

# 於胺基磺酸浴中電鍍鎳與電鍍鈷鍍層之高溫退火行爲

## Annealing Behavior of Nickel Electrodeposition and Cobalt

### Electrodeposition from Sulfamate Bath

陳黼澤<sup>1,2</sup>、林招松<sup>2\*</sup>、潘永寧<sup>1</sup>

<sup>1</sup>臺灣大學機械工程學系暨研究所 <sup>2</sup>臺灣大學材料科學與工程學系暨研究所

Fu-Je Chen<sup>1,2</sup>, Chao-Sung Lin<sup>2\*</sup> and Yung-Ning Pan<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University

<sup>2</sup>Department of Materials Science and Engineering, National Taiwan University

#### 摘要

本研究主要探討胺基磺酸浴所電鍍的鎳金屬與鈷金屬鍍層經高溫退火熱處理後的微結構演變和高溫強度，實驗結果顯示純鎳鍍層會隨著熱處理溫度升高即開始歷經回復、再結晶與晶粒成長行爲，導致鎳鍍層硬度會逐漸呈現軟化現象。然而，鈷鍍層硬度會隨著熱處理溫度升高而有微幅硬化的趨勢，顯示鈷金屬鍍層的高溫穩定性優於鎳鍍層。但是過高的熱處理溫度也將使鈷鍍層微結構發生再結晶行爲與晶粒成長而導致硬度急遽下降。值得注意的是，鈷鍍層熱處理溫度高於相變態溫度時，HCP 鈷晶粒結構會轉變成高溫穩定相的沃斯田體 FCC 結構，當空冷至室溫時，鈷鍍層會有麻田散體 HCP 結構和殘留的高溫穩定相沃斯田體 FCC 共存的結構，同時 HCP 鈷晶粒會含有高密度疊差的晶格缺陷而有細化材料結晶區塊的效益，而鎳鍍層在高溫退火後，鎳晶粒內部結晶缺陷密度較低，故鈷鍍層高溫機械強度優於鎳鍍層。

關鍵字：鎳鍍層、鈷鍍層、微結構、高溫穩定性。

#### Abstract

In this study, the microstructure transformation and high temperature strength of nickel and cobalt electrodeposits from sulfamate baths were investigated. Results showed that pure nickel deposit experienced recrystallization and grain growth at increased heat treatment temperatures that caused a reduction in the deposit hardness. On the other hand, pure cobalt deposit exhibited thermal hardening at specific temperature ranges that is a more thermally stable deposit than pure nickel deposits. However, pure cobalt deposits also experienced recrystallization and grain growth at higher temperatures. It is worth noting that HCP cobalt grain structure transformed into a high temperature stable FCC austenite at temperatures above the allotropic temperatures of cobalt. As cobalt deposit was air cooled, a structure of HCP martensite coexisted with FCC austenite. Also, HCP cobalt grains contained high density crystalline defects which act similarly to grain refinement strengthening mechanism, whereas nickel deposits contained lesser crystalline defect densities. Thus, cobalt deposits have better high temperature mechanical strengths than nickel deposits.

Keywords: nickel deposit, cobalt deposit, microstructure evolution, thermal stability.

## 1. 前言

電鍍鎳具有優良耐蝕性與抗磨耗性等保護基材的特性，而且鎳電鍍液系統、鍍液組成配方和操作條件等都已經發展相當成熟，故電鍍鎳工藝在材料表面處理上有相當廣泛的應用價值。

隨著科技日益發展，微型製造技術是常用來製造微小機電元件的重要方法。然而，欲製作高深寬比、垂直側壁與精密度高的微結構，勢必採用微光刻電鑄模造(LIGA)製程，其中微電鑄是模仁成形與微塑膠成型翻製成金屬微結構的主要方法<sup>(1-3)</sup>。一般而言，微電鑄金屬模具須具備低內應力、高硬度、耐磨耗與耐高溫等需求，故微機電製程最常使用低內應力著稱的胺基磺酸鎳鍍浴系統<sup>(4)</sup>來製作鎳金屬微電鑄體。然而，鎳鍍層在高於 300°C 熱處理後即會發生再結晶行為而導致鍍層硬度驟降<sup>(5)</sup>，將使電鑄鎳的機械元件在高溫應用上會受到某些限制。相較於鎳鍍層，鈷金屬於高溫退火後會有麻田散體相變態<sup>(6-11)</sup>，鈷晶粒結構從高溫穩定相 FCC 結構轉變為低溫穩定相 HCP 結構的同素異形變態，麻田散體結構硬度會比母相硬，同時鈷晶粒微結構將會包含高密度晶格缺陷而有細化結晶區域的效應<sup>(7)</sup>，顯示高溫退火微結構的轉變有強化鈷鍍層的機械性能。故本研究以胺基磺酸浴電解液系統製作純鎳與純鈷的單質金屬電鍍層，並探討高溫熱處理對鍍層微結構演變與高溫機械性質的影響。

## 2. 實驗方法

### 2.1 電鍍製程

#### 2.1.1 陰、陽極材料選用

陰極材料是採用軋延銅板進行純鎳和純鈷的電鍍製程，銅板經過#240~#2400 水砂紙研磨去除表面氧化層，再以純水洗淨，依據銅板表面附著的水痕是否破裂來判斷基材清淨程度，再進行烘乾和記錄其重量，最後以防鏽膠帶黏貼於 PE 板上，電鍍前使用 5%稀硫酸進行酸洗活化 30 分鐘。電鍍鎳基與鈷基的陽極材料分別採用 INCO 鎳圓餅和鈷圓餅，電鍍前也會先清除表面氧化物並清洗吹乾，再置於不織布和鈦網構成的陽極袋。

#### 2.1.2 電鍍液系統與操作參數

電鍍鎳與電鍍鈷是選用低內應力的胺基磺酸浴電解液系統(如表 1 與表 2 所示)，鎳離子和鈷離子來源主要由胺基磺酸鎳與胺基磺酸鈷形式添加，鍍液添加氯化鎳和氯化鈷主要是防止陽極材料鈍化而無法有效補充電鍍過程所消耗的鎳離子或鈷離子，使用十二烷基磺酸鈉做為潤濕劑來降低鍍液與電極間的表面張力，使鍍液容易在電極表面鋪展。在 50°C 的鍍液中，以 8A/dm<sup>2</sup> 的直流電源來製作厚度為 70μm 純鎳與純鈷電鍍層。

表 1 電鍍鎳鍍浴組成。

成份	含量 (g/l)
鎳離子	90
氯化鎳	3
硼酸	40
十二烷基磺酸鈉(潤濕劑)	1.8 c.c.
pH	4.0

表 2 電鍍鈷鍍浴組成。

成份	含量 (g/l)
鈷離子	60
氯化鈷	3
硼酸	40
十二烷基磺酸鈉(潤濕劑)	1.8 c.c.
pH	3.0

### 2.2 鍍層恆溫熱處理

電鍍層於大氣氣氛加熱爐中進行熱處理，電鍍層分別於 200、300、400、500、600、800°C 溫度中進行 1 小時的恆溫熱處理，取出試片後空冷至室溫。為了避免鍍層表面可能有氧化物生成和鍍層/底材界面處有交互擴散層之影響，微結構觀察與機械性質測試必須取鍍層中間部份進行分析，探討電鍍層的高溫穩定性與再結晶軟化行為。

## 2.3 鍍層性質與微結構分析

### 2.3.1 橫截面 OM 金相觀察

將試片鑲埋，進行研磨與拋光完成後，於酸性腐蝕液進行化學腐蝕，以光學顯微鏡觀察鍍層所呈現之金相對比。

### 2.3.2 X-射線繞射鑑定

藉由 X-ray 繞射分析來鑑定電鍍層在熱處理前後的晶體結構、晶體成長的優選方位與結晶性。

### 2.3.3 穿透式電子顯微鏡試片製作與觀察

以機械式研磨與離子減薄法製作橫截面 TEM 試片來分析鍍層微結構，並透過擇區繞射(Selected Area Electron Diffraction, SAED)解析電鍍層結晶構造與結晶性。TEM 試片製作程序是將鍍層裁切成 20mm×3mm 大小，鍍層與鍍層相對及兩旁的鋁挾持片以 M-Bond 膠堆疊黏貼，置於加熱盤 90°C 固化 40 分鐘，以慢速鑽石切割機切割成 3mm×3mm×2mm 的薄塊，用晶體膠黏貼於圓形蓋玻片上後再黏貼於圓形載台上，經機械式研磨至厚度約為 15μm 後，用凹窩減薄機進行拋光，最後再經離子減薄機減薄與清潔試片。

### 2.3.4 微硬度試驗

以橫截面方式鑲埋並研磨、拋光，藉由維克氏硬度機進行硬度試驗，施加荷重為 100g 及壓痕器停留 15 秒後量測鍍層硬度。

## 3. 實驗結果

### 3.1 鍍層的高溫硬度

圖 1 顯示鎳鍍層與鈷鍍層的硬度會隨著熱處理溫度而變化。未熱處理的純鈷鍍層硬度高於純鎳鍍層，電鍍層經過 200°C~800°C 恆溫熱處理後，鎳鍍層硬度會隨著熱處理溫度持續增加而呈現逐漸軟化的現象，退火溫度高於 300°C 即會明顯降低鎳鍍層硬度。相較於純鎳電鍍層，純鈷硬度會隨著熱處理溫度提高而呈現微幅增加的趨勢，鈷鍍層在 600°C 熱處理後有最大的硬度，但熱處理溫度高於 600°C 也會導致鈷鍍層嚴重軟化，經 800°C 熱處理後的純鈷硬度與純鎳相當，藉由恆溫熱處理後的硬度試驗結果可知鈷鍍層高溫強度與高溫穩定性優於鎳鍍層。

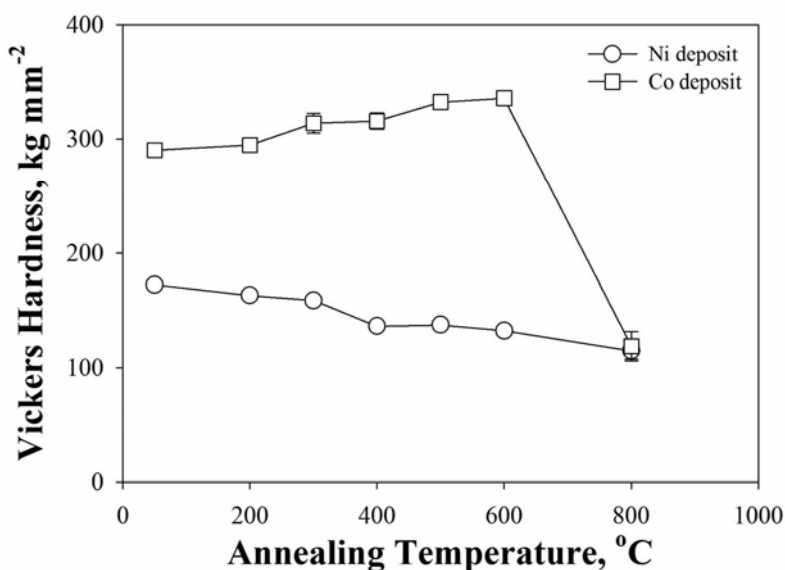


圖 1 退火溫度對鎳鍍層與鈷鍍層硬度關係圖。

### 3.2 橫截面 OM 金相

圖 2(a)與圖 2(b)分別為未熱處理的鎳鍍層與鈷鍍層橫截面 OM 金相組織，顯微結構顯示直流電鍍製程所製備的鎳鍍層和鈷鍍層都是柱狀晶組織，柱狀晶是沿著電場方向平行成長。相較於純鎳的粗大柱狀晶結構，純鈷鍍層屬於較為細緻的纖維柱狀晶組織。

圖 3 顯示純鎳鍍層經過 200°C~800°C 恆溫熱處理後的顯微組織，熱處理溫度低於 300°C 時，屬於退火初期的回復(recovery)階段，金相組織變化不明顯，鍍層仍然為柱狀晶結構(如圖 3(a)和圖 3(b))，因此，鎳鍍層經過 200°C~300°C 恆溫熱處理後，鍍層硬度與未熱處理鍍層硬度變化不明顯，僅呈現微幅軟化的趨勢。當鎳鍍層經過 400°C 熱處理後，鍍層柱狀晶組織會變得粗大，同時也有局部發生再結晶行為，如圖 3(c)可觀察到鎳鍍層有局部再結晶的晶粒，此時機械強度也隨著柱狀組織長大和再結晶現象而導致鎳鍍層硬度下降幅度較為顯著。圖 3(d)為鎳鍍層經過 500°C 高溫熱處理後，柱狀晶會完全發生再結晶行為，鍍層金相結構會從柱狀晶轉變為等軸晶組織，隨著熱處理溫度持續提高，鎳鍍層等軸晶結構也會開始長大(如圖 3(e))。當熱處理溫度提高到 800°C，鎳鍍層晶粒會成長為相當粗大的等軸晶組織(如圖 3(f))。藉由圖 3 高溫熱處理後的金相組織顯示鎳鍍層高溫強度會隨著微結構發生再結晶和晶粒成長行為而呈現持續軟化的趨勢。

純鈷鍍層經過高溫熱處理後的金相組織在化學腐蝕過程極易腐蝕過頭，不易解析鈷鍍層的金相顯微組織，因此，鈷鍍層高溫熱處理微結構演化行為會由後續的 TEM 來進行探討。

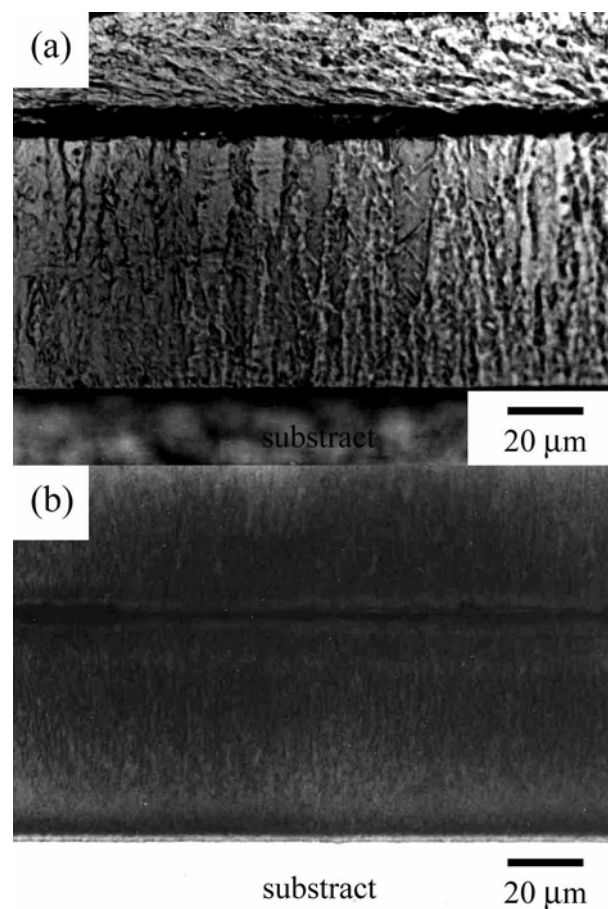


圖 2 未熱處理鍍層的橫截面 OM 金相組織：(a)鎳鍍層，(b)鈷鍍層。

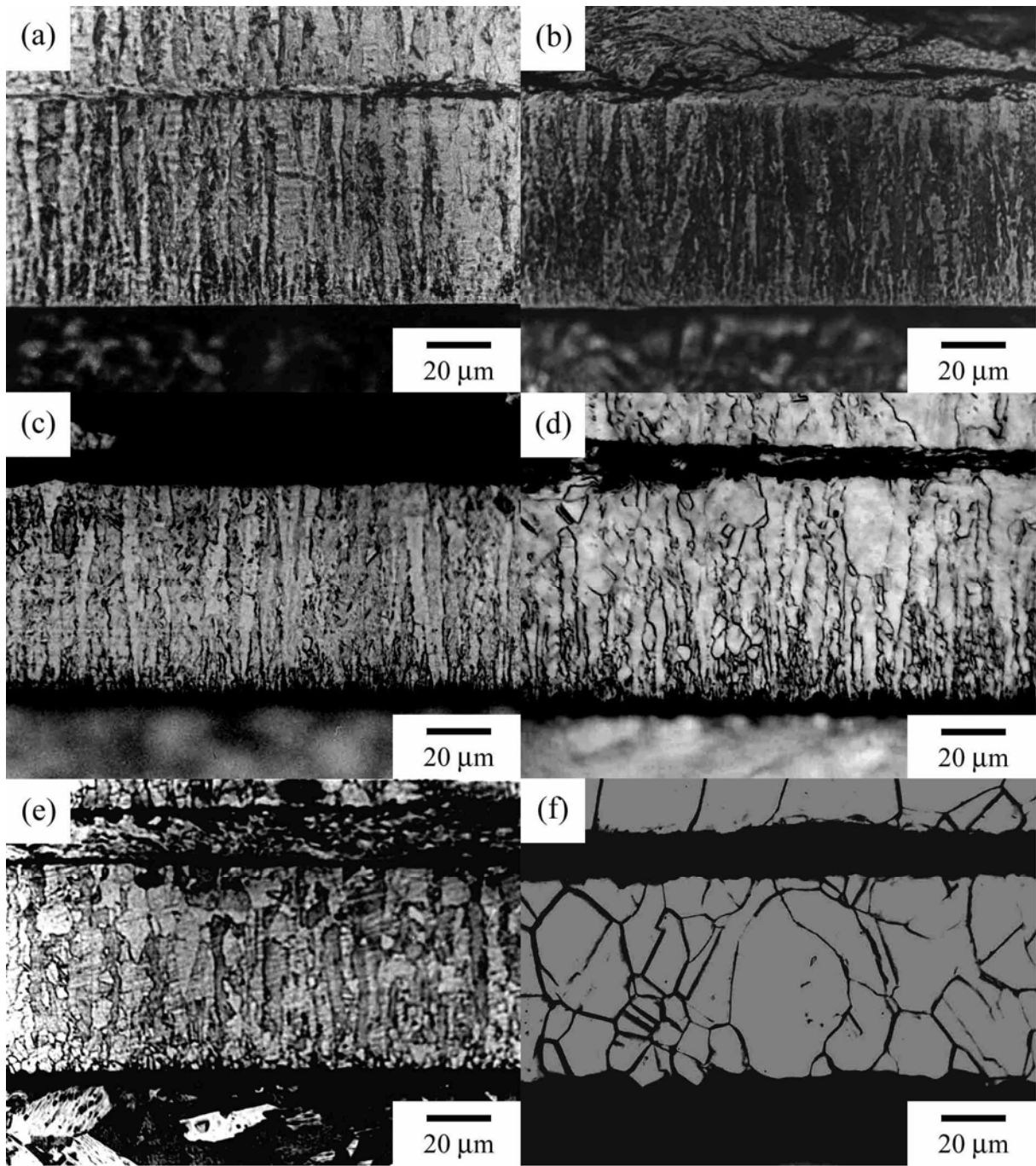


圖 3 鎳鍍層經過(a)200，(b)300，(c)400，(d)500，(e)600，(f)800°C 恆溫熱處理一小時後的橫截面 OM 金相組織。

### 3.3 X-ray 繞射分析

圖 4 顯示鎳鍍層熱處理前後的 XRD 圖譜。於胺基磺酸鎳鍍液系統中，以電流密度  $8\text{A}/\text{dm}^2$  電鍍純鎳鍍層是面心立方(FCC)結構，FCC 鎳晶粒是以(200)優選方位成長(如圖 4(a))。隨著熱處理溫度增加，鎳鍍層的結晶構造仍然為 FCC 結構(如圖 4(b)~圖 4(d))。

圖 5 為鈷鍍層熱處理前後的 XRD 圖譜。在胺基磺酸鈷鍍液系統中，以電流密度  $8\text{A}/\text{dm}^2$  電鍍純鈷鍍層是六方最密堆積(HCP)結構，柱狀鈷晶粒是以(11 $\bar{2}$ 0) 優選方位成長(如圖 5(a))。鈷鍍層經過  $200^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$  恆溫熱處理後，圖 5(b)~圖 5(f)繞射分析顯示鈷鍍層結晶構造可能為 HCP 和 FCC 共存結構，但鈷晶粒的 FCC 繞射峰會和 HCP 繞射峰重疊，不易證實鍍層鈷晶粒在低於  $400^\circ\text{C}$  退火處理是否會導致晶體結構產生同素異形體的相變態，文獻資料<sup>(6,10,11)</sup>顯示 HCP 鈷晶粒會在  $422^\circ\text{C}$  相變化為 FCC 結構，由此文獻資料推斷本研究的鈷鍍層在低於  $400^\circ\text{C}$  恆溫熱處理尚未發生晶體結構的轉變，電鍍層的鈷晶粒仍為 HCP 結構，但鈷晶粒變得隨機的排列而無優選方位，同時鈷鍍層晶體結構在此階段熱處理溫度範圍的 XRD 圖譜並不隨著退火溫度增加而改變。圖 5(f)顯示胺基磺酸鈷電鍍液所電鍍的純鈷鍍層經  $600^\circ\text{C}$  恆溫退火處理後，鍍層鈷晶粒結構確實會有 HCP 和 FCC 共存的結構。

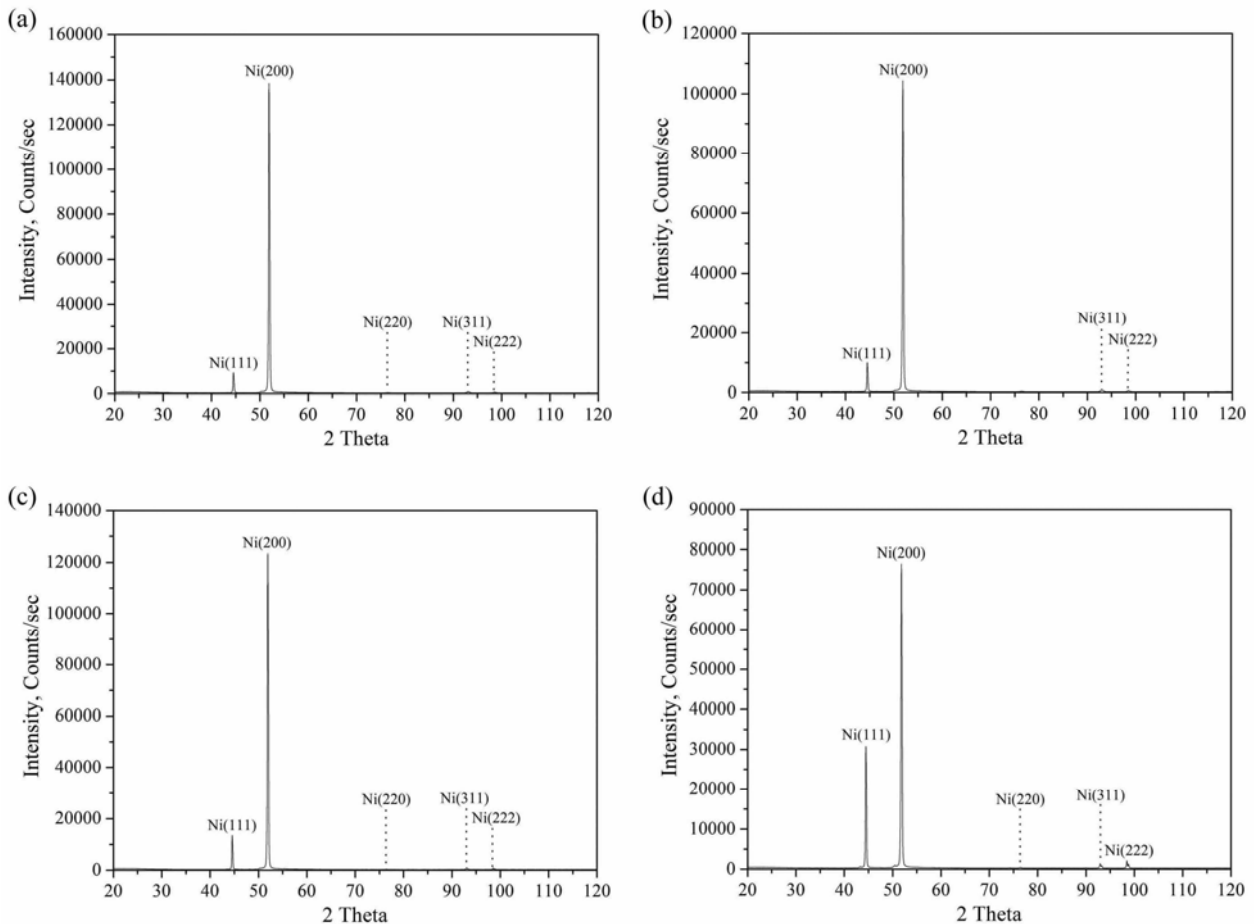


圖 4 鎳鍍層 XRD 圖譜：(a)未熱處理，與經過(b)200，(c)400，(d)500°C 恆溫熱處理。

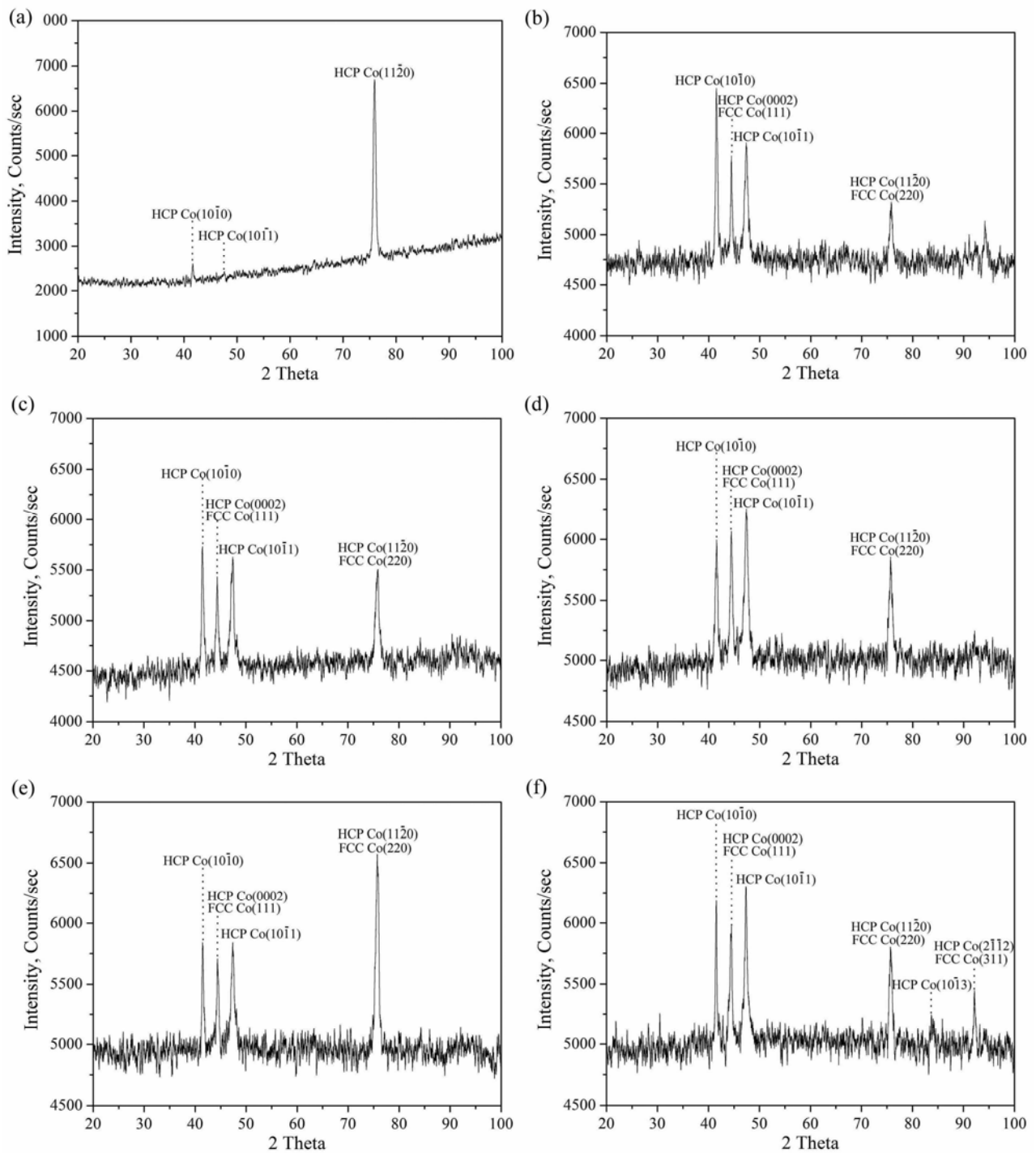


圖 5 鈷鍍層 XRD 圖譜：(a)未熱處理，與經過(b)200，(c)300，(d)400，(e)500，(f)600°C 恆溫熱處理。

### 3.4 橫截面 TEM 解析

從胺基磺酸鎳鍍液系統經直流電鍍製程所製備之純鎳鍍層為粗大柱狀晶結構(圖 6(a))，純鎳柱狀晶是沿著 [100] 優選方位成長，並在柱狀鎳結構中可觀察到雙晶與差排的結晶缺陷，雙晶面並會和 [100] 柱狀軸夾一角度。純鎳鍍層在 500°C 熱處理後會使得柱狀晶組織會變粗大(如圖 6(b))，雖然仍有雙晶與差排的結晶缺陷，但高溫退火會消除柱狀晶體內部結晶缺陷，同時 500°C 恆溫熱處理會造成鎳鍍層微結構局部區域發生再結晶行為，再結晶的晶核成核與成長，會使得鎳鍍層柱狀晶的晶界處有等軸晶生成，對應於圖 3(d) 金相組織顯示 500°C 恆溫熱處理已經使鎳鍍層發生再結晶行為。從圖 6(c) 暗視野影像可觀察到柱狀鎳有雙晶和鍍層再結晶行為產生的等軸晶晶粒，因此，純鎳鍍層在高溫發生再結晶和晶粒成長階段，將導致鎳鍍層硬度呈現軟化的趨勢。

於胺基磺酸鈷鍍液系統，經直流電鍍製程所製備的純鈷鍍層微結構為纖細的柱狀晶結構(圖 7(a))，柱狀鈷結構係沿著平行電場方向成長以形成纖細柱狀晶組織，柱狀鈷內部包含著電化學結晶過程所造成的結晶缺陷，如雙晶與差排，並在纖細的柱狀晶中發現含有細小的晶粒，藉由擇區繞射顯示未經過熱處理的鈷鍍層為 HCP 結構，同時從圖 7(b) 暗視野影像顯示柱狀鈷比純鎳柱狀晶纖細。從圖 7(c)~(d) 明、暗視野顯示純鈷鍍層經過 200°C 恆溫熱處理的微結構變化不明顯，仍然為纖細的柱狀晶組織，從電子繞射顯示柱狀鈷為 HCP 結構，同時柱狀鈷晶粒含有有高密度疊差的缺陷。當純鈷鍍層於 400°C 恆溫熱處理後，鍍層仍為柱狀晶結構(如圖 7(e))，藉由擇區繞射鑑定柱狀鈷晶粒仍為 HCP 結構，顯示 400°C 退火處理尚未導致鈷鍍層晶體構造發生相變化，圖 7(f) 是針對  $(\bar{1}100)$  擇區繞射的暗視野影像，顯示純鈷鍍層 400°C 退火處理後，柱狀鈷微結構的晶粒尺寸僅有些微粗化的現象。

圖 8 顯示鈷鍍層經過 500°C 熱處理後將使微結構有較為明顯的演變，純鈷鍍層為柱狀晶結構和等軸晶結構共存的組織，等軸晶的出現可能是鈷鍍層微結構局部開始發生再結晶行為。針對柱狀晶進行擇區繞射鑑定顯示鈷晶粒仍為 HCP 結晶構造，同時從電子繞射圖可顯示鈷晶粒內部含有高密度疊差。圖 8(b) 為  $(01\bar{1}1)$  的暗視野影像，從暗視野可觀察到 500°C 熱處理會使鍍層有退火雙晶生成和高密度疊差的晶格缺陷，這些結晶缺陷都足以抑制純鈷單質金屬高溫軟化行為，故純鈷鍍層在 500°C 熱處理後機械性質依然穩定。

當熱處理溫度為 600°C 時，鈷鍍層為柱狀組織和等軸晶結構共存(如圖 9)，從擇區繞射圖鑑定顯示 600°C 高溫熱處理後的柱狀鈷為 HCP 結構(圖 9(a))，而等軸晶粒為 FCC 構造(圖 9(c))，電子繞射圖譜可印證 XRD 圖譜(如圖 5(f)) 為 HCP 和 FCC 共存的晶體構造，顯示 600°C 恆溫熱處理將會導致鈷晶粒結晶構造發生相變態，從低溫穩定相 HCP 結構轉為高溫穩定相 FCC 結構的沃斯田體變態，退火後的冷卻過程將有 HCP 麻田散體相生成<sup>(6,7,10,11)</sup>，同時，鈷鍍層會殘留高溫穩定的 FCC 沃斯田體相<sup>(7)</sup>。圖 9(b) 暗視野影像顯示柱狀鈷有隨著高溫退火而粗大化的趨勢，但 HCP 柱狀晶內部可觀察到高密度疊差的條紋影像，這些晶格缺陷有細化材料結晶區域的效果<sup>(7)</sup>。圖 9(d) 為 FCC 等軸晶的暗視野影像，等軸晶結構是高溫退火所殘留的高溫穩定相 FCC 結構，等軸晶也觀察到含有高密度的退火雙晶。圖 9 橫截面 TEM 顯示 600°C 熱處理會使純鈷鍍層產生結晶構造的相變化，同時鈷晶粒內部會含有高密度的退火雙晶和疊差，雖然晶粒尺寸隨著高溫熱處理有晶粒成長的行為，但高溫 FCC 晶體構造轉變為 HCP 結構的麻田散體變態和高密度結晶缺陷之效應會高於鈷晶粒成長效應，故鈷鍍層經過 600°C 恆溫熱處理後會有最高的硬度(如圖 1)。



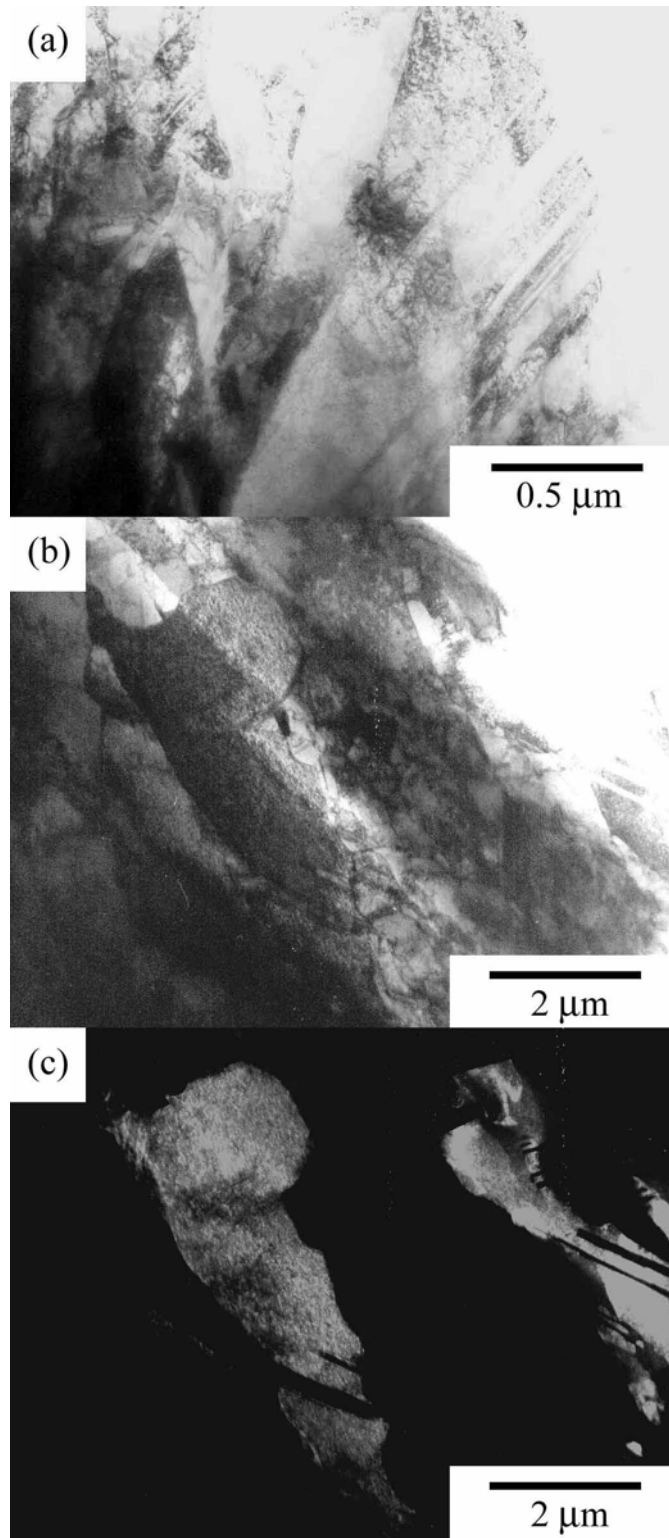


圖 6 純鎳鍍層橫截面 TEM 照片：(a)未熱處理，與經過 500°C 恆溫熱處理後鎳鍍層的明、暗視野微結構分析(b)明視野影像與(c)暗視野影像。

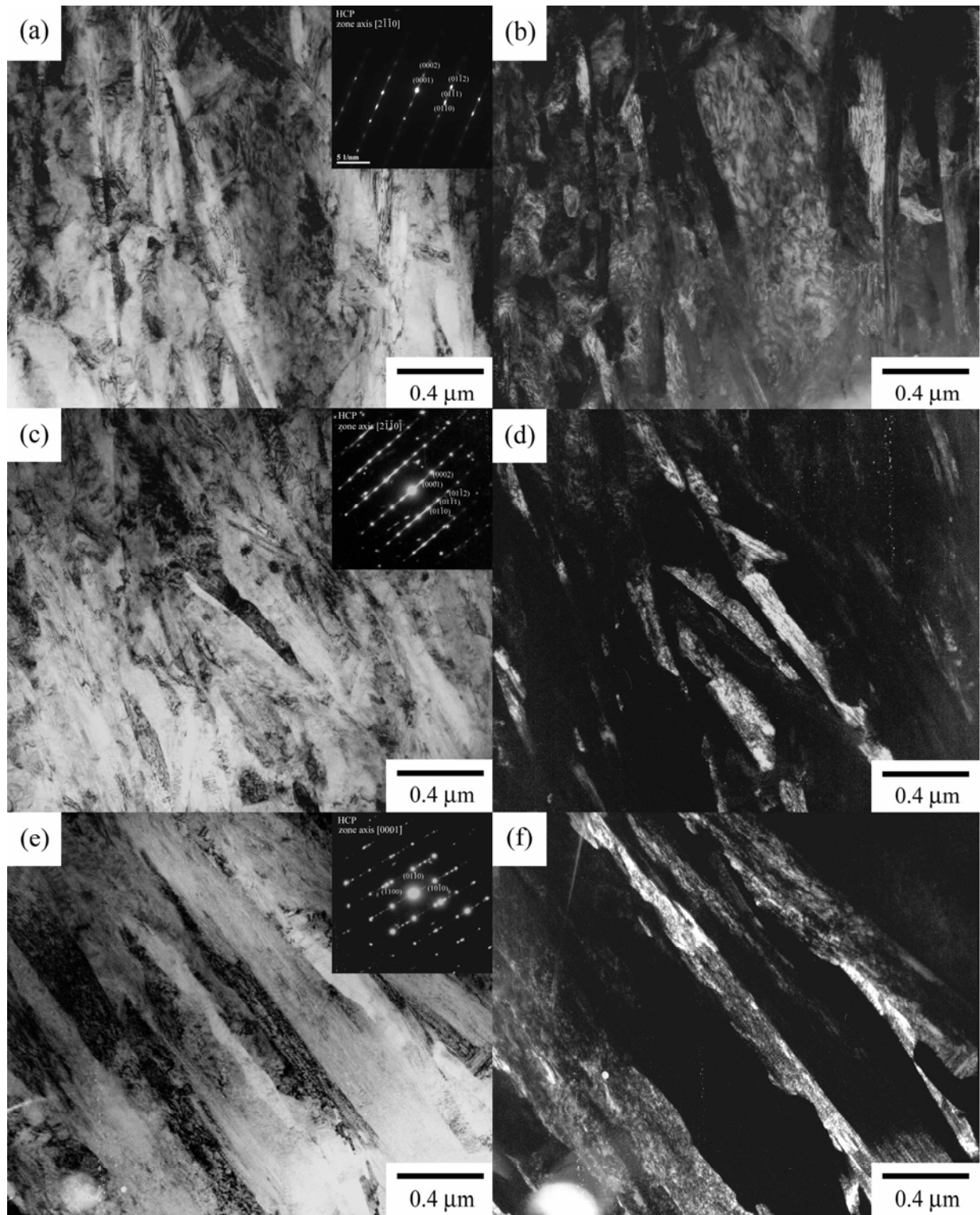


圖 7 純鈷鍍層橫截面 TEM 照片：(a)、(b)分別為未熱處理鈷鍍層的明、暗視野；(c)、(d)分別為恆溫熱處理 200°C 後鈷鍍層的明、暗視野；(e)、(f)分別為恆溫熱處理 400°C 後鈷鍍層的明、暗視野。

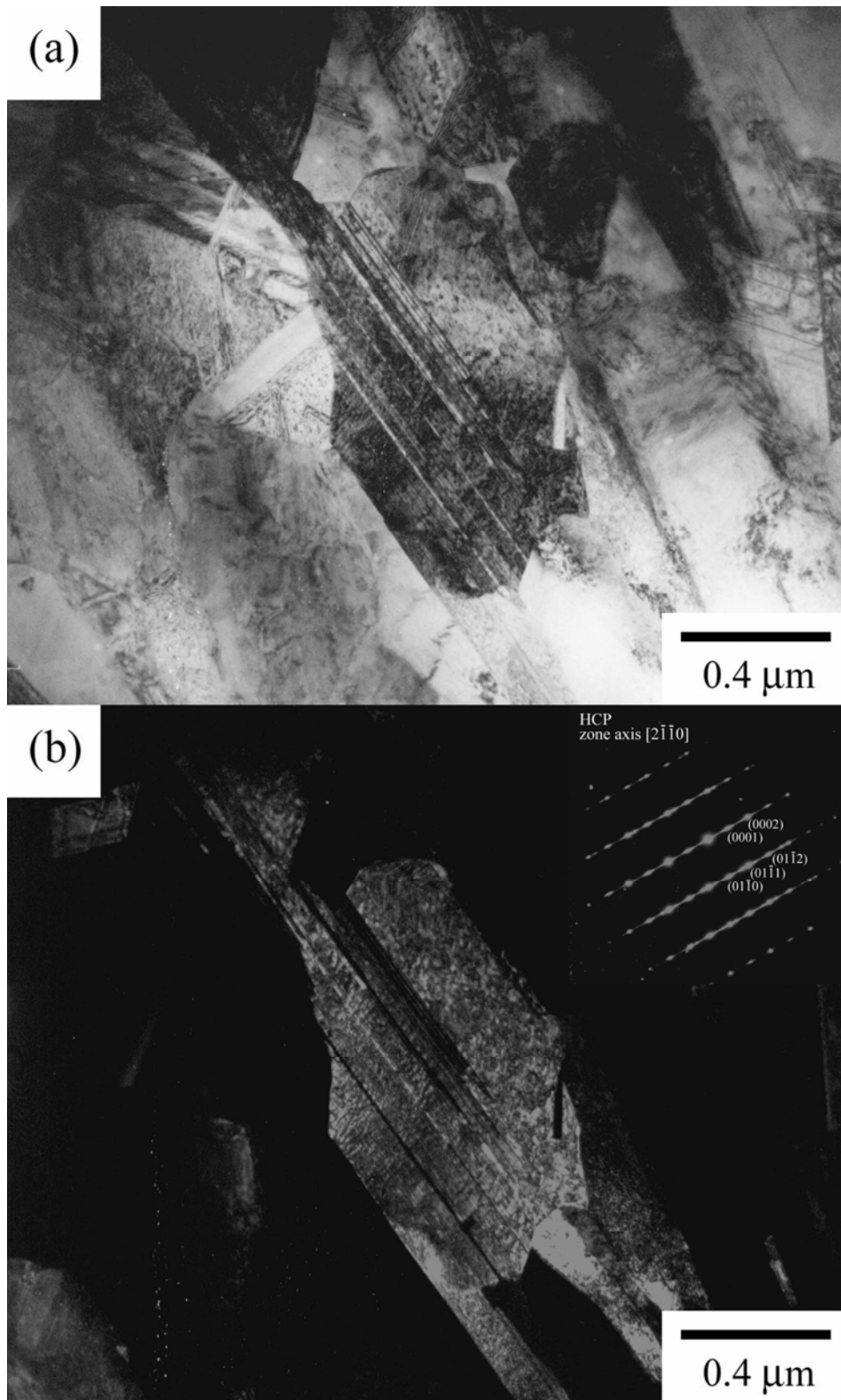


圖 8 純鈷鍍層經過 500°C 恆溫熱處理後的微結構分析：(a)明視野，(b)暗視野。

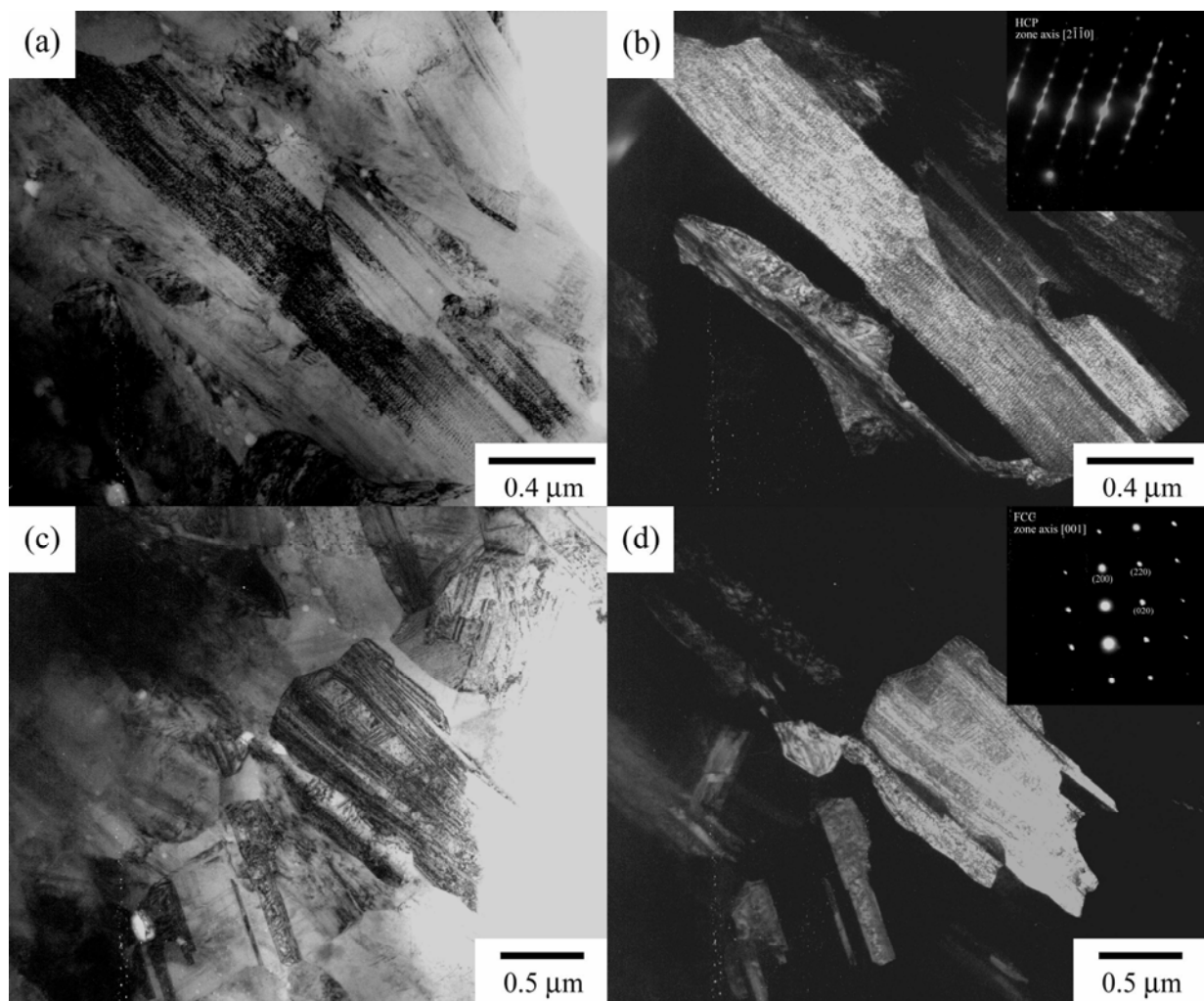


圖 9 純鈷鍍層經過 600°C 恆溫熱處理後微結構分析：(a)、(b)分別為 HCP 結構的明、暗視野；(c)、(d)分別為 FCC 結構的明、暗視野。

#### 4. 討論

本研究針對鎳鍍層和鈷鍍層高溫退火微結構演變對高溫強度之影響進行討論。實驗結果顯示於胺基磺酸浴以  $8\text{A}/\text{dm}^2$  直流電源來電鍍純鎳和純鈷鍍層的晶粒成長會沿著電場方向並垂直基材方向成長，鍍層顯微組織為柱狀晶結構，相較於純鎳粗大柱狀晶組織，鈷鍍層屬於纖細柱狀晶結構，晶粒尺寸較為細小，根據晶粒細化 (Hall-Petch 關係式)可知鍍層晶粒尺寸較小時，晶界比率也相對會提高，對於差排滑移有相當大的阻礙，因此材料則不易塑性變形，故未熱處理的鈷鍍層硬度高於鎳鍍層。

當鍍層經過 200°C~800°C 恆溫熱處理，鎳鍍層結晶構造不會有相變化，高溫退火仍為 FCC 結構(如圖 4)，鎳鍍層也會隨著熱處理溫度提高而發生再結晶階段和晶粒成長行為(如圖 2)，導致純鎳硬度會隨著熱處理溫度增加而呈現持續軟化的趨勢。然而，鈷鍍層在連續性增加溫度的退火熱處理後，鈷鍍層會有結晶構造的相變態，在這轉變過程，只有原子重新排列產生新的結晶方位和不同的結晶構造，而不會有成分的改變，故鍍層鈷晶粒會在結構轉變溫度時，從原始的低溫穩定相 HCP 結構轉變為高溫穩定相 FCC 結構的沃斯田體相變化<sup>(11)</sup>，當鈷鍍

層從高溫冷卻至室溫的過程中，鈷鍍層會有 HCP 麻田散體相生成<sup>(6-8)</sup>，同時鍍層會殘留部分的 FCC 相<sup>(7)</sup>，故鈷鍍層經 500~600°C 高溫退火後的鈷晶粒會以 HCP 和 FCC 共存的晶體構造(如圖 5)，麻田散體相變態將會使得原子重新排列成新的結晶方位，故鍍層鈷晶粒無優選取向。從鍍層微結構顯示退火溫度增加，HCP 鈷晶粒會含有高密度疊差，這些結晶缺陷都將造成結晶區塊(crystalline domain)尺寸降低，故有細化鍍層晶粒尺寸的效益<sup>(7)</sup>，從圖 5 顯示純鈷鍍層經過高溫熱處理後，繞射峰半高寬有變寬的現象，可證實鍍層組織結構的結晶區域尺寸有下降趨勢，鈷鍍層硬度會隨著結晶區塊尺寸降低而會有微幅提昇的趨勢，從圖 1 鎳鍍層和鈷鍍層高溫退火後硬度變化趨勢顯示純鈷的高溫強度與熱穩定性優於純鎳鍍層。

## 5. 結論

- (1) 純鎳鍍層隨著熱處理溫度提高，微結構會發生再結晶行為與晶粒成長階段，鎳鍍層硬度則隨熱處理溫度增加而呈現逐漸下降的趨勢。
- (2) 純鈷鍍層經過熱處理後，鍍層鈷晶粒已無優選方位，鈷晶粒呈現隨機的排列。同時，鈷鍍層退火溫度高於結構相變態溫度時，鈷晶粒會有結晶構造的相轉變，從低溫穩定的 HCP 結構轉為高溫穩定的 FCC 結構。當鍍層熱處理後冷卻至室溫，將會有原子重新排列的 HCP 麻田散體相生成和殘留的 FCC 沃斯田體結構，故高溫熱處理鈷晶粒結構為 HCP 和 FCC 共存的晶體構造。
- (3) 高溫熱處理將造成鈷晶粒會有退火雙晶生成和高密度疊差的晶格缺陷，這些結晶缺陷都有細化材料結晶區塊的效益，故提高鈷鍍層的高溫抗軟化行為。

## 誌謝

承蒙 國科會 NSC 96-2628-E-002-016-MY3 給予研究經費的補助，使本研究得以順利完成，特此予以致謝。

## 參考文獻

- [1] L. T. Romankiw, "A Path : From Electroplating through Lithographic Masks in Electronics to LIGA in MENS," *Electrochimica Acta*, Vol. 41, Nov.20-22, 1997, pp. 2985-3005.
- [2] A. Maner, S. Harech and W. Ehrfeld, "Mass Production in Microdevices With Extreme Aspect Ratio by Electroforming," *Plating and Surface Finishing*, Vol. 78, March 1988, pp. 60-65.
- [3] 周敏傑、呂春福、王紀雯、何淑玲、葉信宏, "微結構之合金電鑄技術," *機械工業雜誌*, 1998 年 8 月號, pp. 150-157.
- [4] D. Baudrand, "Nickel Sulfamate Plating, Its Mystique and Practicality," *Metal Finishing*, Vol. 94, July 1996, pp. 15-18.
- [5] C. S. Lin, P. C. Hsu, K. C. Peng, L. Chang and C. H. Chen, "Annealing Behavior of Nickel Electrodeposited from Sulfamate Bath at Different Temperatures," *Materials Transactions, JIM*, Vol. 42, No. 2, 2001, pp. 316-322.
- [6] G. D. Hibbard, G. Palumbo, K. T. Aust and U. Erb, "Nanoscale Combined Reactions: Non-equilibrium  $\alpha$ -Co Formation in Nanocrystalline  $\epsilon$ -Co by abnormal Grain Growth," *Philosophical Magazine*, Vol. 86, No. 2, 2006, pp. 125-139.
- [7] X. Wu, N. Tao, Y. Hong, G. Liu, B. Xu, J. Lu, K. Lu, "Strain-induced Grain Refinement of Cobalt during Surface Mechanical Attrition Treatment," *Acta Materialia*, Vol. 53, 2005, pp. 681-691.
- [8] A. A. Karimpoor, U. Erb, K.T. Aust, G. Palumbo, "High Strength Nanocrystalline Cobalt with High Tensile

Ductility,” *Scripta Materialia*, Vol. 49, 2003, pp. 651–656.

[9] J. Dille, J. Charlier and R. Winand, “The Structure and Mechanical Properties of Thick Cobalt Electrodeposits,” *Journal of Materials Science*, Vol. 32, 1997, pp. 2637–2646.

[10] P. Choi, M. da Silva, U. Klement, T. Al-Kassab, R. Kirchheim, “Thermal Stability of Electrodeposited Nanocrystalline Co-1.1at.%P,” *Acta Materialia*, Vol. 53, 2005, pp. 4473–4481.

[11] G. Hibbard, K.T. Aust, G. Palumbo and U. Erb, “Thermal Stability of Electrodeposited Nanocrystalline Cobalt,” *Scripta Materialia*, Vol. 44, 2001, pp. 513–518.