



以環保溶液製備電鍍鋁與熱處理AlN 鍍膜開發

Development of Electroplated Aluminum in Eco-friendly Solution and the Preparation of AlN Coating with Heat Treatment Thereafter

彭坤增 K. C. Peng¹、李春穎 C. Y. Lee²、陳聖諺 S. Y. Chen³、
吳均賢 C. H. Wu⁴、吳灌庭 K. T. Wu⁴

明志科技大學(MCUT) 材料工程系 ¹助理教授、³研究生、⁴專題生
國立臺北科技大學(Taipei Tech) 機械工程系 ²教授

摘要/Abstract

鋁為兩性金屬，製備鋁鍍膜常用的工藝為PVD或CVD製程。傳統電鍍鋁工藝上卻鮮少被開發，因為鋁離子跟「水」容易產生氫氧化鋁或氧化鋁而不易被析鍍。利用氯化膽鹼與尿素依比例混合加熱組成之離子液體做成電鍍液主成分，依需求添加不同比例(0.1~1 M)氯化鋁、硼酸組成深共融液體，添加抗壞血酸後組成能電鍍鋁的環保電鍍溶液。隔水加熱與適當的操作低電流，即可在陰極沉積所需鋁金屬。實驗發現，鍍出來的鋁鍍層在XRD的表現上為非晶結構，必須在200~400°C、30分鐘的RTA加熱下後，才有晶相的產生。因溶液組成中存有氮元素，在適當熱處理與通氮環境重製備AlN的相，亦可在溶液中添加石墨烯，使其複合沉積在鍍層中，增加鍍層抗腐蝕能力。

Aluminum belongs to amphoteric metal and its coating is usually prepared by pressure vapor deposition (PVD) or chemical vapor deposition (CVD) processes. In conventional electroplating process, aluminum can easily react with water constituent in electrolyte to form aluminum hydroxide or aluminum oxide. Therefore, the preparation of aluminum coating using electroplating is rarely seen. Nevertheless, the electrolyte composes of ionic liquid, such as the deep eutectic solution (DES) formed by mixing choline chloride and urea, can circumvent the difficulty. By mixing the DES with aluminum chloride (0.1~1 M), boric acid, and ascorbic acid as additive, an ecofriendly electrolyte for plating aluminum can be formed. Proper controlled electrolyte temperature and current density can electroplate aluminum coating with good quality. The thus prepared aluminum coating is usually amorphous in microstructure under XRD examination. Crystalline phase emerges only after 30 min annealing in RTA oven at 200~400°C. Because of the presence of nitrogen content in the electrolyte or the nitrogen atmosphere introduced in the RTA oven, the heat treatment induces the reaction and generation of AlN. The introduction of graphene in the electrolyte during electroplating can also prepare a composite



coating with further enhanced corrosion resistance.

關鍵字/Keywords

氮化鋁(Aluminum Nitride; AlN)、RTA (Rapid Thermal Annealing)、結晶(Crystalline)、非晶質(Amorphous)

前言

傳統電鍍生產過程中大量使用強酸、強鹼、鹽類和有機溶劑等化學藥品，在作業過程中會散發出大量有毒有害氣體，若操作安全管理工作做得不好，極易發生呼吸道或皮膚灼傷等職業傷害。另一方面，電鍍工廠大多是採用傳統「溼式」作業，以水為主要溶劑，使用氰化物金屬溶液，但製程具高度毒性與污染性，即使廢水經過處理，殘餘毒化物長期累積是難以避免的問題，且解決廢水問題必會耗費能源與提高生產成本。鋁鍍層的電鍍必須跳脫傳統「水」電鍍思維，採用離子液體作為電鍍液，目前對於電鍍鋁歸納困難原因為以下幾個方面：鋁是兩性金屬，極易生成氧化膜形成鈍化，不易在金屬表層析鍍；鋁的標準電極電位($E^0V = -1.66 V$)電鍍時與具有正電位的金屬離子發生置換，影響鍍層覆著在不同起始電位差很大的金屬表面；鋁是兩性金屬，能溶於酸和鹼，在酸性和鹼性電鍍液中都不穩定。

目前本實驗室開發電鍍鋁製程為：紅銅片以#1000細水砂紙研磨，無破裂水紋後即可直接置入鍍液中（如圖一所示），再隔水加熱 $50\sim 70^\circ C$ 、電流 $0.01A$ 、沉積1小時即

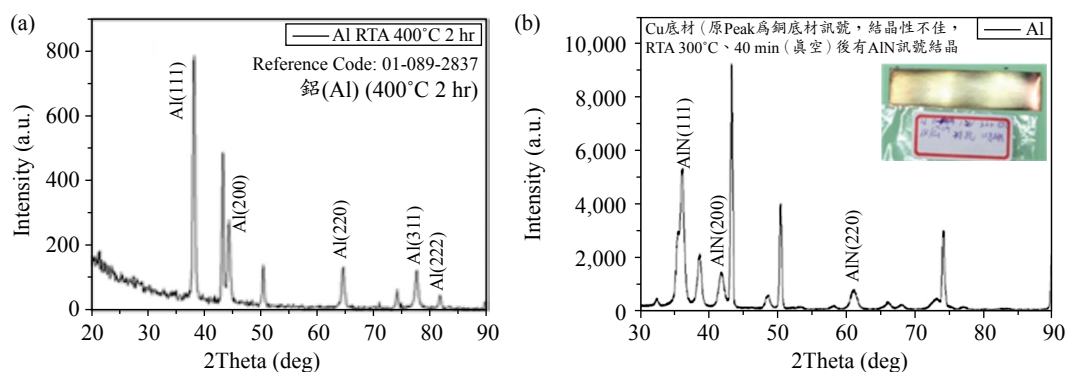
有鍍層結構。亦可在鍍液中添加石墨烯增加其材料特性，甚至在適度的熱處理環境下製備氮化鋁(Aluminum Nitride; AlN)的鍍層結構，調整製程參數達到最佳化之效果。

實驗結果分析

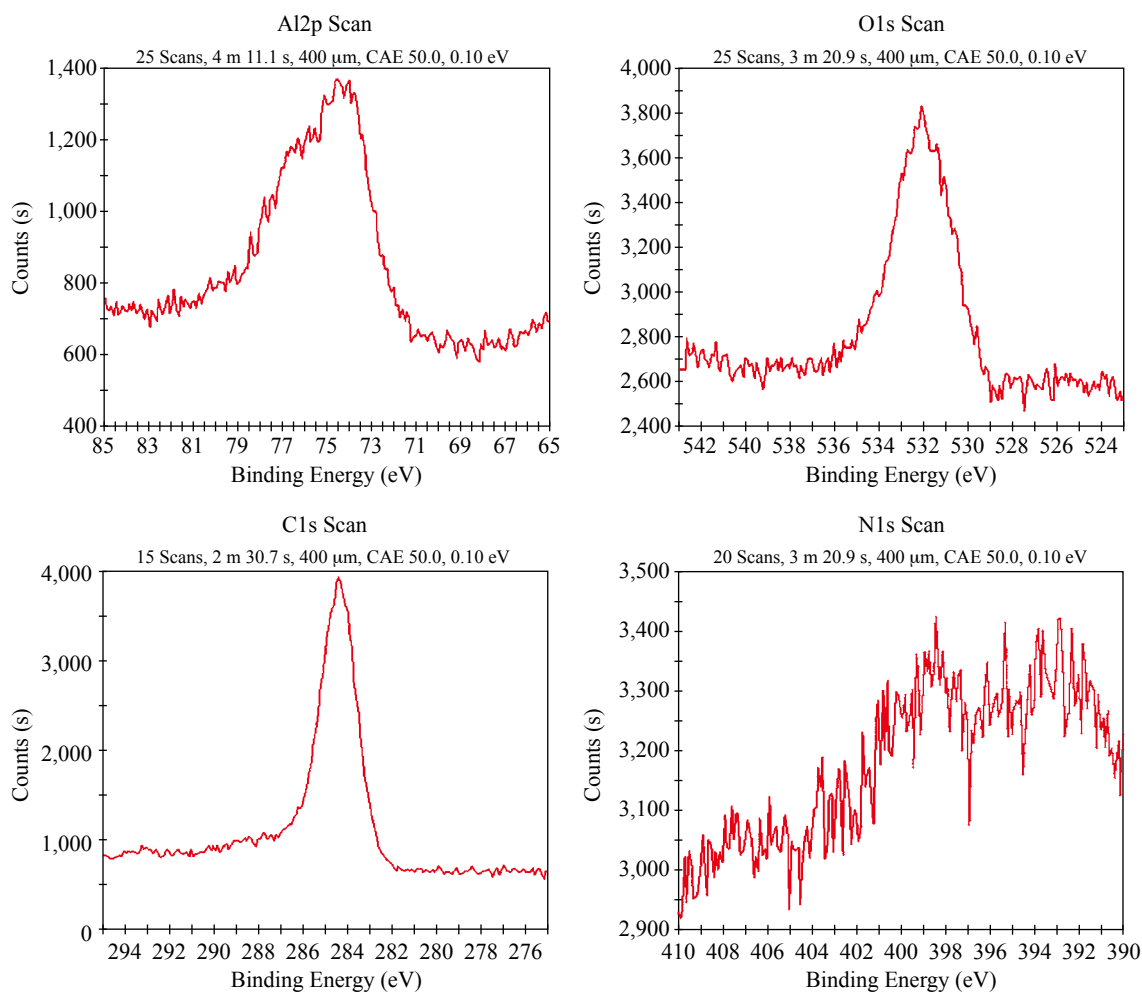
圖二(a)為析鍍完成經RTA (Rapid Thermal Annealing)熱處理後沉積鋁的XRD圖譜；圖二(b)為製備完成的鋁置於RTA加熱由XRD圖譜分析可得氮化鋁結構，氮化鋁是鋁的氮化物。纖鋅礦狀態的氮化鋁(w-AlN)是一種寬帶隙的半導體材料(Wide-bandgap Semiconductor) ($6.2 eV$)，亦可應



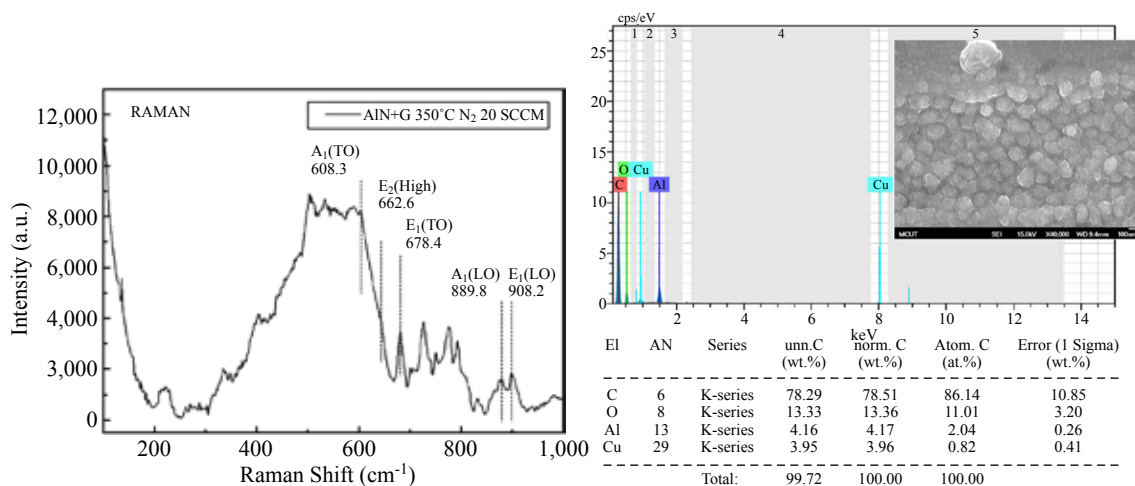
▲圖一 配置完成電鍍鋁之深共融溶液電鍍液



▲圖二 (a)單純電鍍鋁鍍層經熱處理後之XRD圖譜；(b)電鍍鋁於RTA後形成AlN鍍層之XRD圖譜分析



▲圖三 製備AlN膜的XPS分析結果



▲圖四 深共融鋁電鍍溶液添加石墨烯後之鍍層的拉曼圖譜與SEM表面形貌分析

用於深紫外線光電子學的半導體物料。已發展銅表面析鍍鋁（銅 $E^0V=0.34V$ ：鋁 $E^0V=-1.66V$ ，這兩者之間的EMF相差2V）。2020年最新實驗發現，以離子液體與抗壞血酸混合後電鍍鋁，鍍完後的試片放在RTA（真空300°C退火、40分鐘）後，XRD圖譜發現有AlN的結晶(Crystalline)相產生，此氮的來源是由鍍液提供。因鍍液是由氯化膽鹼及尿素共熔成離子態，已請專利代理商檢索（美國跟台灣都沒相關製程）。另一有趣的研究方向是，若將電鍍鋁與石墨烯共鍍，若結晶相也有AlN的結晶相，理論上來說AlN是絕緣很好的散熱材料，石墨烯不與Al形成結晶，意味著結構會產生要導電又散熱絕緣的物理現象，此部分研究也包含在申請發明專利的範圍中。

圖三將製備完成之AlN做XPS分析，此試片是對圖二(b)中試片做分析。圖譜中對於鋁、氧、氮均非對稱形貌，意味著其中

所包含的鍵結非只有單一結構，此為目前最新研究的分析結果，詳細的討論則需要更進一步的探討。

圖四操作條件為深共融電鍍鋁溶液添加Graphene鍍鋁後，再通20 SCCM N_2 、在350°C下經30分鐘RTA後之拉曼圖譜與SEM表面形貌分析。此應用在於鋁的耐蝕性有限制，依過去做Zn與Graphene共鍍的結果來看，可大幅提升 E_{corr} 的抗蝕性。

應用潛力

本製程電鍍液組成是氯化物金屬，在簡單操作下固定藥品組成比例與調控氯化物金屬的來源，可產出不同功能性鍍層金屬。當鍍液使用過久、品質不佳時，直接用濾紙過濾即可恢復到起始的狀態。而且鍍液好聞不刺鼻，排除溼式電鍍的高腐蝕與對人體的氣體危害，此為回應開發不同離子液體對於環保議題的初衷。☐（廣編企劃）