合鍍層為低。

(7) 熱膨脹係數：

添加碳化矽粉末於鍍層內，其 CTE 會大幅度地下降，而其中奈米級粉末的效果較微米級粉末效果好，CTE 值由將近 50 ppm/K 分別降至 26 ppm/K (微米級) 以下及 19 ppm/K (奈米級)。

(8) 熱傳導方面：

以四點探針測量的結果發現無論有無添加 SiC 粉末，各鍍層的電阻係數皆為 $1 \times 10^{-4} \text{ } / \text{cm}^2$ ，故添加適量之奈米級或微米級粉

未於鍍層之中大致上並不影響其熱傳導係數。

七、 參考文獻

- 【1】 Guglielmi, J. Electrochem. Soc., 119, 1972, 1009.
- 【2】 Johal, Trans. Inst. Met. Fin., 67, 1989, p.31.
- 【3】 Partridge, Diamond and Related Materials, 4, 1995,
848-851.
- 【4】 Chang, Scripta Materialia, 35, 2, 225-231, 1996.
- 【5】 Stankovic, Gojo, Surface and coatings Technology, 81, 1996,
225-232
- 【6】 Sun, Material Science and Engineering B, 41, 1996, 261-266.
- 【7】 Tjong, Materials Letters, 43, 2000, 274 – 280.
- 【8】 Moustafa, Materials Letters, 53, 2002, 244 – 249.
- 【9】 Medeliene, Surface and Coatings Technology, 168, 2003,
161 – 168
- 【10】 Tu, Materials Science and Engineering A, 349, 2003,
236/247

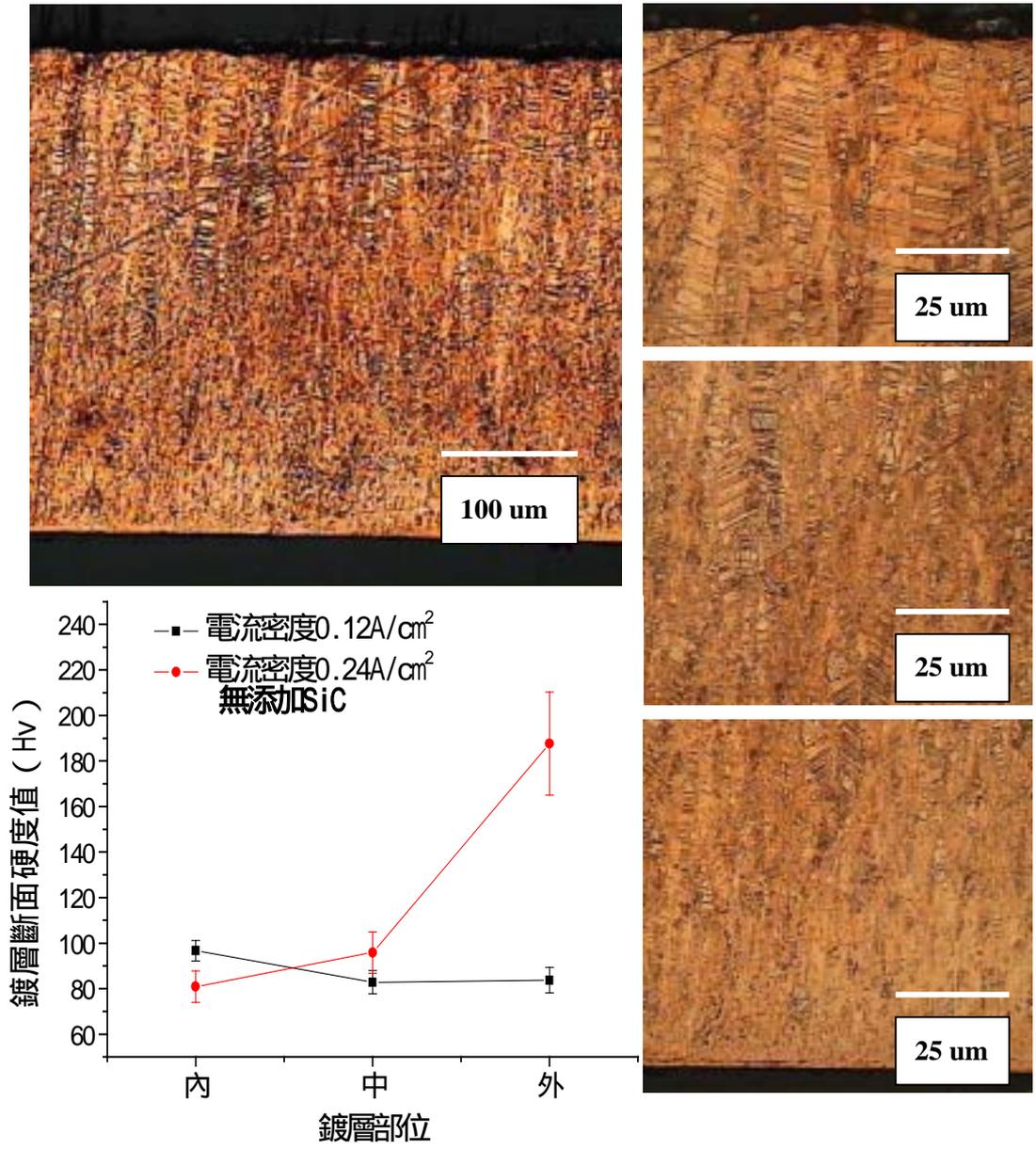


圖 5.1 溫度 60 ，無添加 SiC ，電流密度 0.12A/cm² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

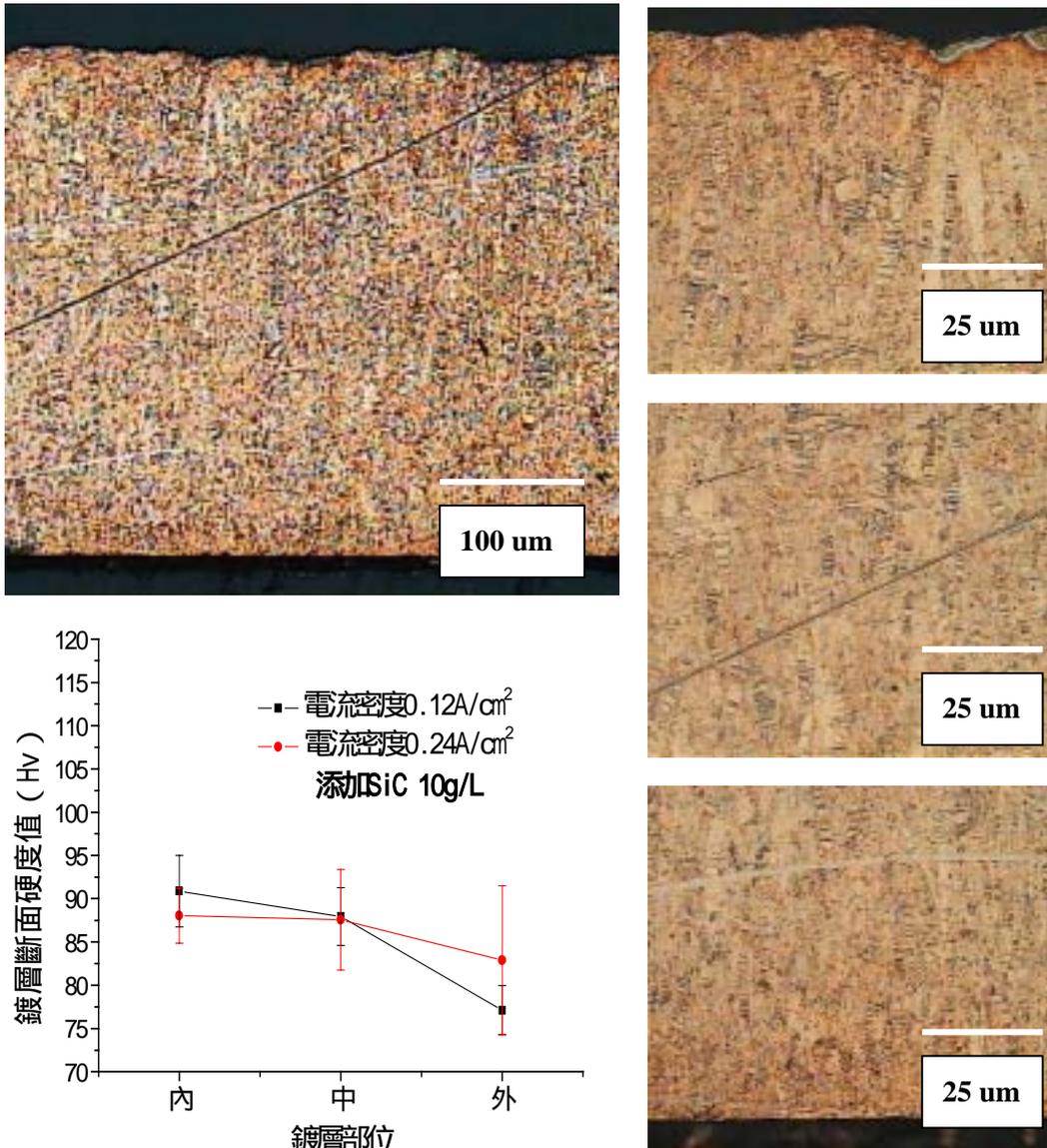


圖 5.2 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 10g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

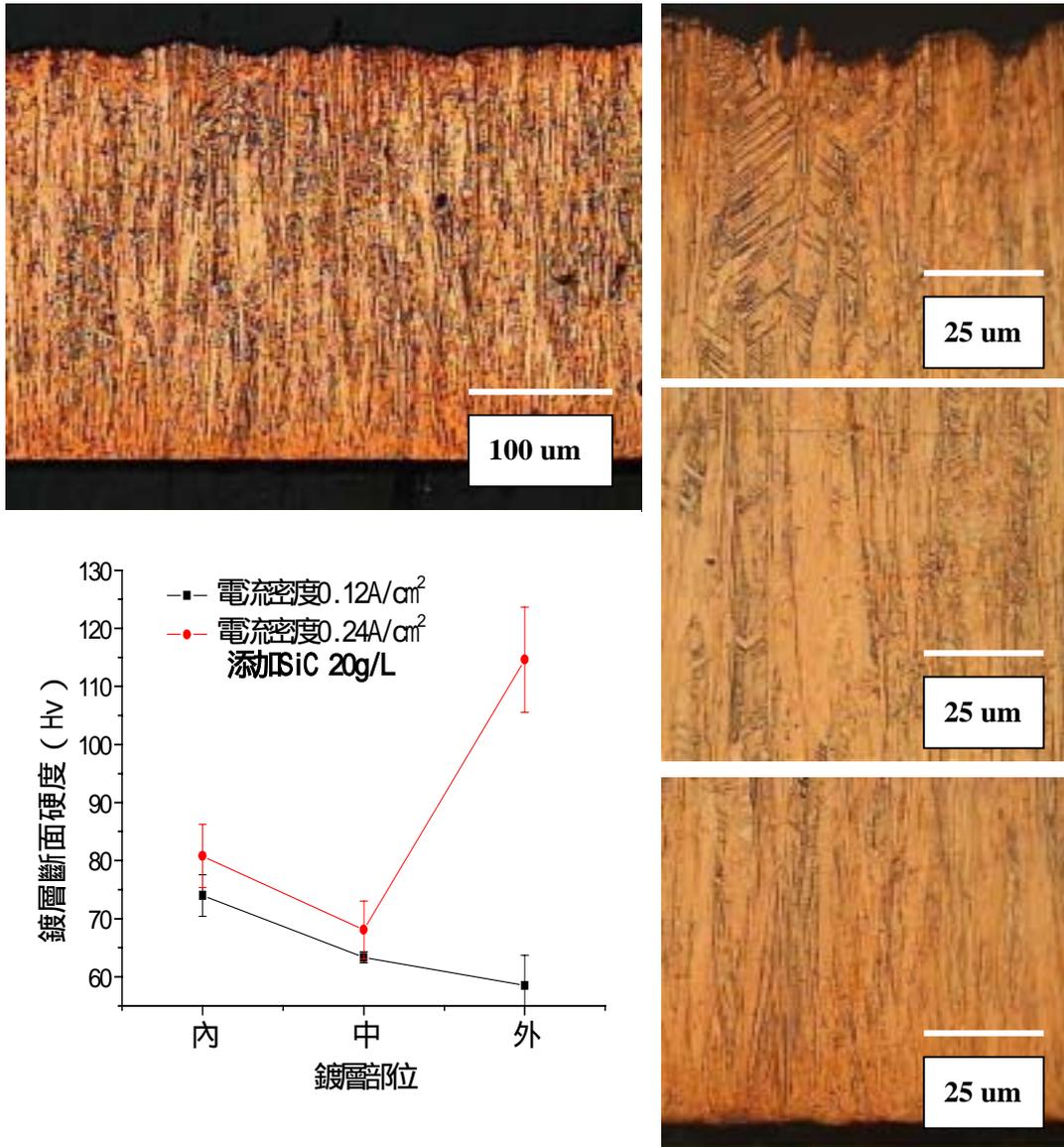


圖 5.3 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

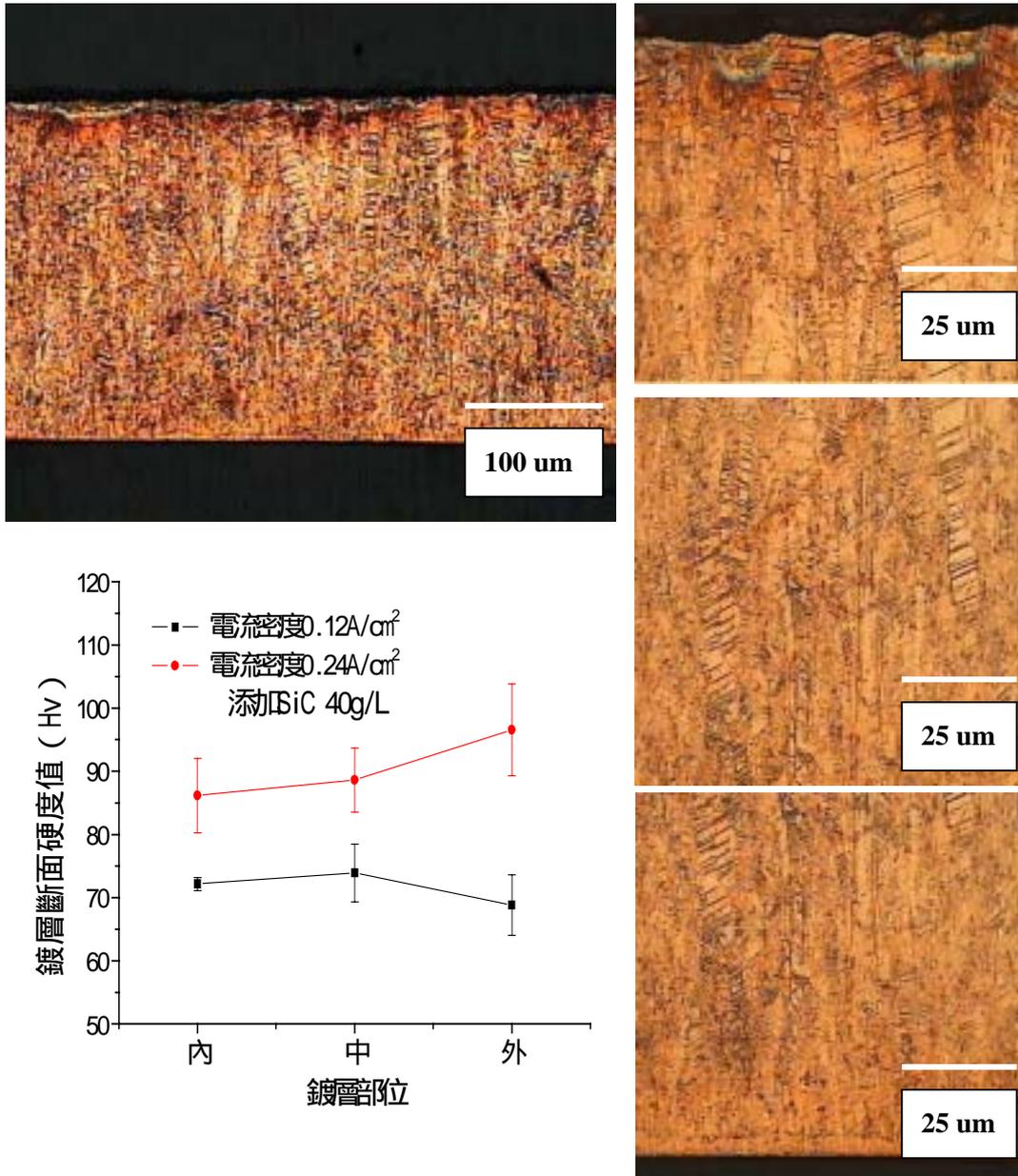


圖 5.4 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 40g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

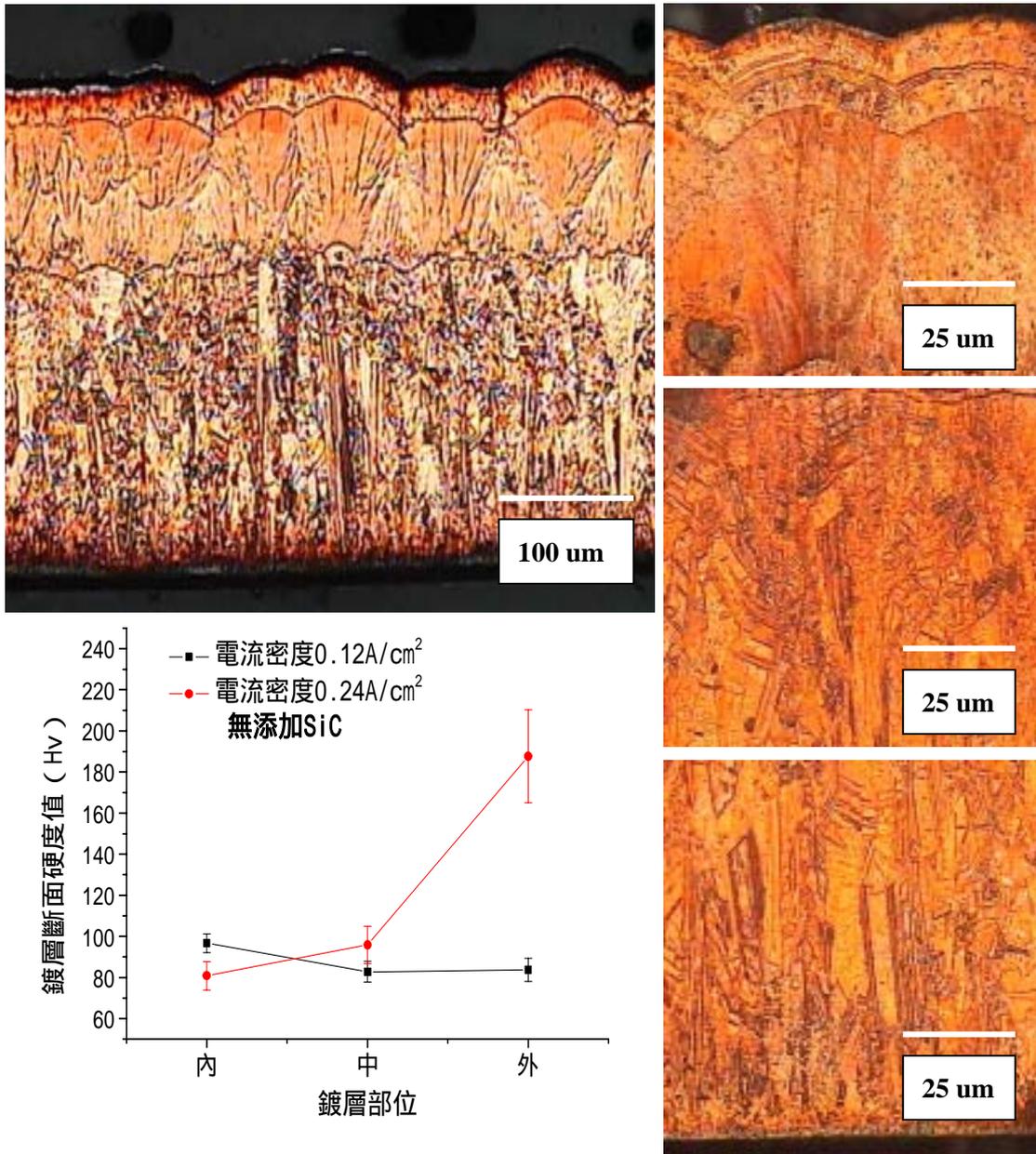


圖 5.5 溫度 60 ，無添加 SiC ，電流密度 0.24A/cm² ，硫尿與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

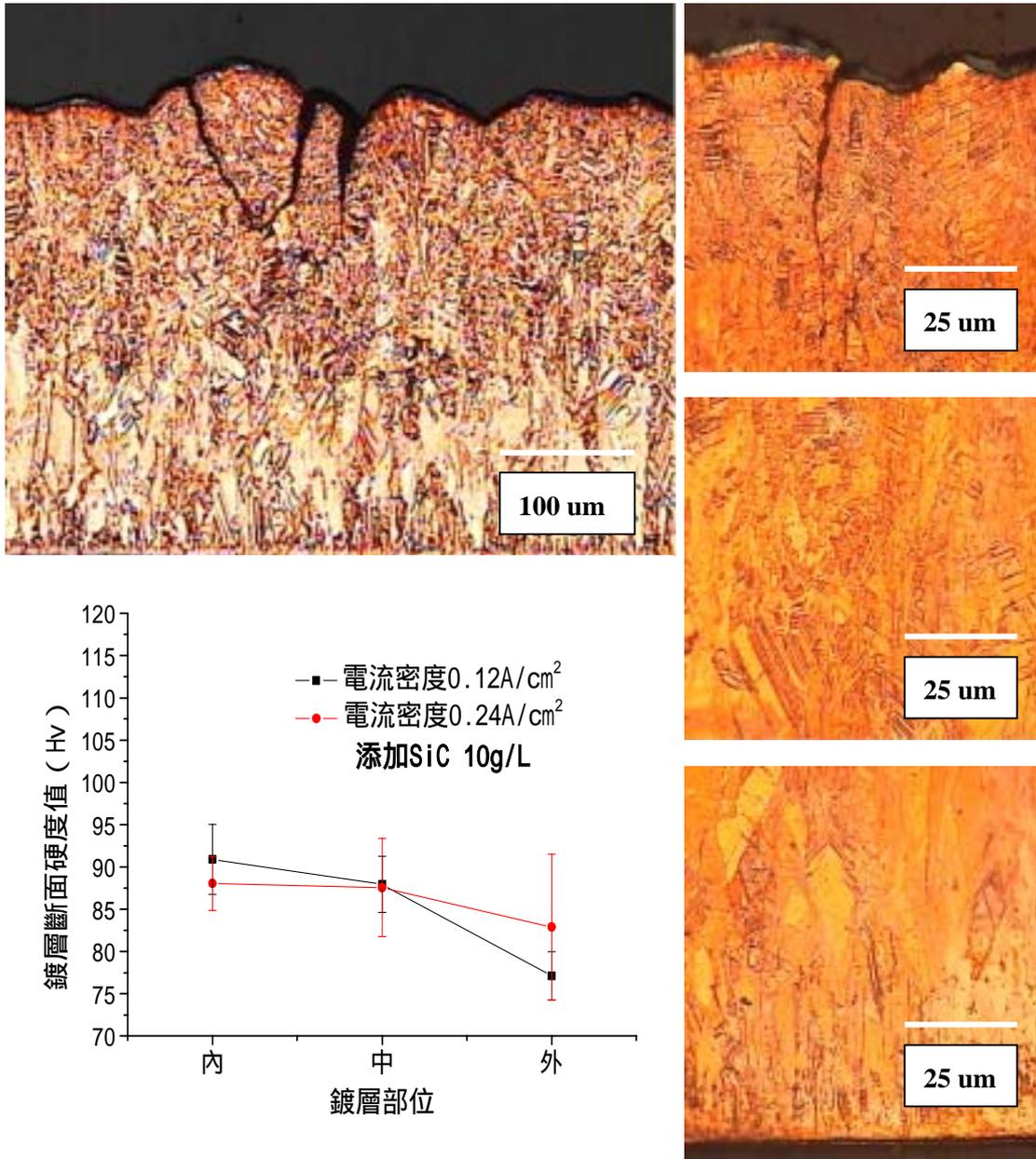


圖 5.6 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 10g/L ，電流密度 0.24A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

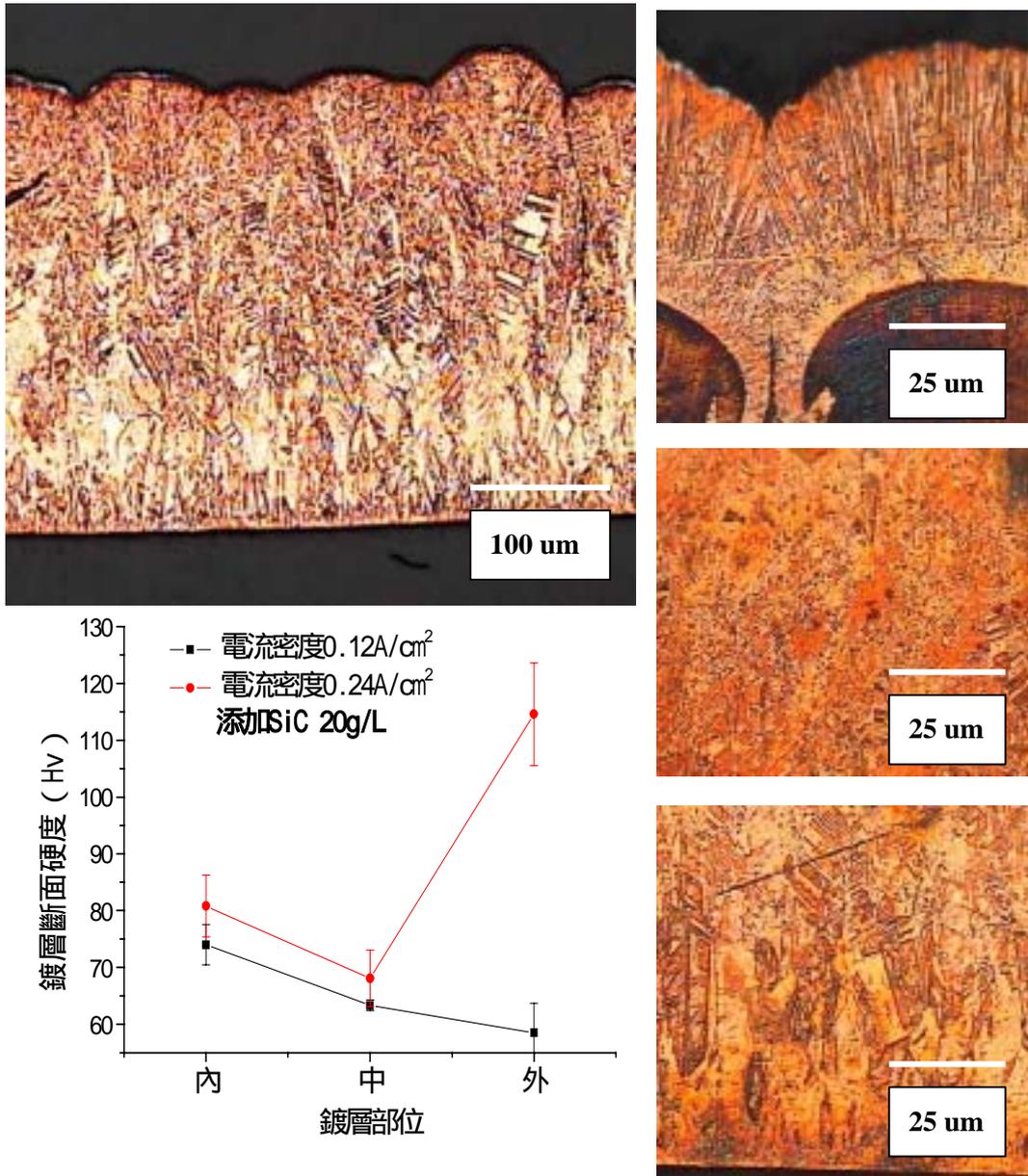


圖 5.7 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.24A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

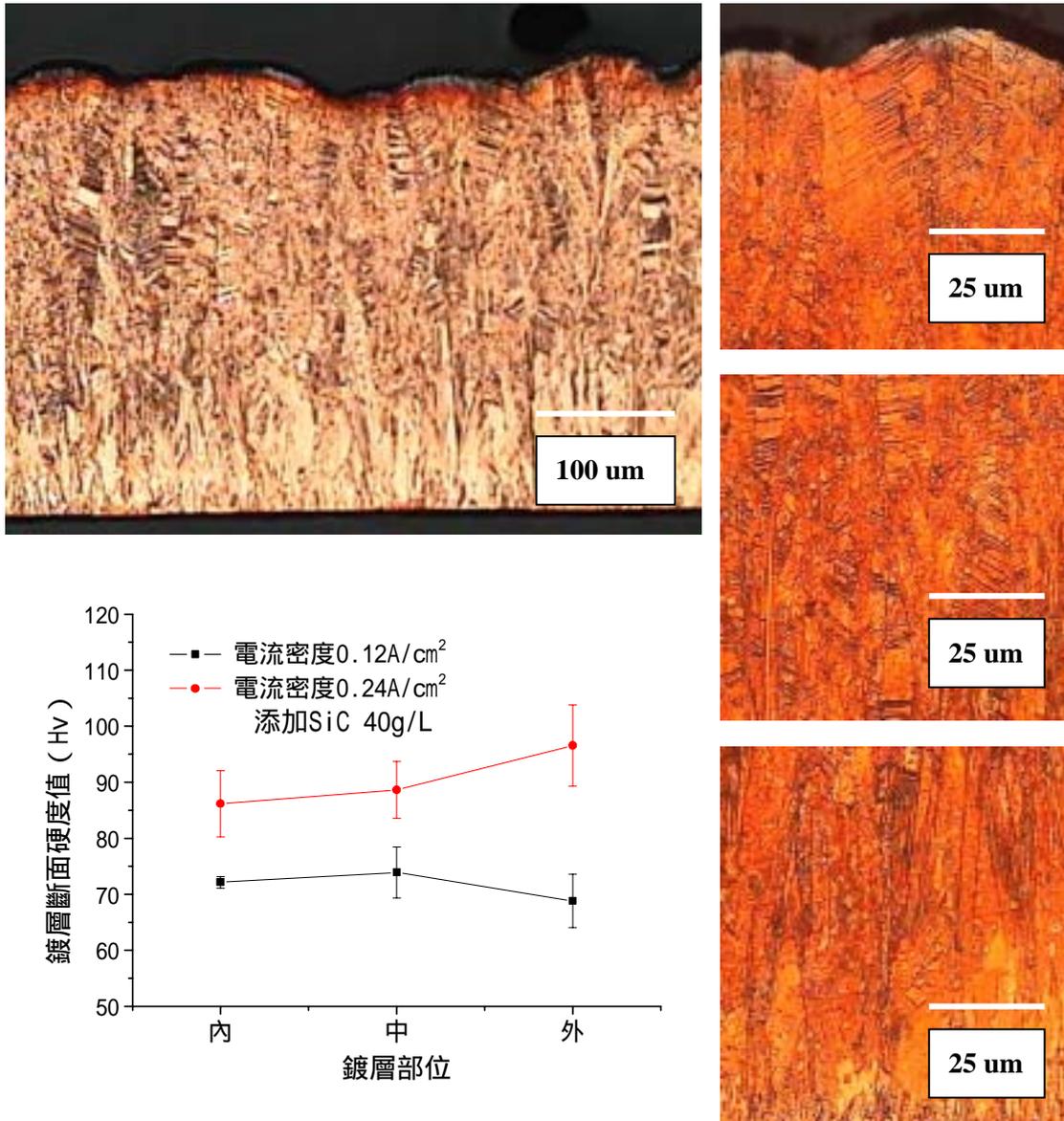


圖 5.8 溫度 60 ，添加奈米級 SiC 40g/L ，電流密度 0.24A/cm² ，硫酸與潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

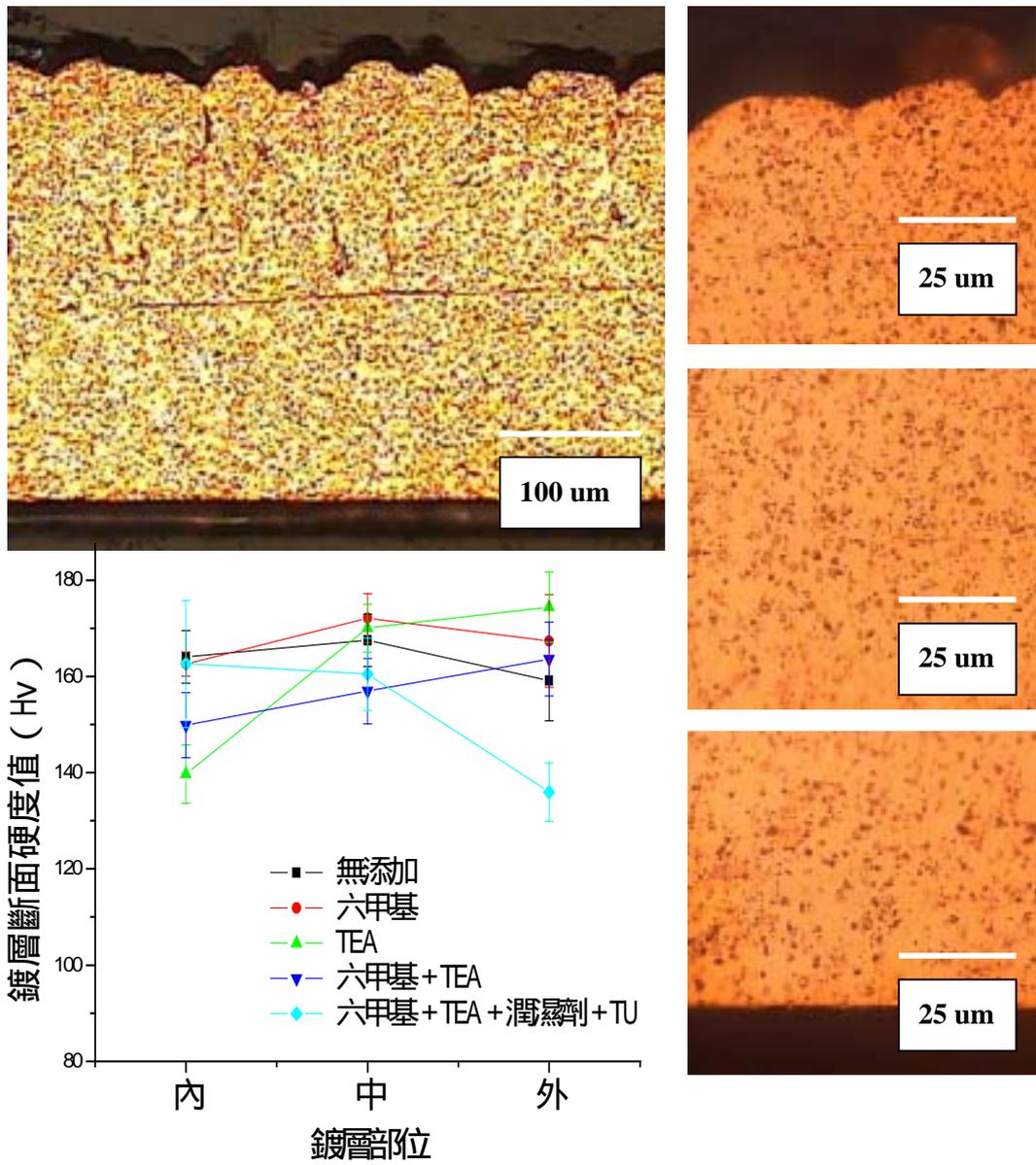


圖 5.9 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，無添加劑之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

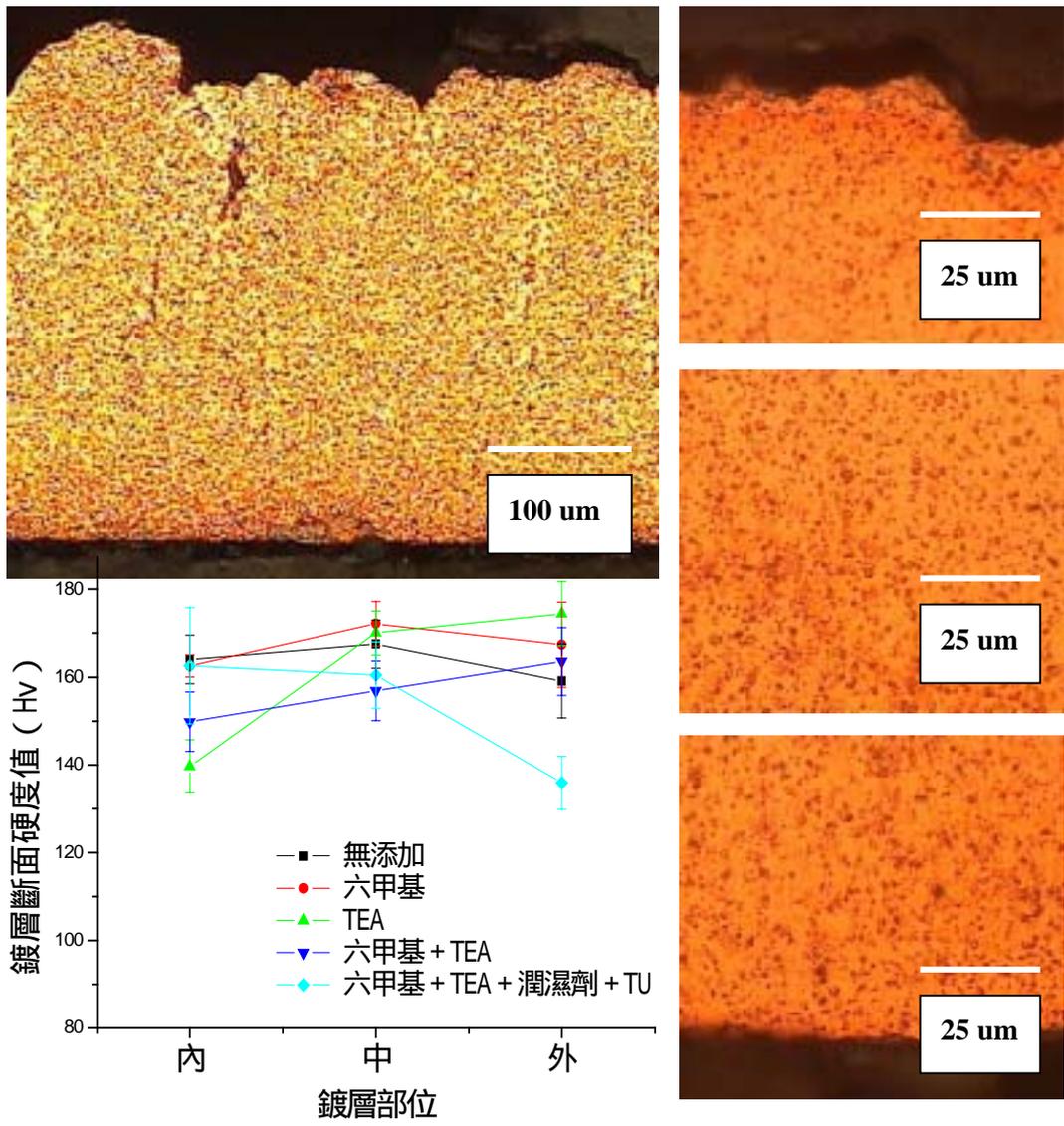


圖 5.10 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

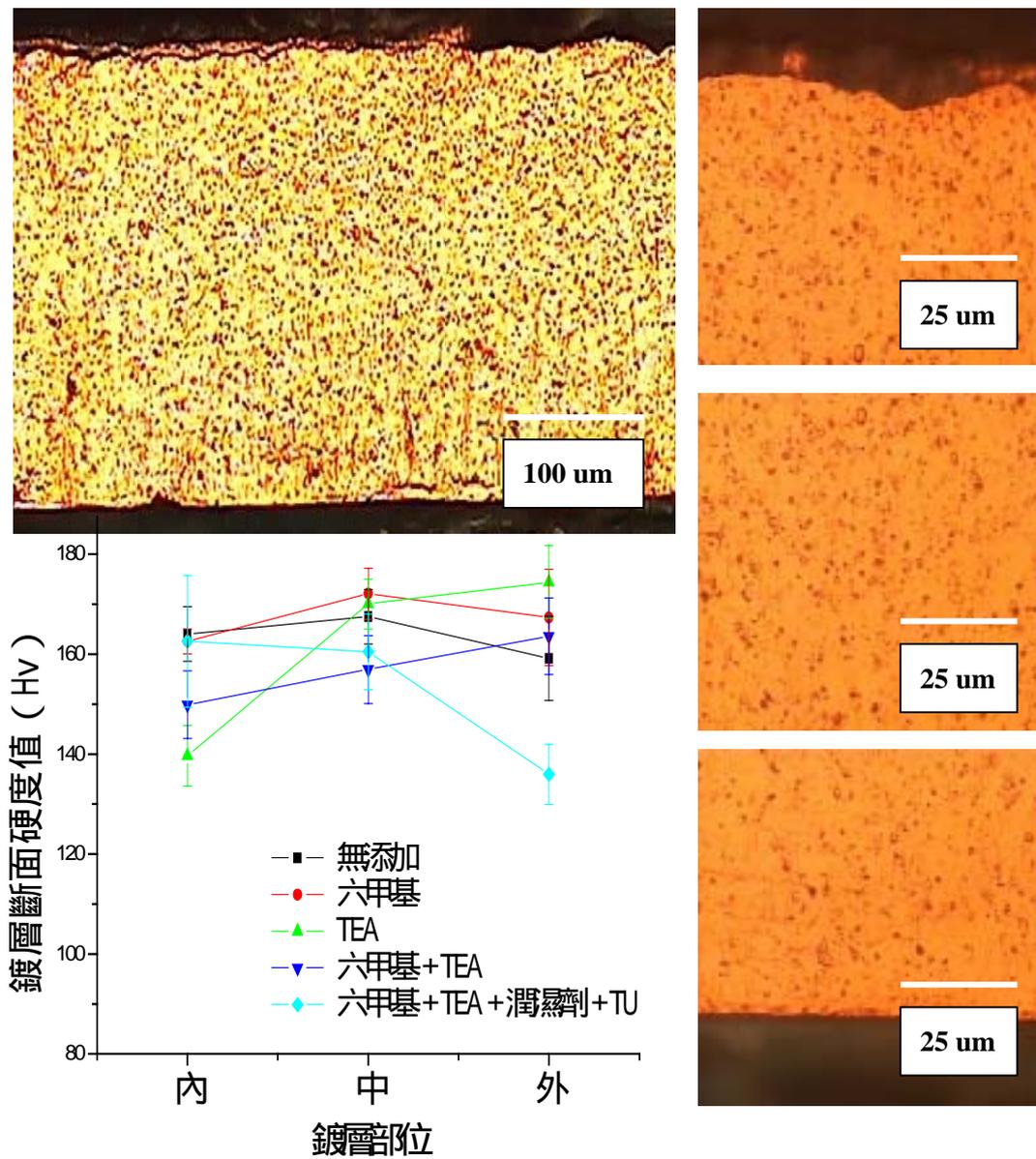


圖 5.11 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加 TEA 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

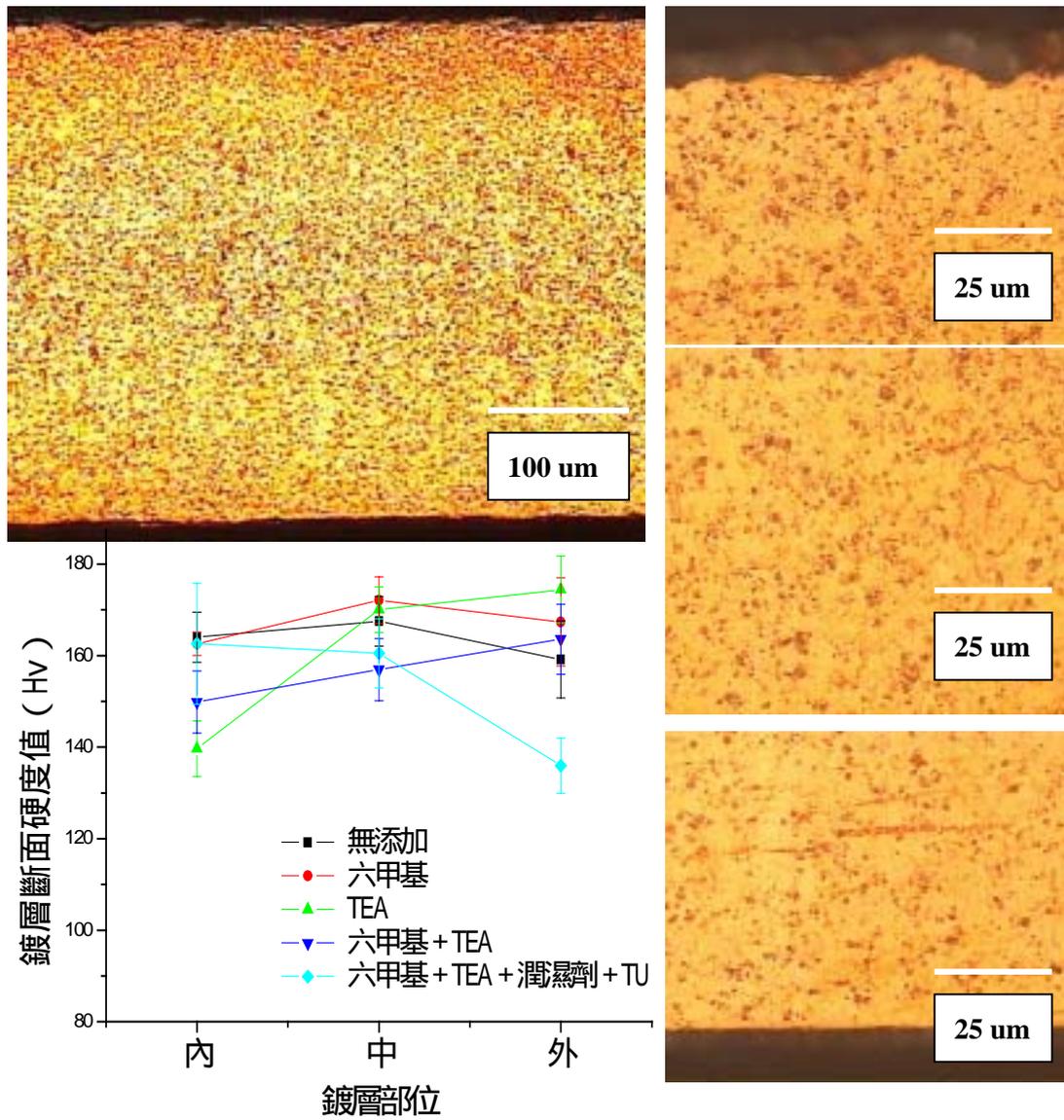


圖 5.12 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

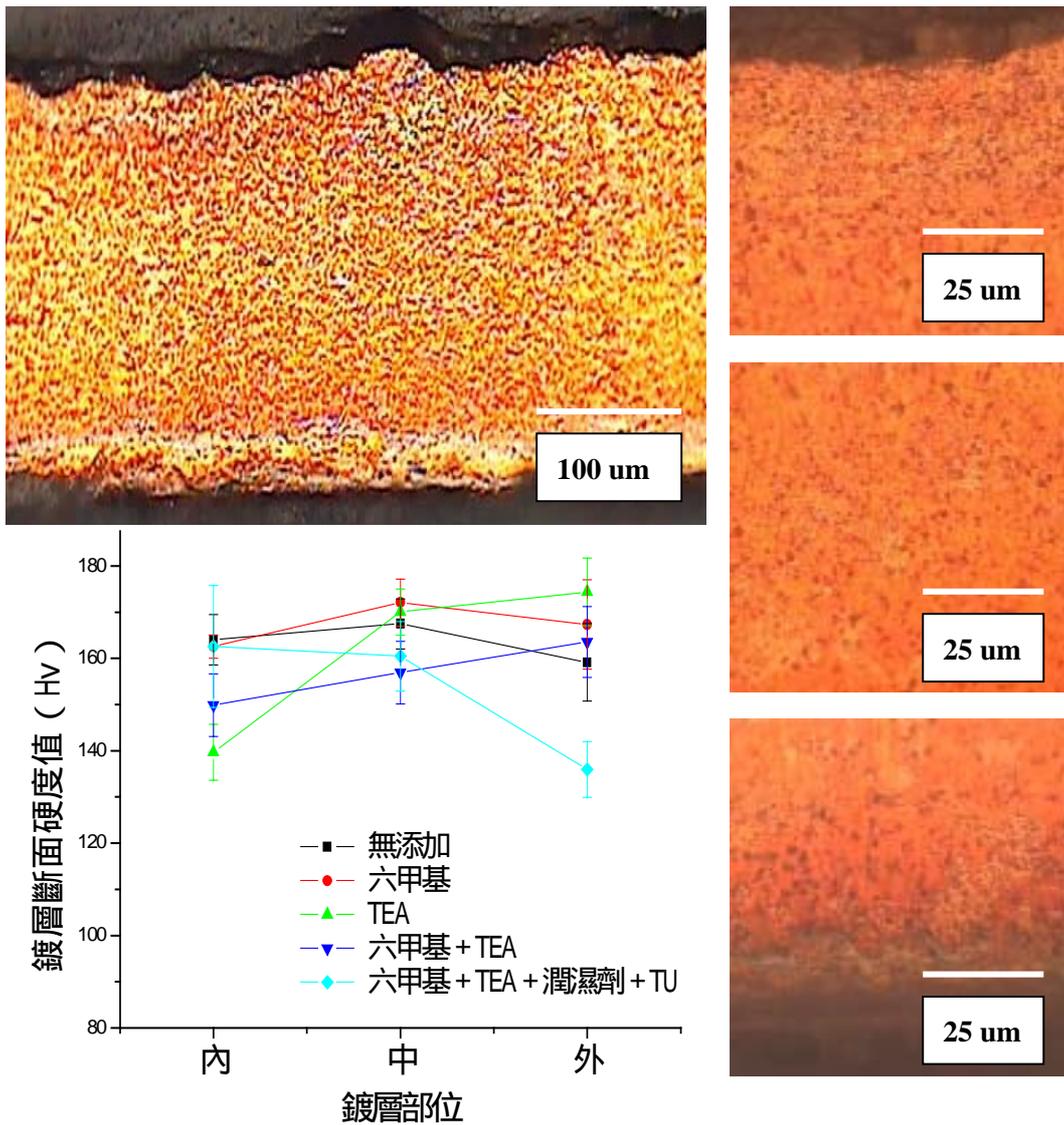


圖 5.13 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
六甲基與 TEA、Tu 及潤濕劑各 100ppm 之鍍層斷面金相與硬
度分佈。

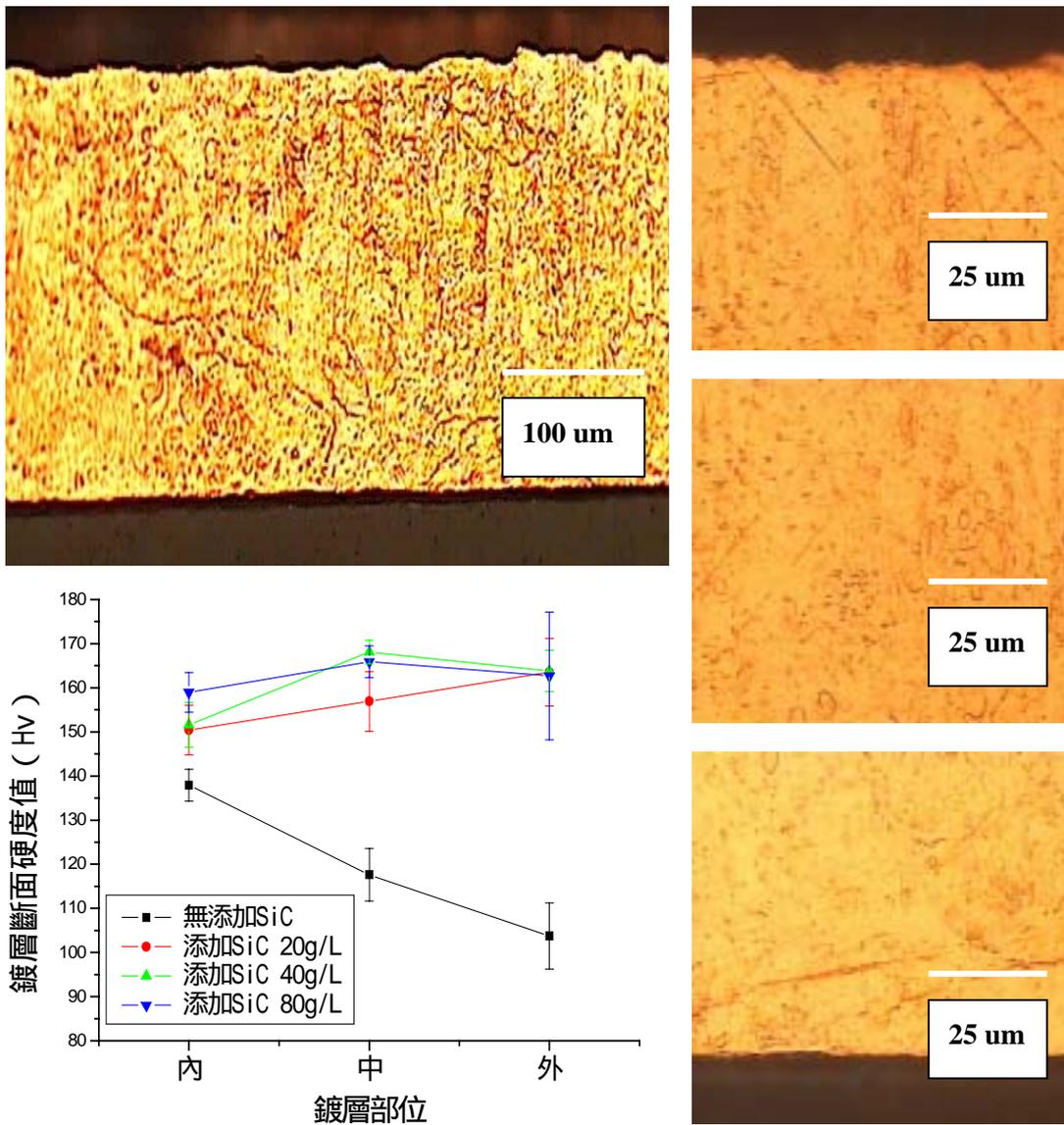


圖 5.14 溫度 25 °C，無添加 SiC，電流密度 0.12A/cm²，六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

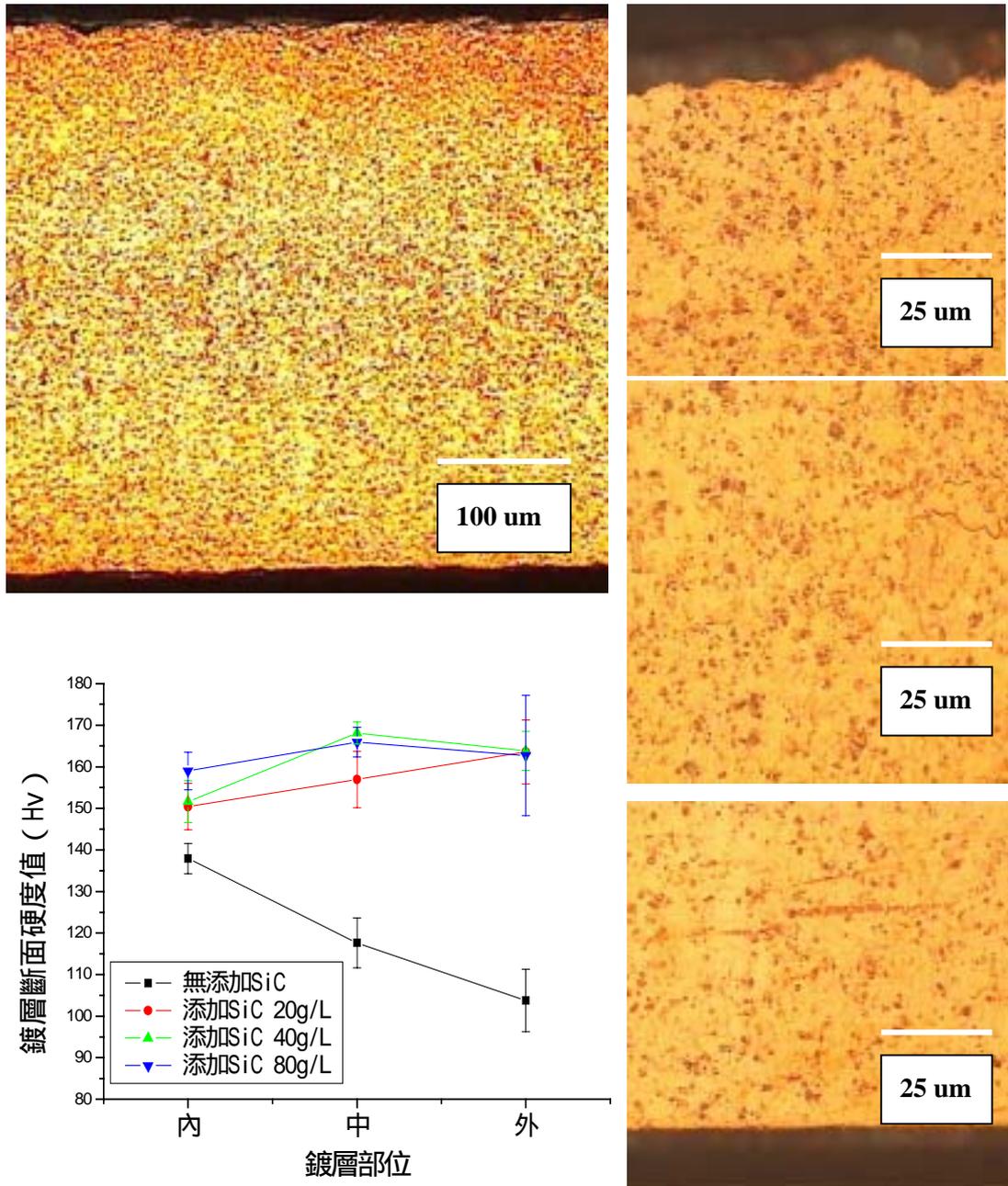


圖 5.15 溫度 25 ，添加微米級 SiC 10g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

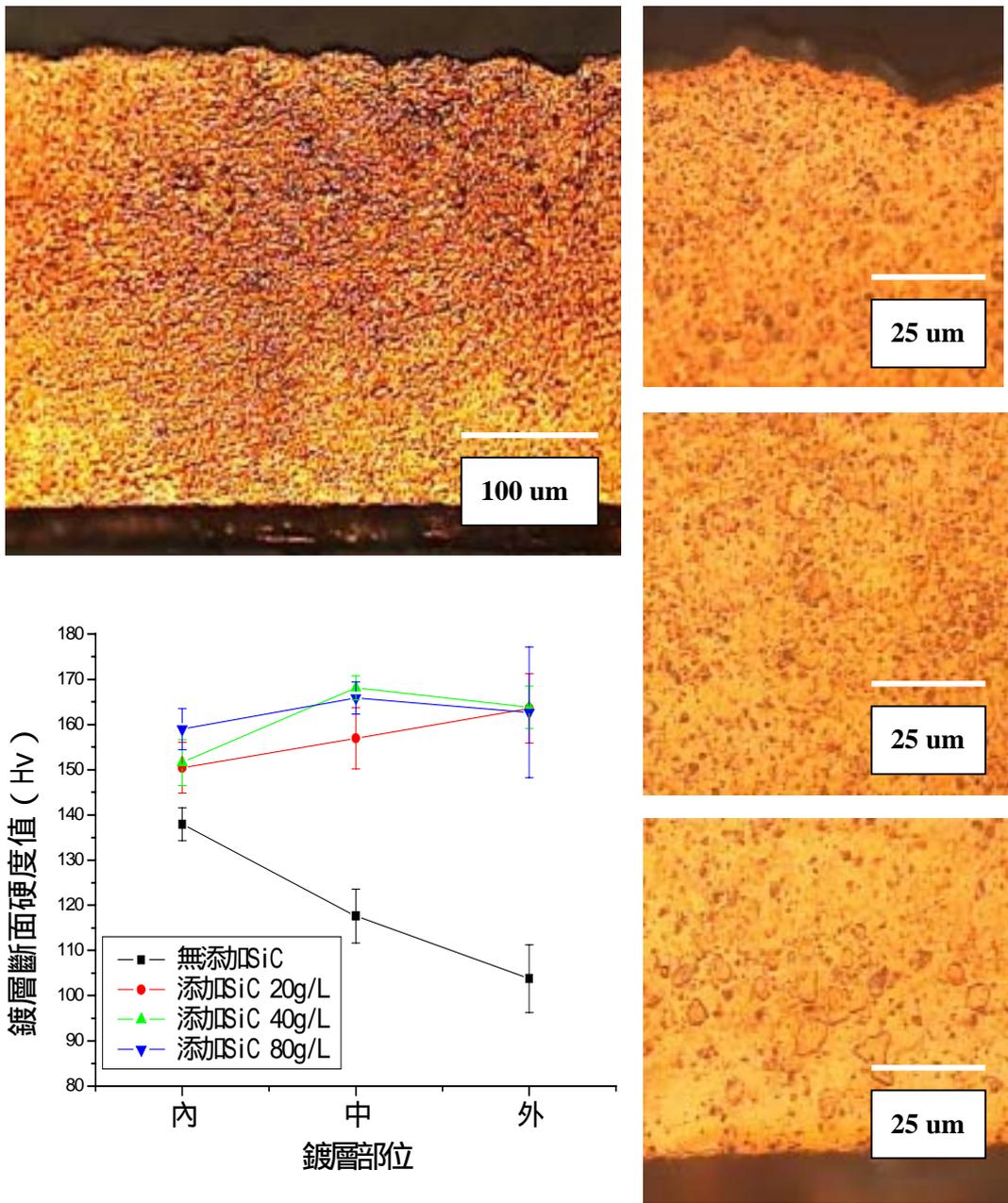


圖 5.16 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

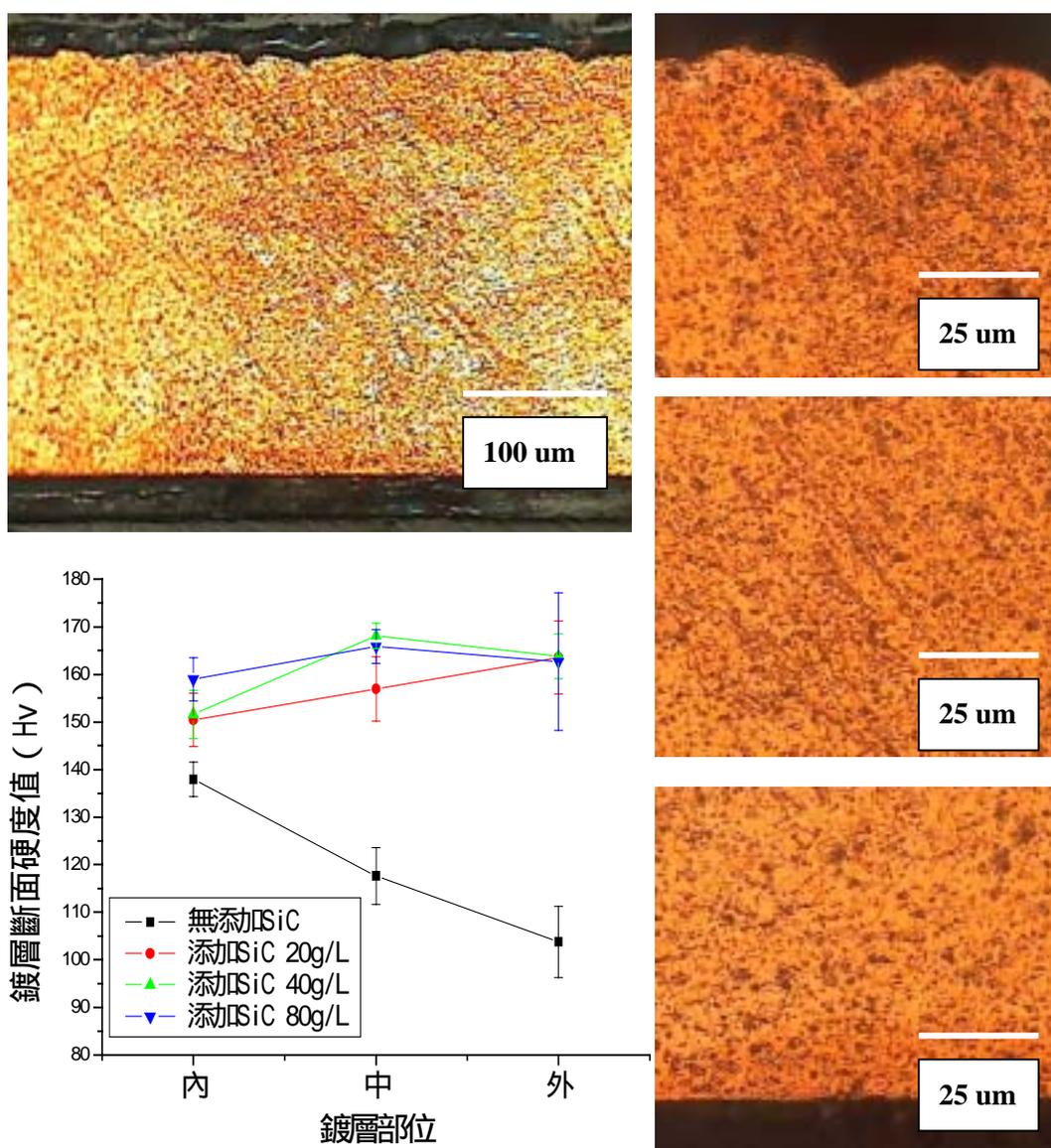


圖 5.17 溫度 25 ，添加微米級 SiC 40g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
六甲基與 TEA 各 100ppm 之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

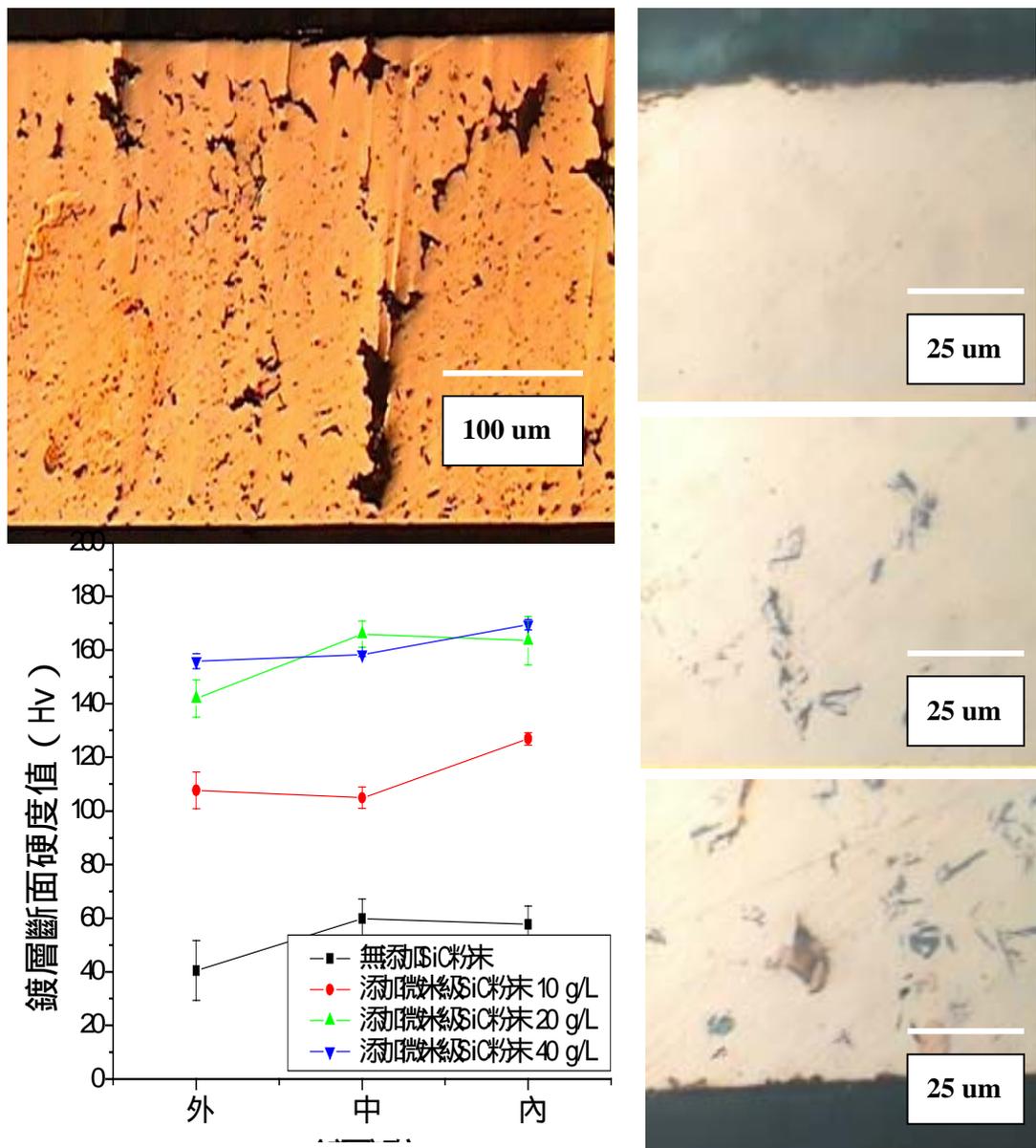


圖 5.18 溫度 25 ，無添加 SiC，電流密度 0.12A/cm²，添加六甲基
與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度分佈。

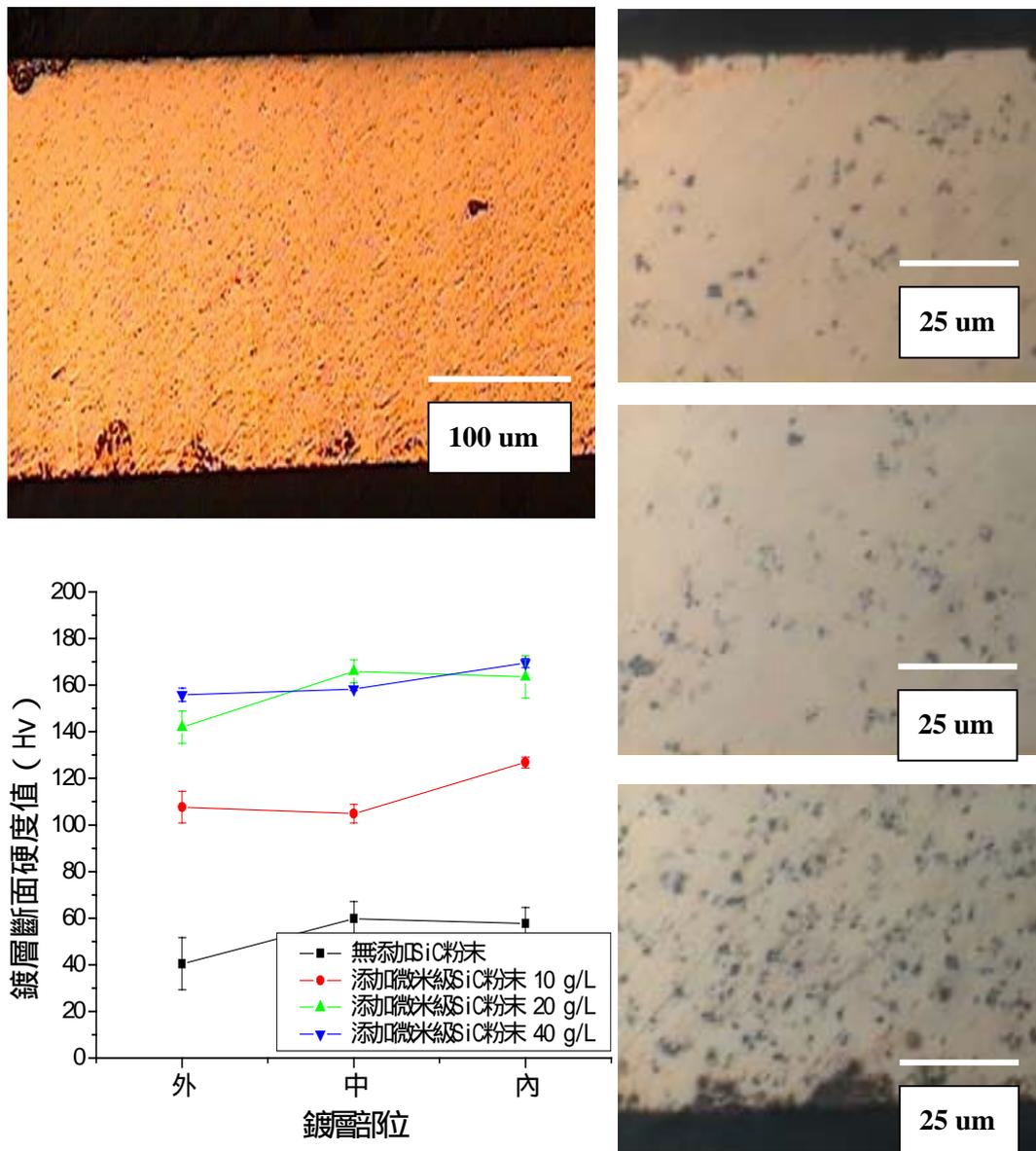


圖 5.19 溫度 25 ，添加微米級 SiC 10g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

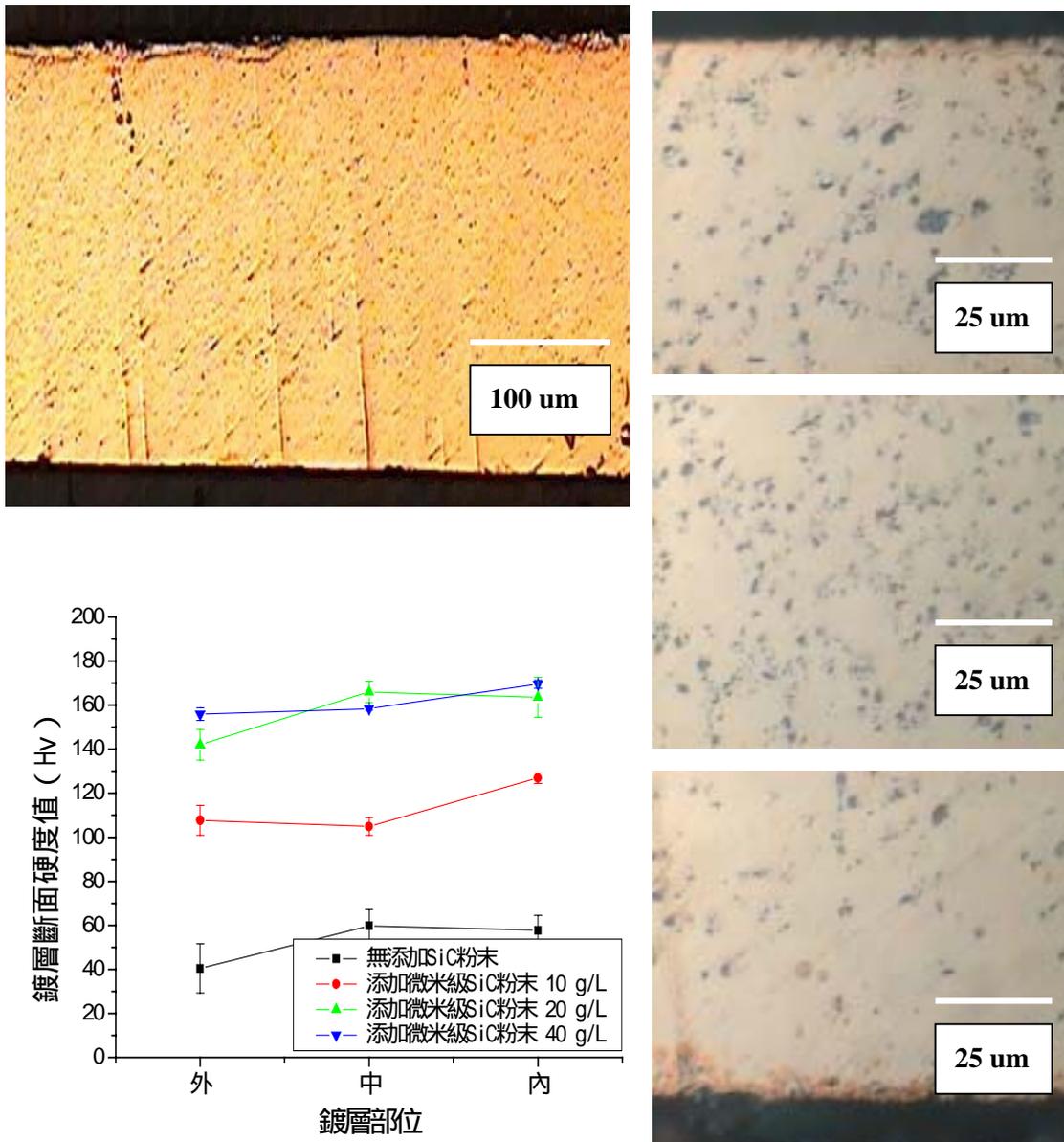


圖 5.20 溫度 25 ，添加微米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

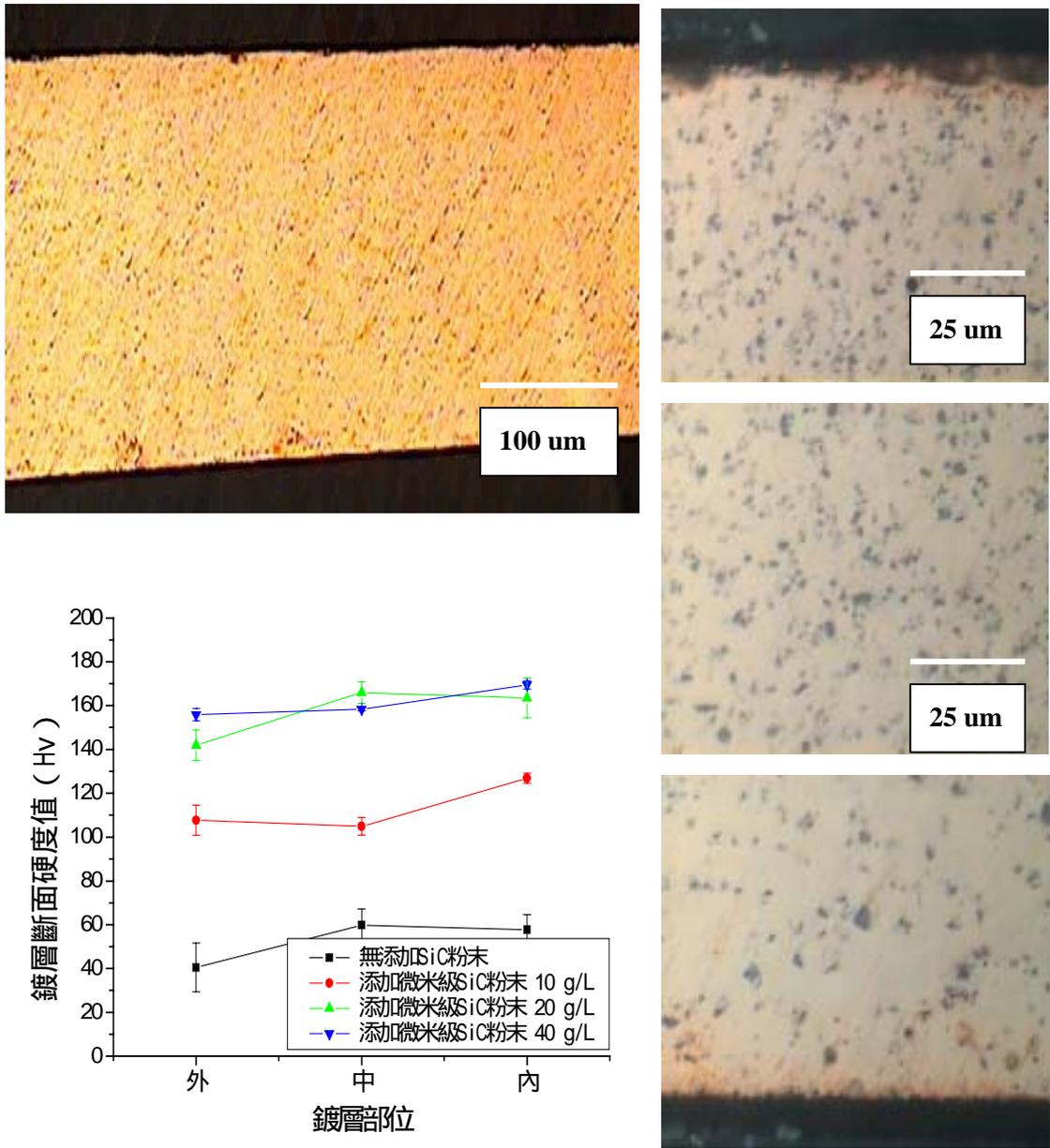


圖 5.21 溫度 25 ，添加微米級 SiC 40g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

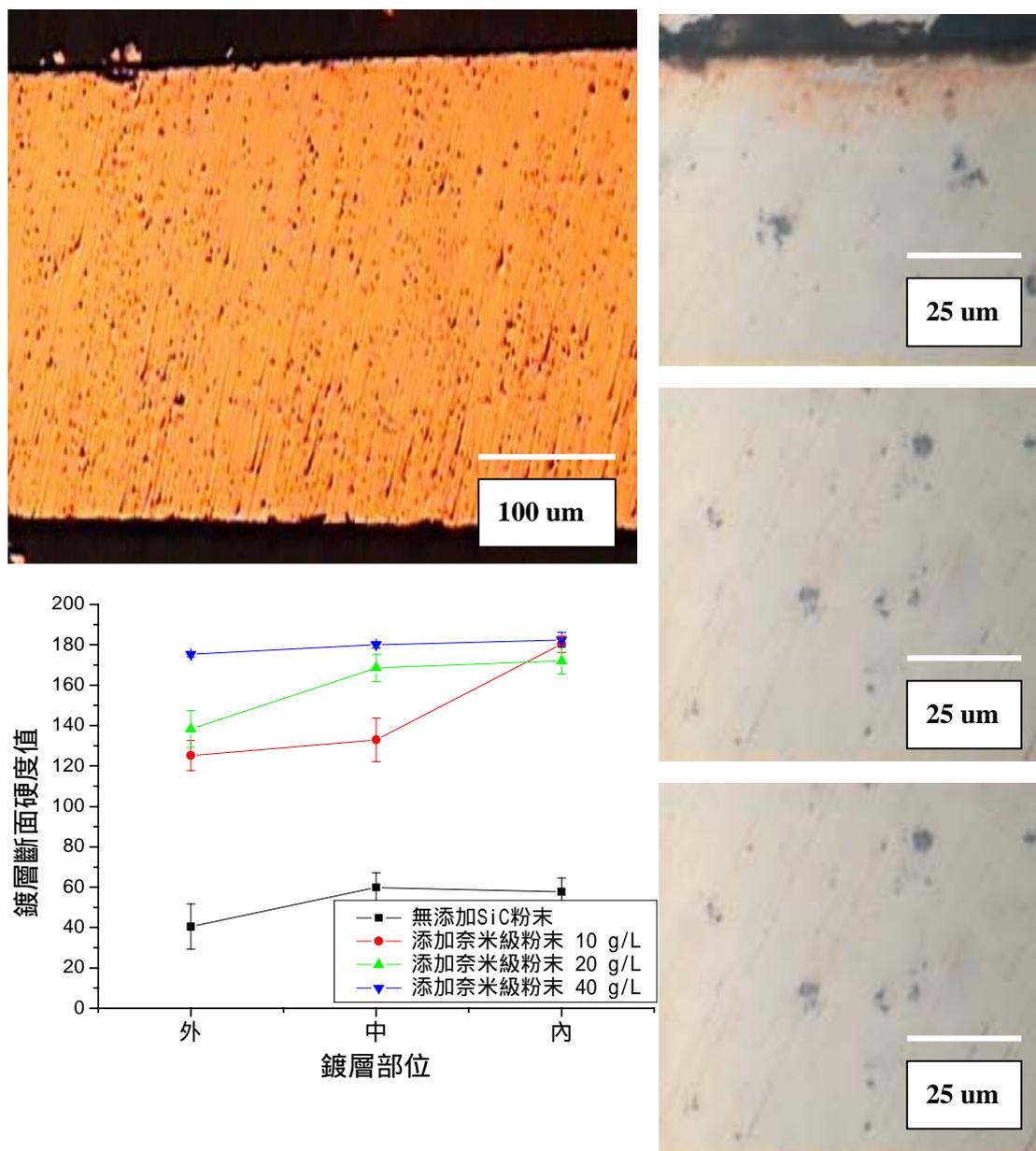


圖 5.22 溫度 25 ，添加奈米級 SiC 10g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

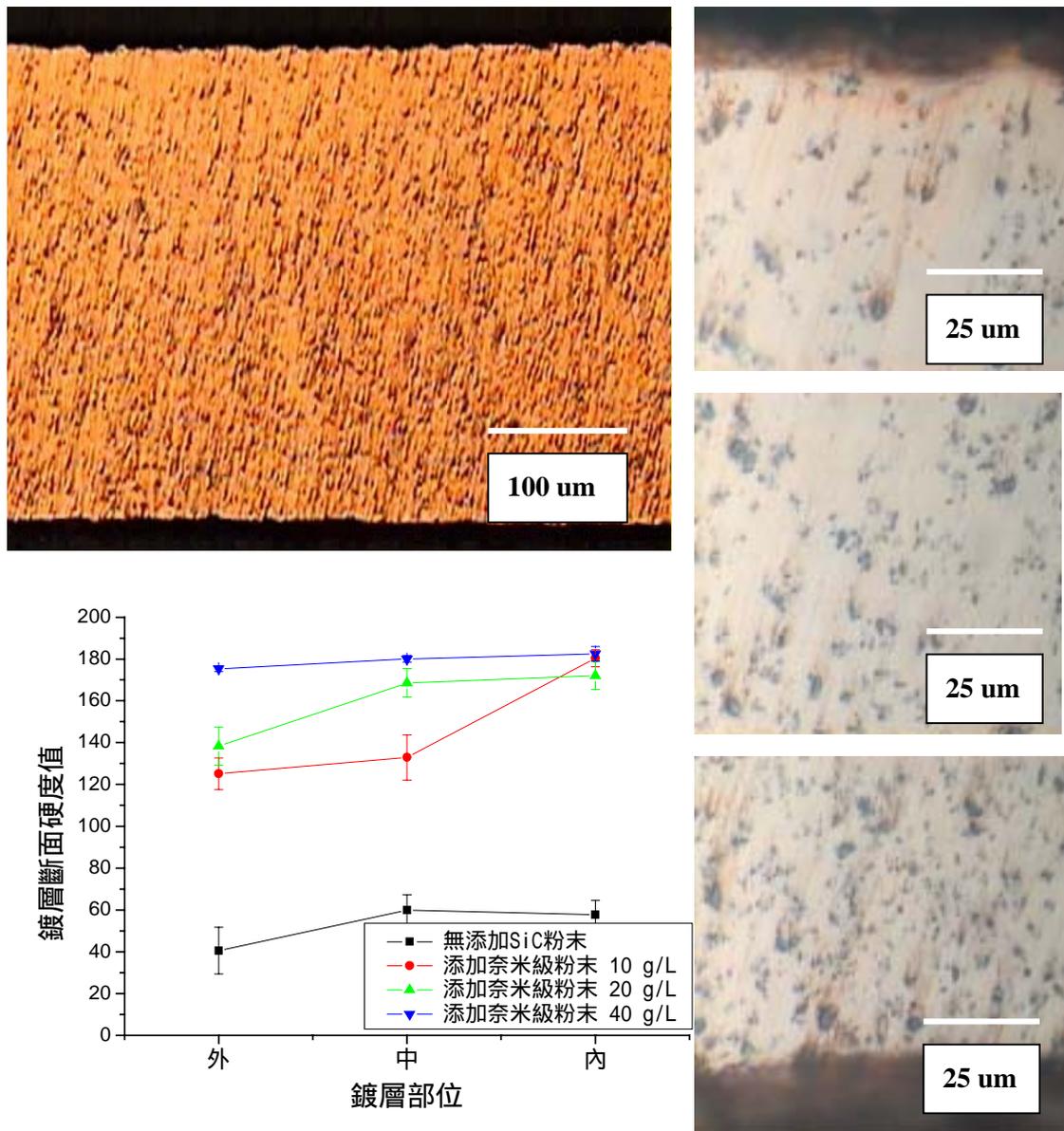


圖 5.23 溫度 25 ，添加奈米級 SiC 20g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

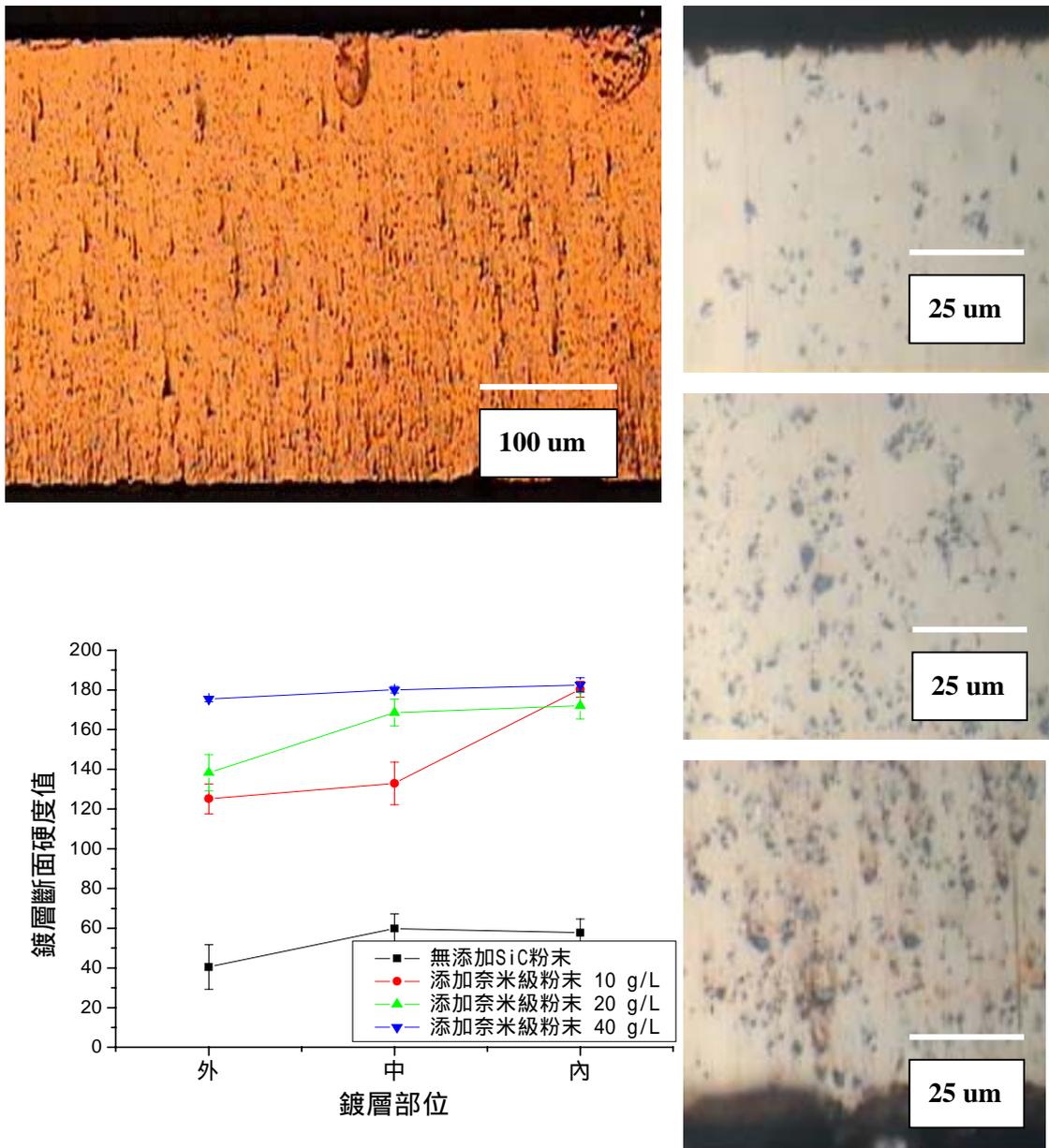


圖 5.24 溫度 25 ，添加奈米級 SiC 40g/L ，電流密度 0.12A/cm² ，
 添加六甲基與 TEA 及氟碳化合物之鍍層斷面金相與其硬度
 分佈。

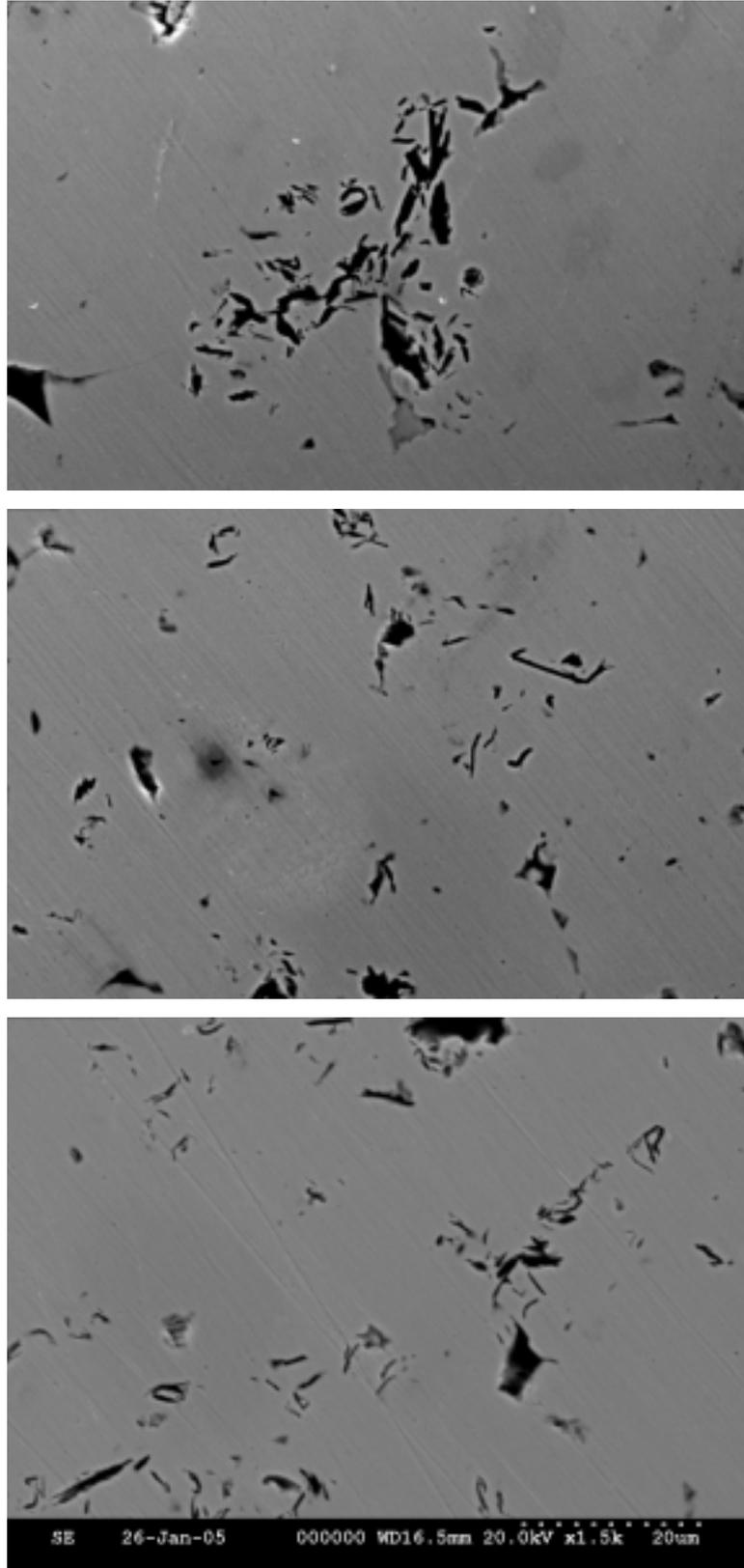


圖 5.25 無添加 SiC 粉末之鍍層斷面 SEM 觀察

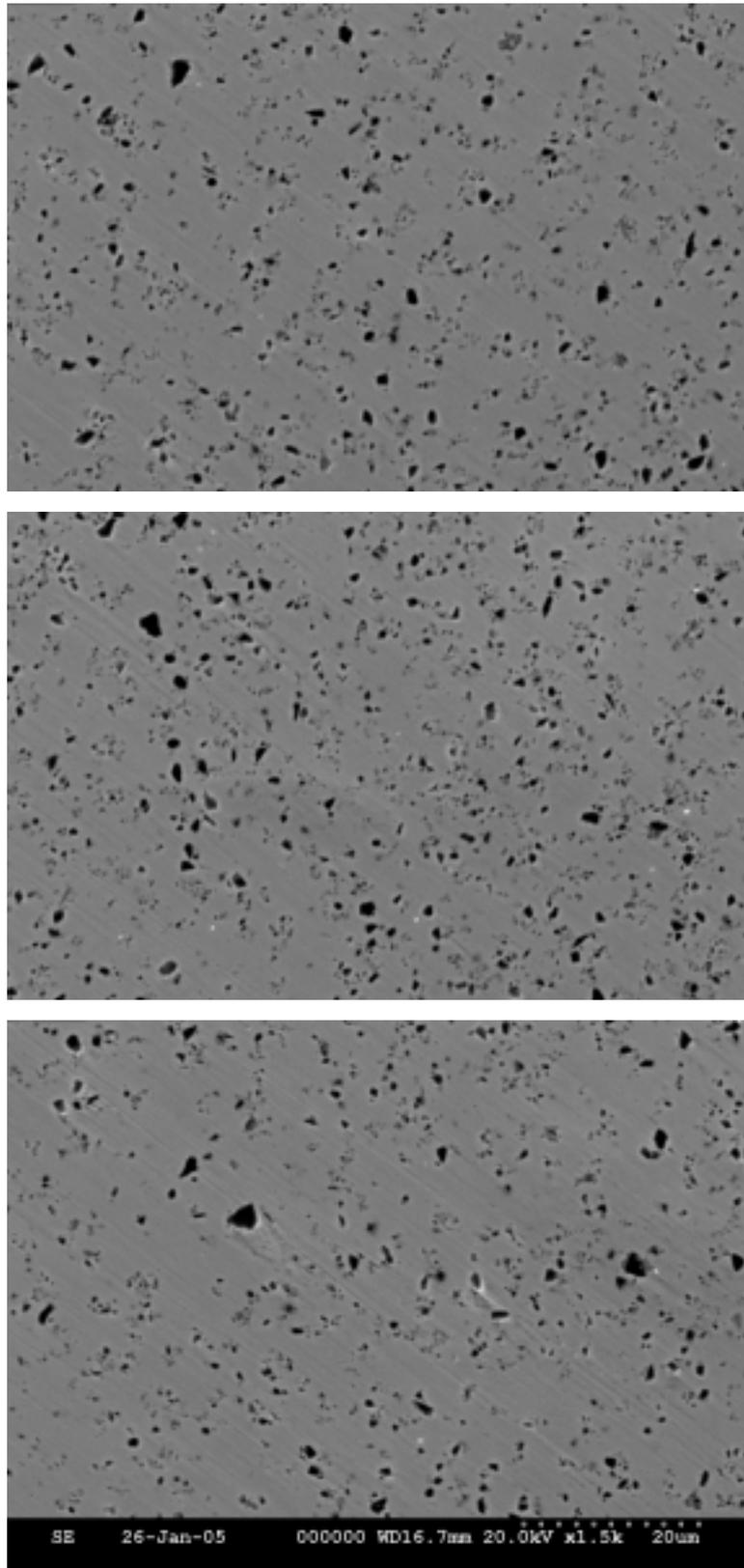


圖 5.26 添加微米級 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

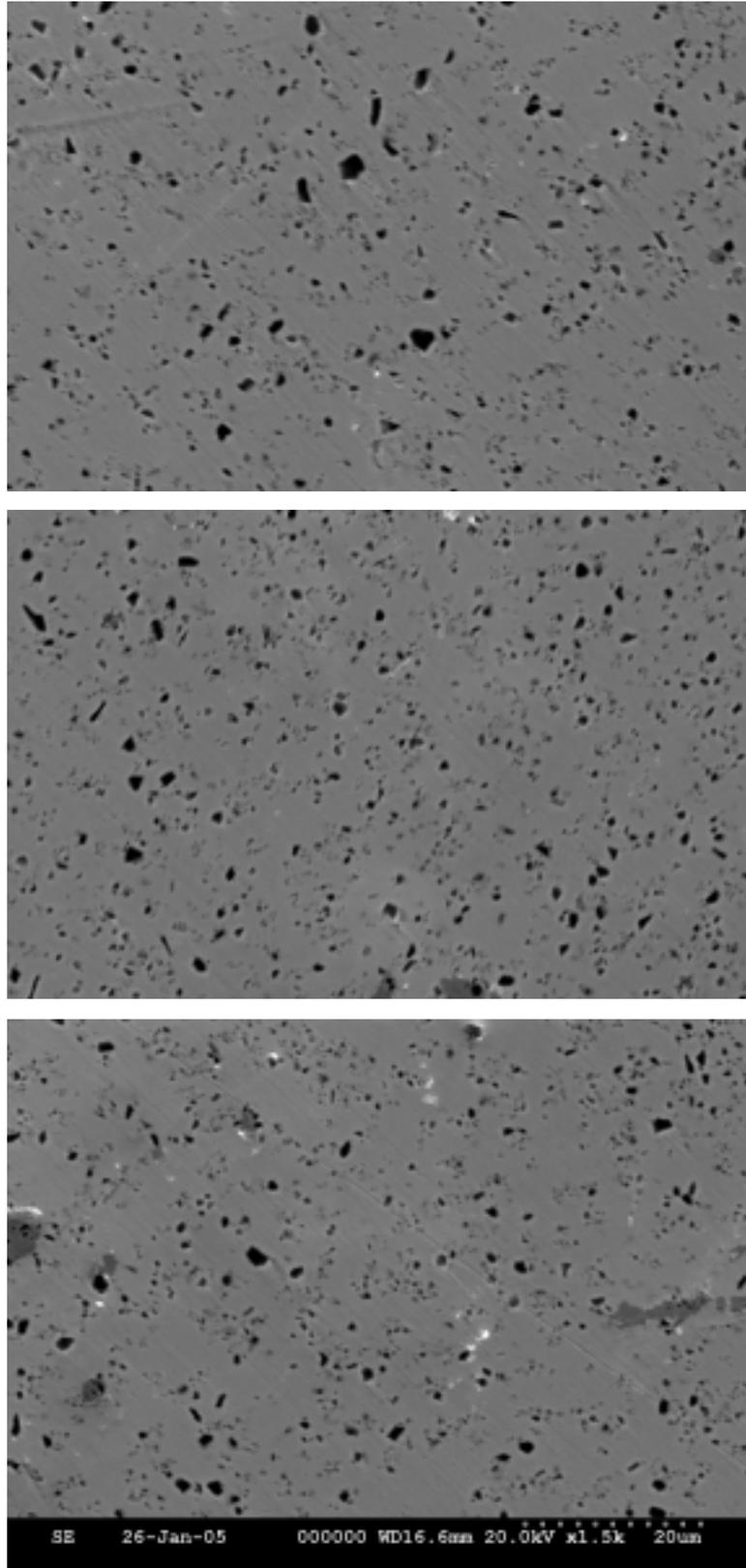


圖 5.27 添加微米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

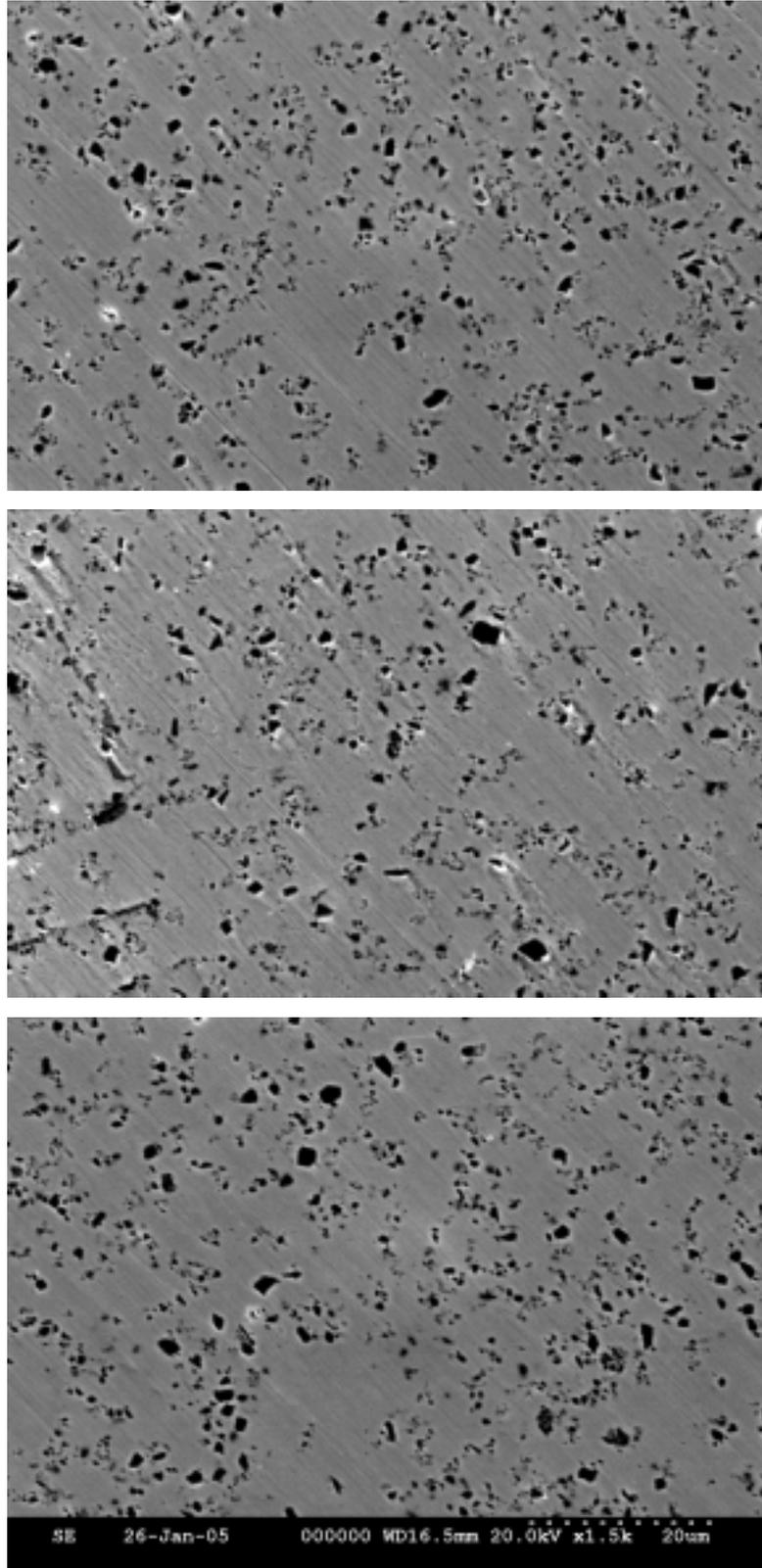


圖 5.28 添加微米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

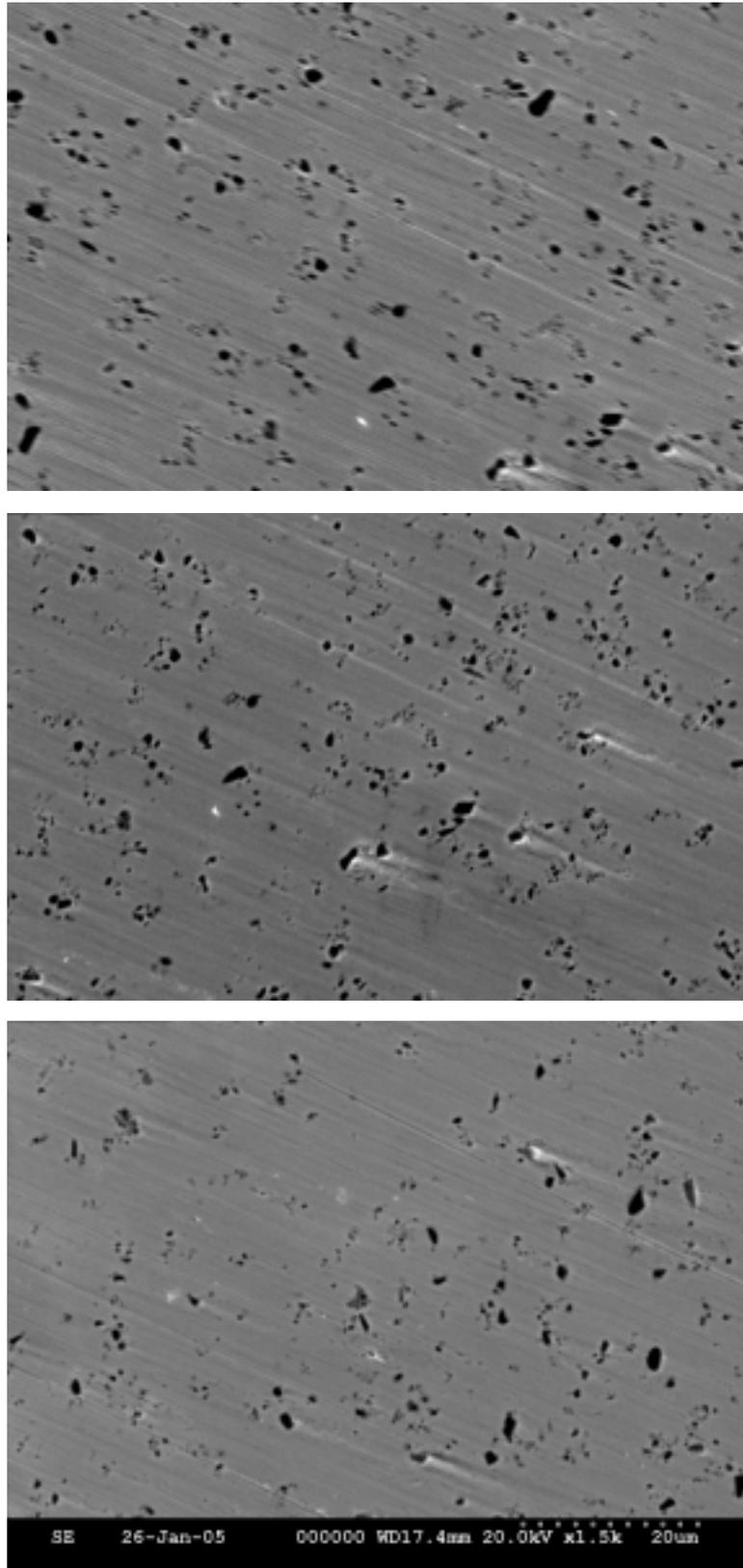


圖 5.29 添加奈米級 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

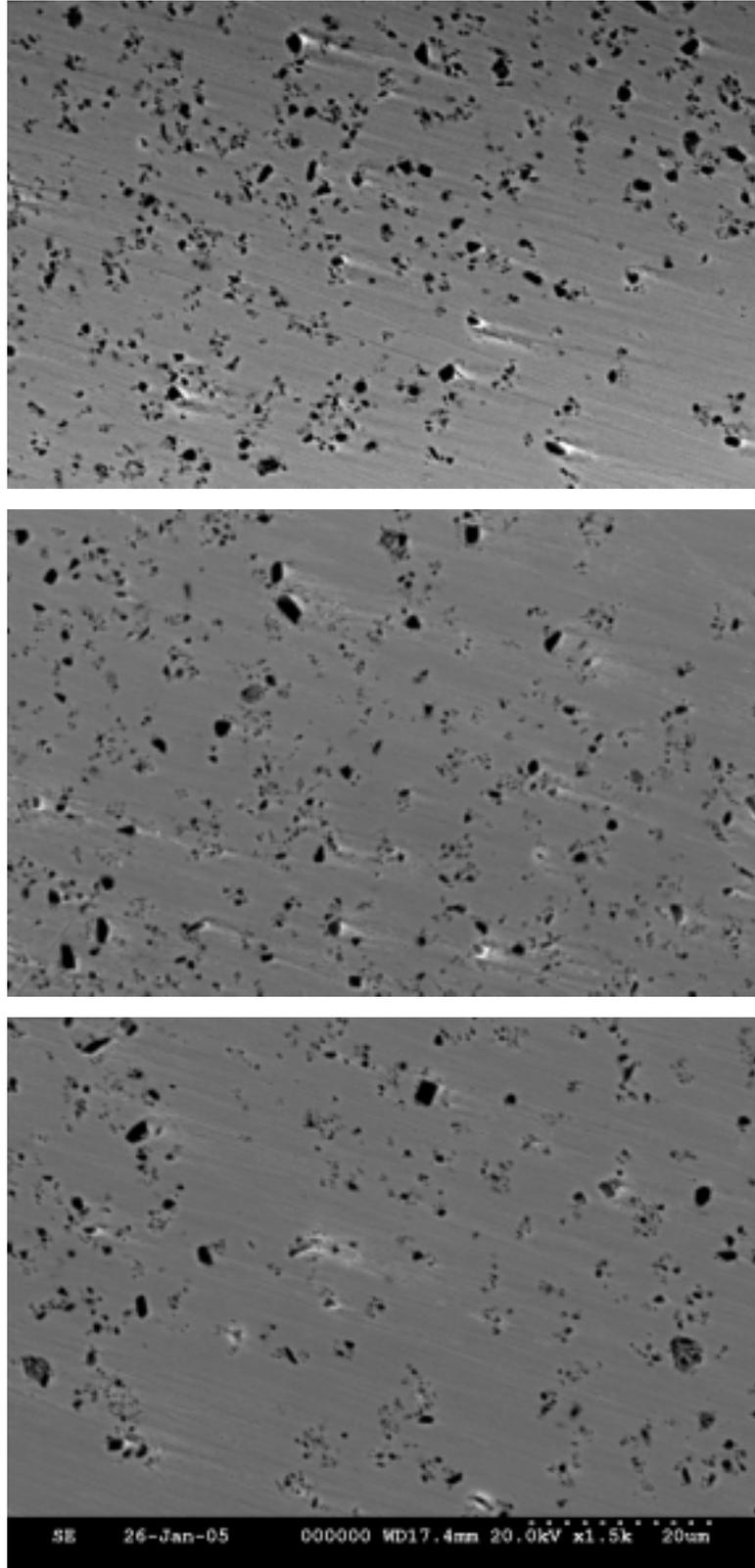


圖 5.30 添加奈米級 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

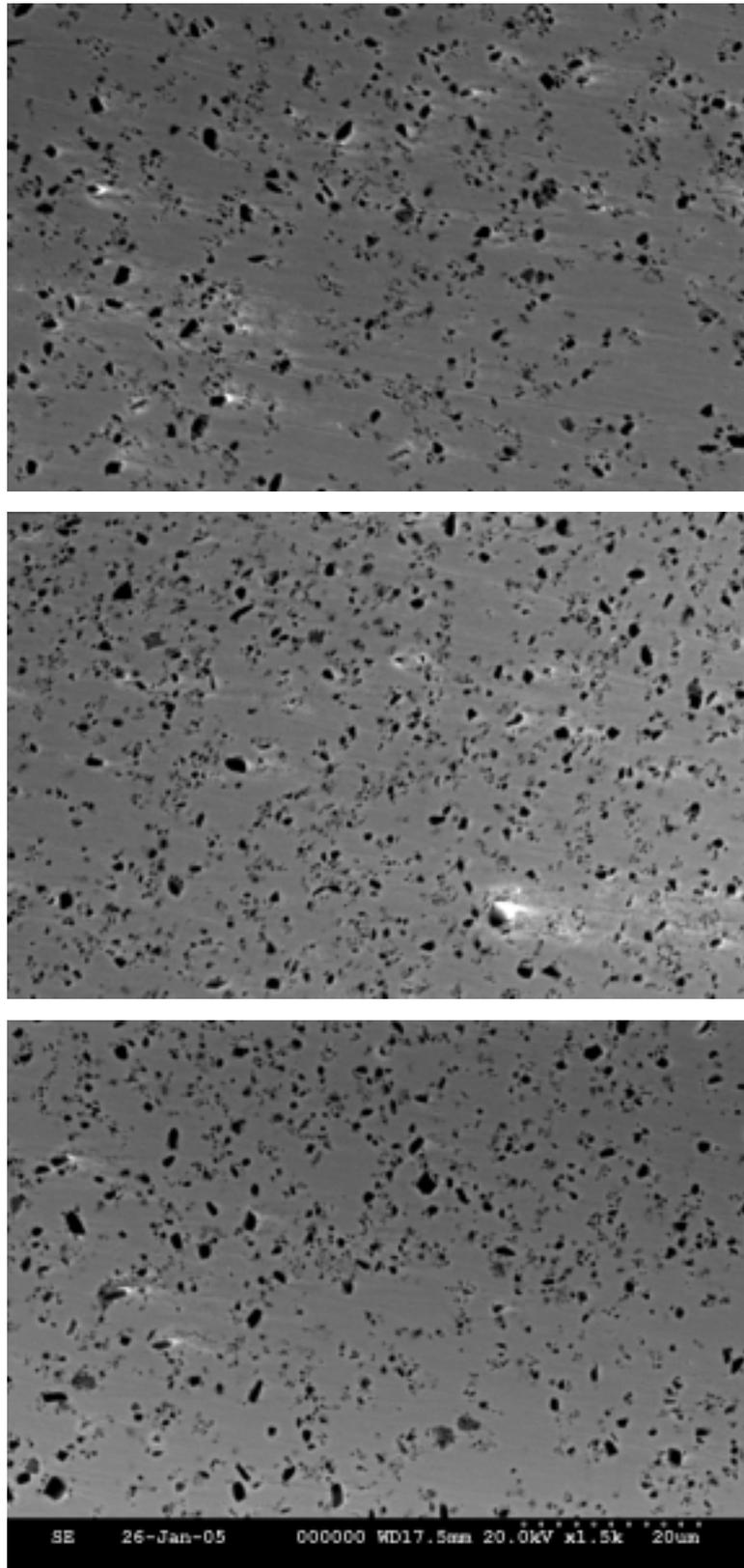


圖 5.31 添加奈微米級 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 SEM 斷面觀察

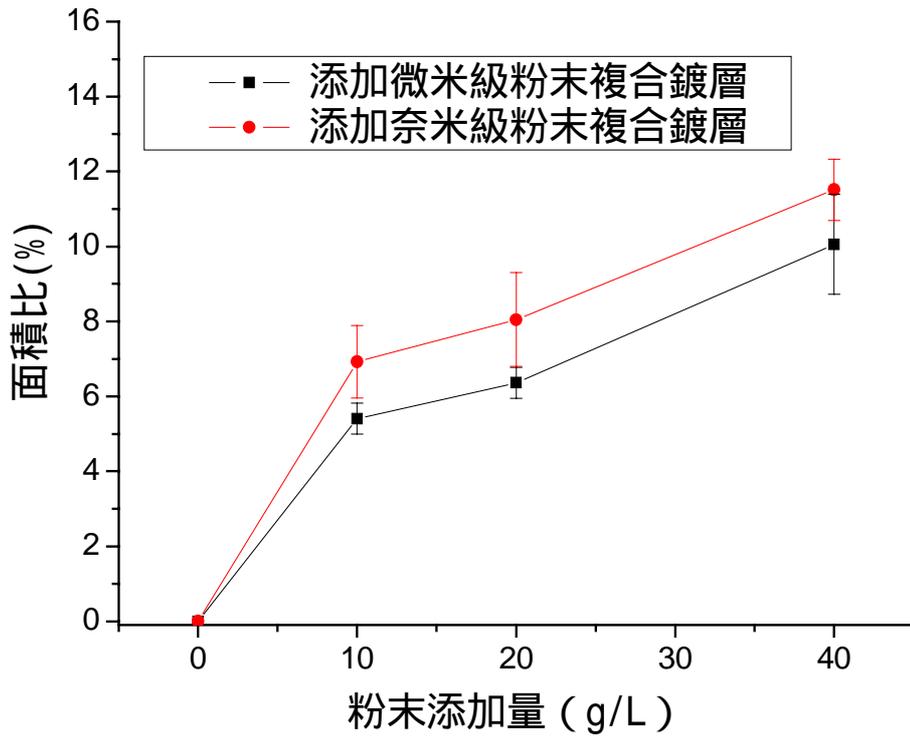


圖 5.32 複合鍍層粉末面積比與粉末添加量關係

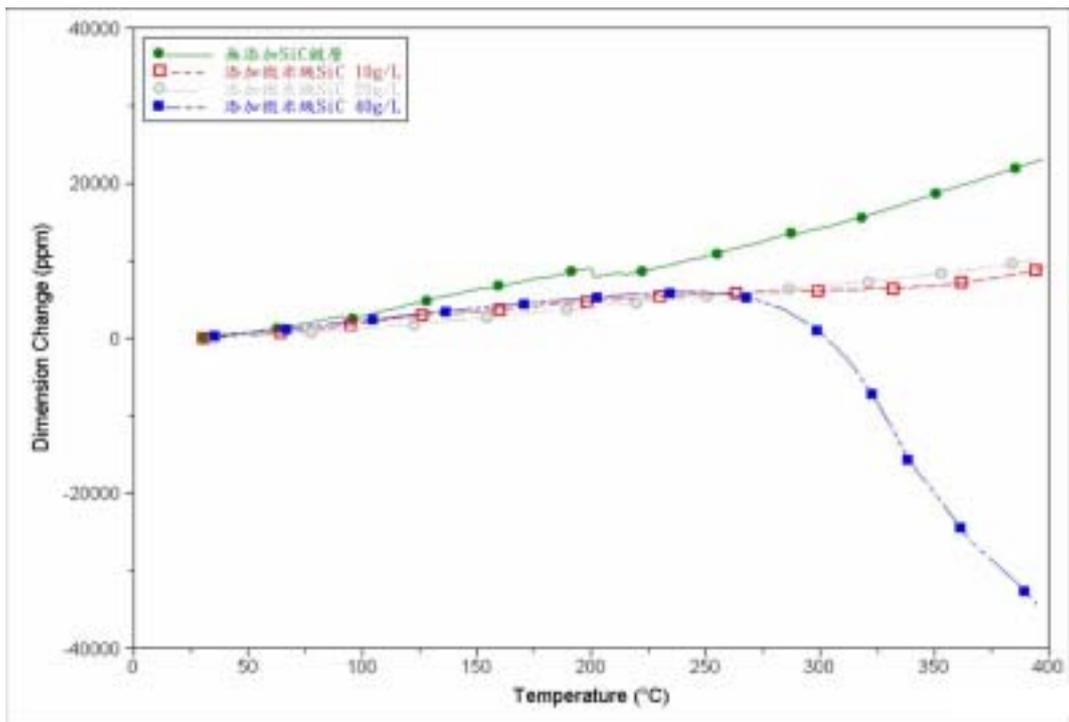


圖 5.33 添加微米級 SiC 粉末鍍層隨溫度升高之尺寸變化

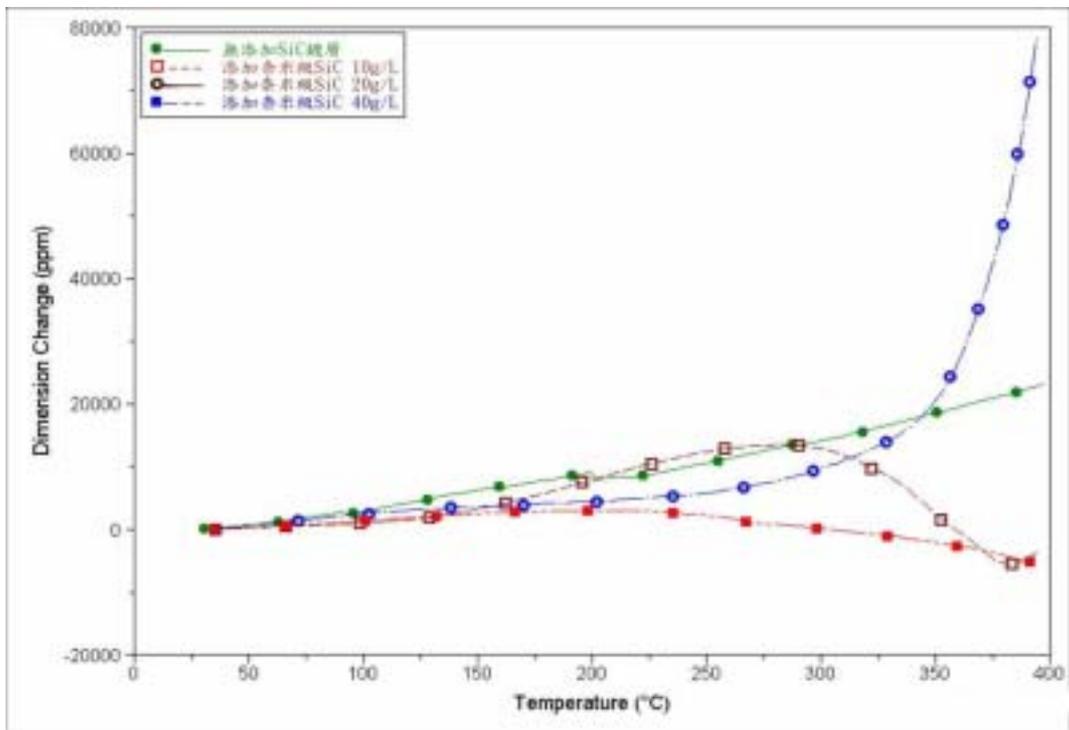


圖 5.34 添加奈米級 SiC 粉末鍍層隨溫度升高之尺寸變化

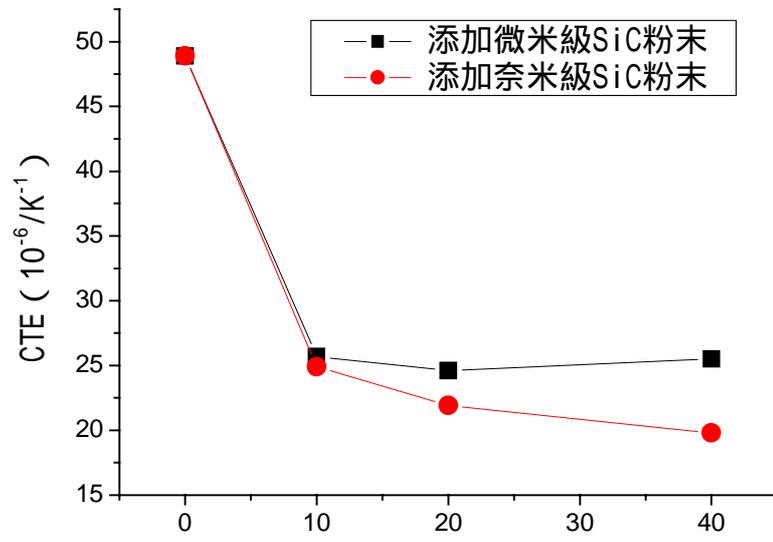


圖 5.35 SiC 粉末含量對鍍層 CTE 之影響

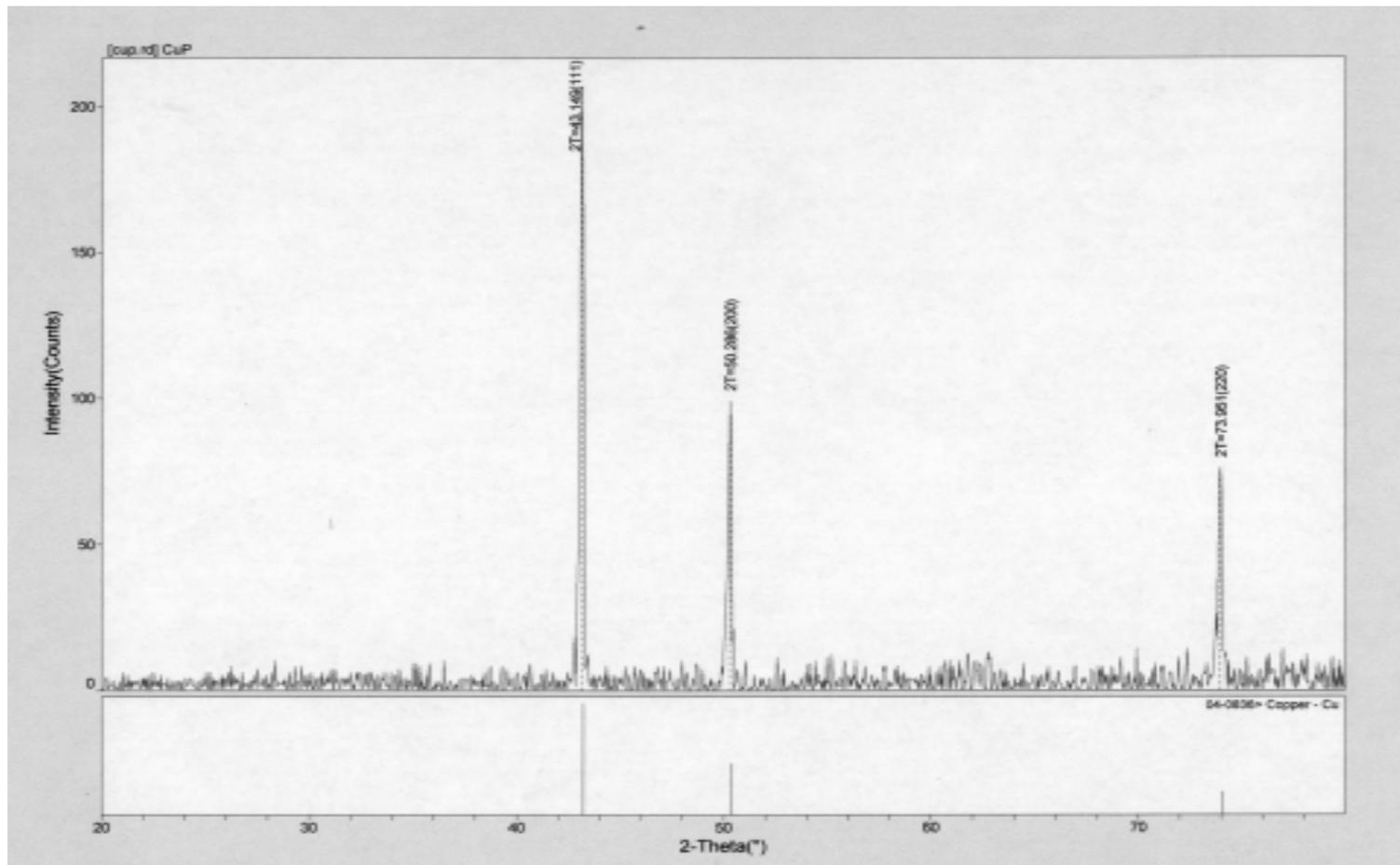


圖 5.36 粒徑 1 μ m 銅粉之 XRD 繞射結果

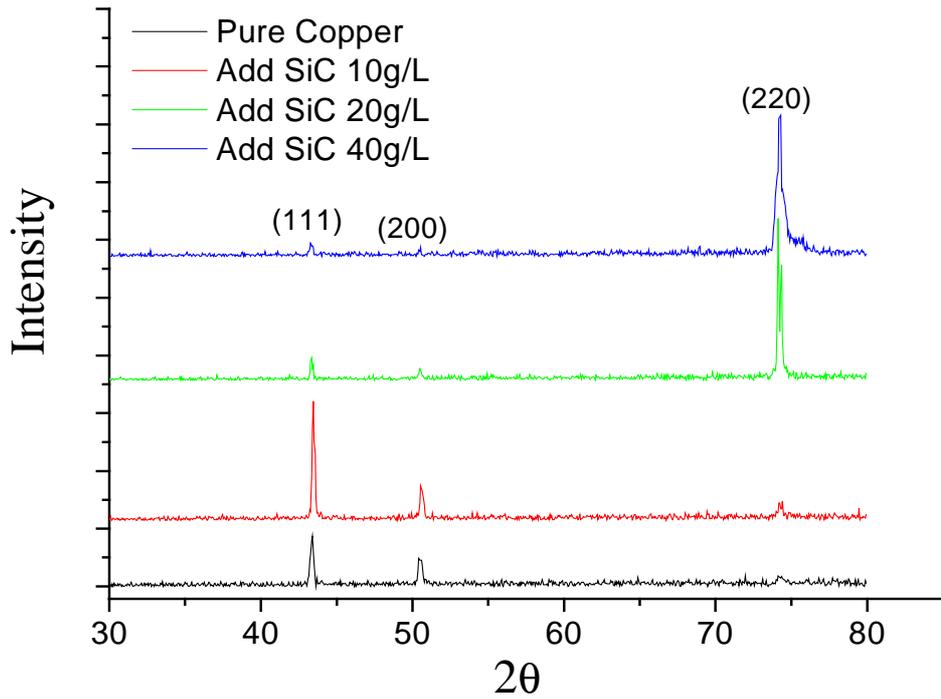


圖 5.37 添加不同克數 SiC(奈米級)之鍍層 XRD 分析結果

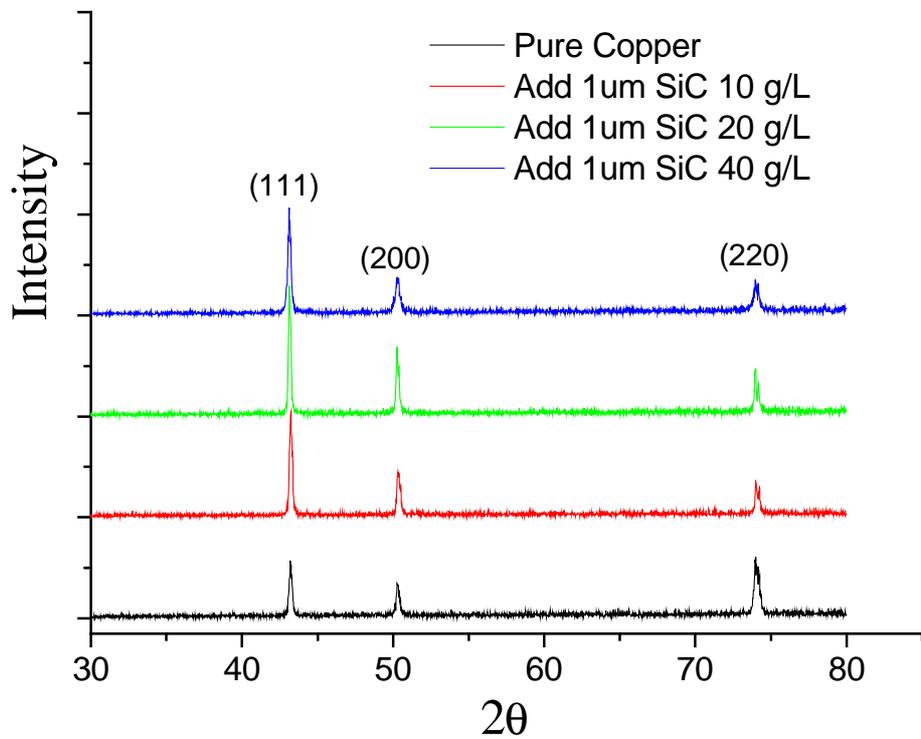


圖 5.38 添加不同克數 SiC(微米級)之鍍層 XRD 分析結果

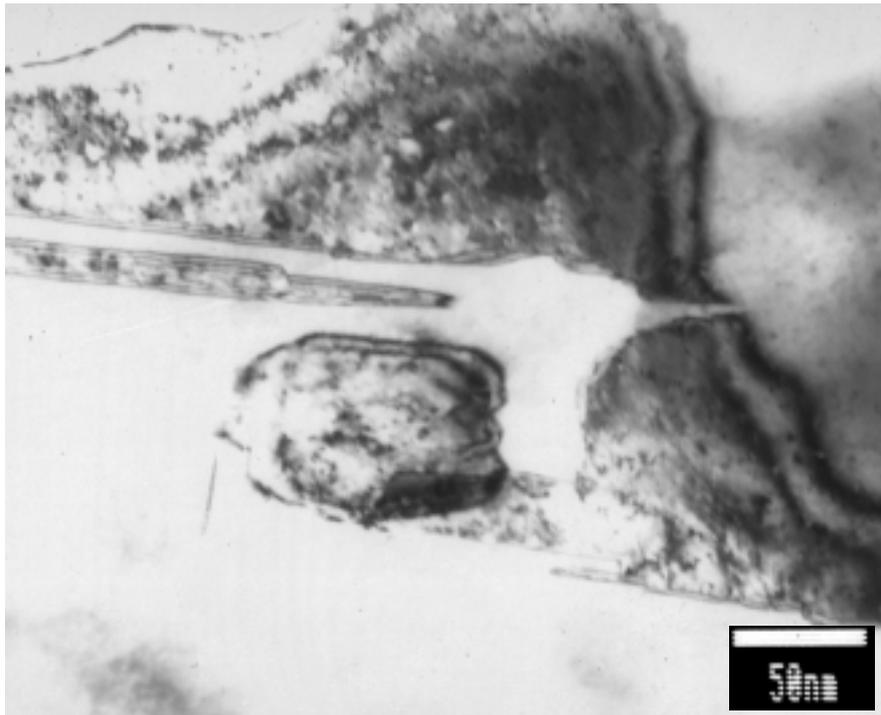
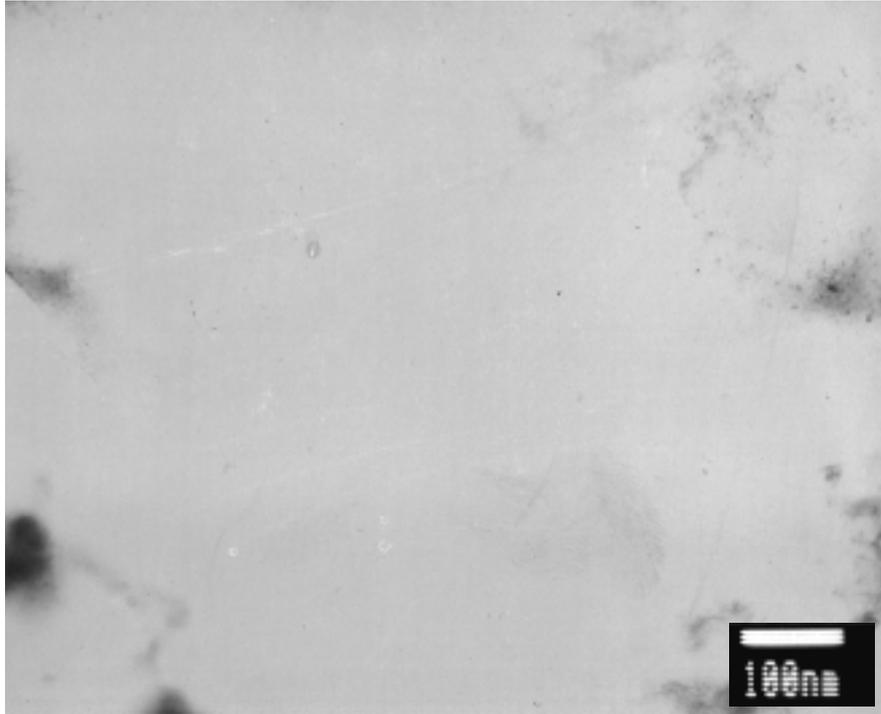


圖 5.39 無添加 SiC 粉末之鍍層 TEM 觀察

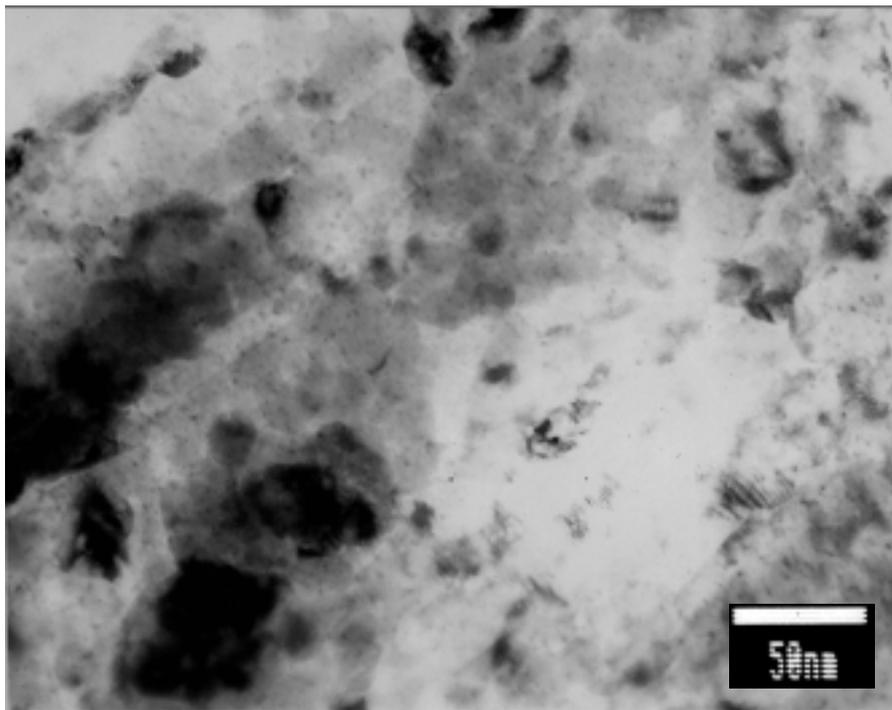
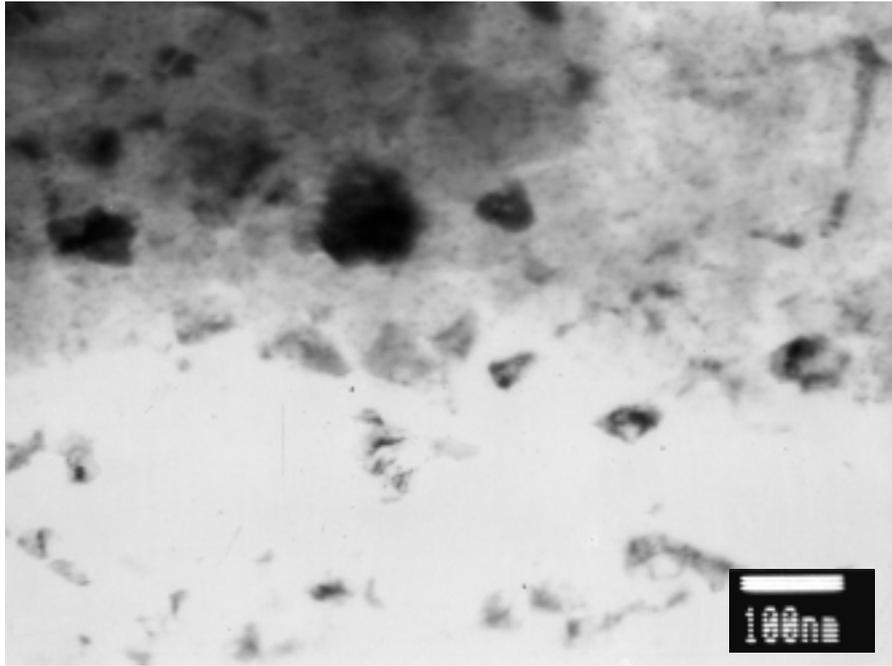


圖 5.40 添加奈米 SiC 粉末 10g/L 之複合鍍層 TEM 觀察

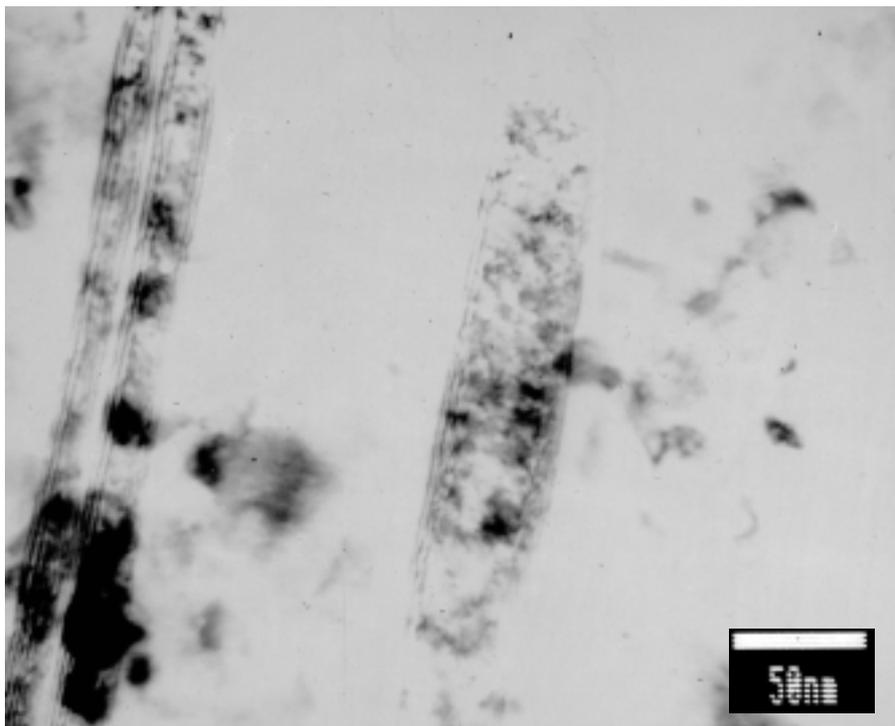
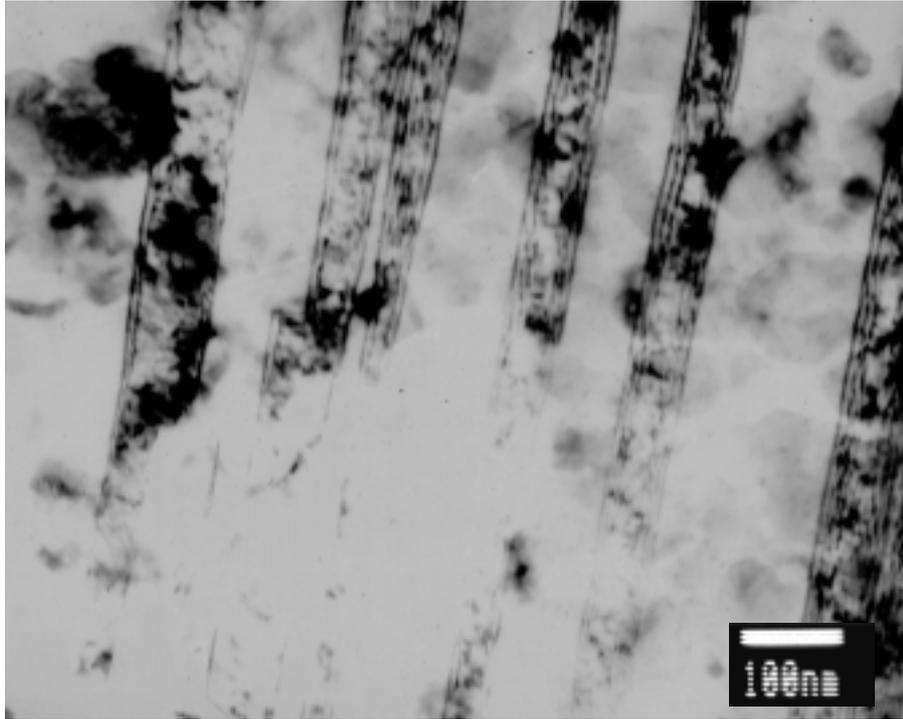


圖 5.41 添加奈米 SiC 粉末 20g/L 之複合鍍層 TEM 觀察

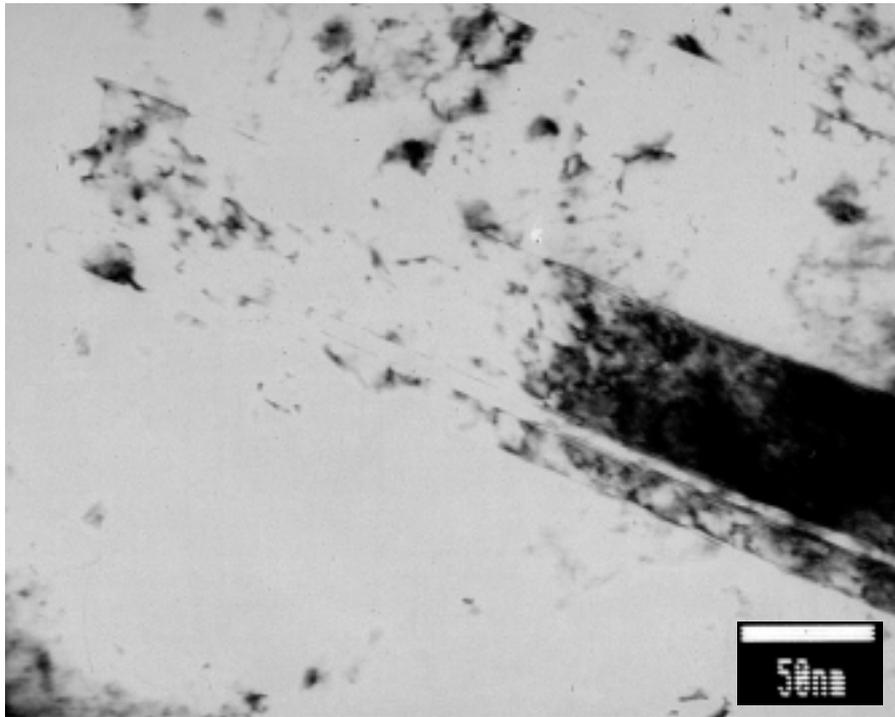
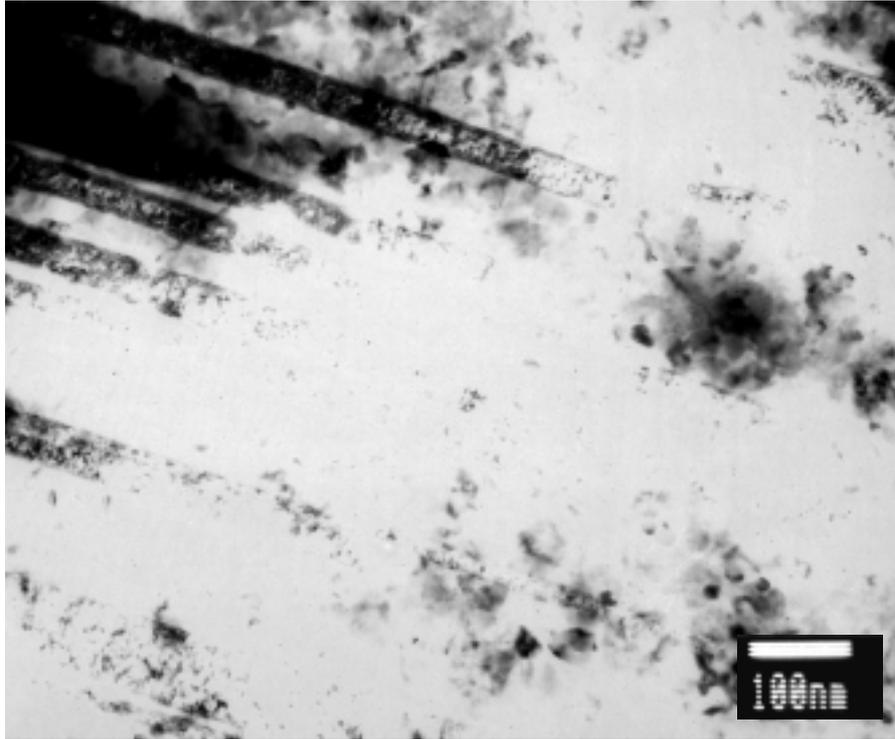


圖 5.42 添加奈米 SiC 粉末 40g/L 之複合鍍層 TEM 觀察