

電解析出錫薄膜的應用研究

李源弘* 張翊麒* 石明倫* 林錦熹* 翁通楹**

Application and Study of Electrodeposited Tinfilm

Y. H. Lee, E. C. Chang*, M. L. Suzing*, C. H. Lin* and T. Y. Wung***

摘 要

錫金屬因本身具耐腐蝕特性，且在 13-20°C 間會由低溫四配位鑽石立方結構(α -Tin)變化為高溫六配位體心正方晶結構(β -Tin)，並對溫度變化有極高的敏感性，很適合應用於大氣腐蝕現場作為室溫下的溫度感測及大氣接觸腐蝕現象的量測。本實驗室為瞭解錫電解析出沈積膜中，組成與電性的變化情形，故對以電化學方式在銅基材及炭鋼基材沉積之錫金屬薄膜作 XRD 及 Rietveld 精算分析法，確定 α -Tin 與 β -Tin 的生成比率，配合其電性隨溫度的變化情形以確定其變態溫度，並瞭解各相在錫薄膜電性中所扮演的角色，至於錫薄膜的電解析出條件則可以高斯法分析而規範之，且在解析整理中可推算電解析出條件的最適點其所表現的最佳相變態行為。

關鍵詞：電解析出錫薄膜、高斯法、溫度感測、Rietveld 精算分析。

ABSTRACT

Tin metal have durability of corrosion. At 13~20°C, α -Tin (tetrahedral; diamond structure) is changed to β -Tin (hexahedral; bcc). It is very sensitively for the change of the temperature. It is suitable for the measurement of temperature at room temperature and corrosion in atmosphere. We try to understand the compositions and properties of electricity of the film of electrodeposition. The layer of tin-film on copper and steel substrate by electrochemical method is investigated by XRD and Rietveld analysis to determine the appearance of structure transform temperature and understand role of α -Tin and β -Tin in properties of electricity. The condition of electrodeposition of tin-film is analyzed by Gauss method. Then we can find the most apposite condition of electrodeposition.

Key words: electrodeposited tinfilm, gauss Method, Thermal sensor, Rietveld refinement method.

* 國立台灣大學材料科學與工程學研究所

* National Taiwan University Institute of Materials Sciences & Engineering.

** 前台大工學院院長，長庚大學顧問

** Former Dean of NTU Engineering College, Consultant of Committee in Chang Gung Medical and Engineering.

一、前言

錫金屬具有優異耐腐蝕特性及對溫度的敏感變態特性，本質不易受天候變化而有所更動，可應用其作為室溫下的溫度感測及大氣接觸腐蝕現象的量測，本研究試以電解析出法獲得適當之錫薄膜，再以電性測試及電化學測試，提供材料耐腐蝕性調查相當準確的分析數據，追究其本質特性而整理出錫薄膜的天候應用可行性。

由於一般腐蝕現象的發生深受當地日照量、雨量以及風速變化等腐蝕環境的影響，而目前的量測方式僅能利用人工方式，定期進行腐蝕重量、尺寸變化的量測，無法精確的掌握腐蝕現場環境變化對試片腐蝕損壞的嚴重影響。如試片表面的含水量太多或表面完全乾燥時，腐蝕速率即接近停頓；而在試片表面略微含水又接受風吹日照的條件下時，則將造成腐蝕現象的快速進行。因此，對於能應用於腐蝕現場環境，且確實利用自動化測量方式，監測記錄腐蝕環境變化之感應器的進一步研究變成很重要的。

但是錫會因為在 13.2°C 由高溫六配位體之正方結構 $\beta\text{-Tin}$ 轉化為低溫四配位立方結構 $\alpha\text{-Tin}$ 時，產生很大的體積膨脹（約 27%），由於應力之作用而使得其變態速度緩慢並引起金屬崩潰成粉末脫落，所以會使得錫金屬的性質較為複雜不定。但若為薄膜時較不易受其變態時體積膨脹所引起的應力影響，性質較易掌控。

本研究主要目的是在找出最佳的鍍液成分和溫度等控制條件，並針對這最佳條件採用 XRD 繞射法、Rietveld 精算分析及高斯法分析，配合電解析出錫薄膜的電性測試，瞭解電解析出錫薄膜組成對其電性及變態行為的影響，以作為溫度感測應用時的電解析出條件規範

二、實驗方法

2.1 藥品

- 氯化亞錫(SnCl_2)
- 硫酸亞錫(SnSO_4)
- 錫酸鈉(NaSnO_3)
- 酒石酸鈉($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- 氫氧化鈉(NaOH)
- 鹽酸(HCl)

2.2 工作電極之前處理

a. 銅基材之準備

將 $2\text{cm} \times 11\text{cm} \times 0.1\text{cm}$ 之銅片經由 #600、1000、1200、2000 的 SiC 水砂紙細磨後，再以鐵氟龍膠帶加以密封，固定其工作面積為 4cm^2 後，再以 1M NaOH 溶液脫脂及 1M HCl 溶液去、離子水清洗後，即可使用。其次，將純錫試片、裁成 $2\text{cm} \times 11\text{cm} \times 0.2\text{cm}$ 之大小，經由 #600、1200、2000 的 SiC 水砂紙細磨而完成試片的準備。

b. 炭鋼基材之準備

將 $3\text{cm} \times 1\text{cm} \times 0.15\text{cm}$ 之板狀碳鋼片經由 #600、1000、1200、2000 的 SiC 水砂紙細磨後，再以鐵氟龍膠帶加以密封，固定其工作面積為 18cm^2 後，再以 1M NaOH 溶液脫脂及 1M HCl 溶液、去離子水清洗後，即可使用。

2.3 錫金屬薄膜之電解析出

本實驗嘗試在 Cu 基材及碳鋼基材上電解析出錫金屬薄膜，錫金屬原子的來源乃電解液中的錫離子，本實驗室所用之三種錫鍍液，其組成如下：

- 氯化亞錫(SnCl_2) 2.5 g/l + 酒石酸鈉($\text{C}_4\text{H}_4\text{KNaO}_6$) 12.5 g/l
- 硫酸亞錫(SnSO_4) 100 g/l + 硫酸(H_2SO_4) 100 g/l + 正辛醇($n\text{-Octanol}$) 10 g/l + 煤焦瀝青 10 g/l
- 錫酸鈉(NaSnO_3) 50 g/l + 氫氧化鈉(NaOH)

10g/l

將準備好之工作基材置於上列三種電鍍液中，改變不同的電流密度及電解析出時間，以偏光顯微鏡觀察其錫金屬薄膜之沈積狀況，各溶液操作溫度分別為：a. 常溫，b. 40-50°C，c. 60-70°C。

2.4 錫金屬薄膜之性質測試

將個別電解析出條件的錫電解析出沈積膜進行 XRD 繞射分析，並配合 Rietveld 精算分析彙整數據。電性的測量方面是先將試片兩端以電極線連接，再以鐵氟龍膠帶密封使其不透水，置入含水的容器內，將試片及容器共同置入冷凍庫中，並冷凍降溫至 -4°C，以自然升溫方式使其溫度升至室溫，再以加熱檯加熱至 40°C，同時以定電位方式測量其電流與溫度之變化情形，另以定電流供應器供給定電流，並記錄下電壓及溫度的變化情形。

三、結果與討論

3.1 氯化亞錫電解液下之電解析出

此電解液之配方乃是參考「電化學基本原理與運用」一書中所記載之美國配方（酒石酸鈉及鹽酸電鍍液）其組成如及操作狀況如下：

酒石酸鉀鈉 12.5g/l

氯化亞錫 25g/l

溫度 27°C

電流密度 10mA/cm²

於其相同條件下，亦即電流密度為 10mA/cm² 電解析出時，工作電極表面有大量氫氣產生，且電解析出之錫呈灰暗粉末狀，由於氫氣的發生使其附著不佳，電解析出層剝落而沈積於溶液底層，電流密度降至 1mA/cm² 時，表面亦會有少許氫氣產生，使其電解析出層於偏光顯微鏡下觀察會發現有很多孔洞無法鍍上而使銅基材裸露（圖 1），

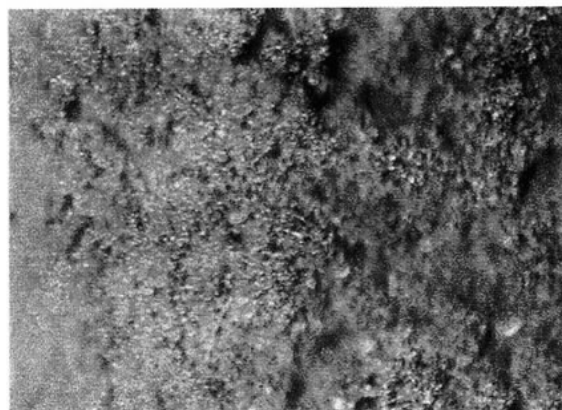


圖 1 氯化亞錫電解液下之電解析出試片顯微組織相片（500 倍，0.5mA/cm² 24 小時）

Fig. 1 Polarized light microstructure of specimens deposited in a SnCl₂ electrolyte. (OM 500X0.5mA/cm² 24 hours)

電流密度為 0.5mA/cm² 時亦相同，不過表面不均勻的孔洞已經少了許多。當電流密度小於 0.1mA/cm² 以下，電解析出層即能整個覆蓋銅基材，但其卻還是呈現灰暗無光澤，於偏光顯微鏡下可明顯觀察出電解析出層雖較緻細，但並無結晶形態之出現，因於 XRD 測試中亦無法得到金屬結晶之特性峰，故對此條件之電解液我們就除去不用。

3.2 硫酸亞錫電解液下之電解析出

以硫酸亞錫電解液來電解析出錫，C.A. Disher 對其電解液之組成，添加劑之使用及電解析出之反應機構做了一系列之研究。本實驗室參考以上研究之報告，以硫酸亞錫電解液來電解析出錫金屬薄膜，當電解液之組成為硫酸亞錫(100g/l) + 硫酸(100g/l)時，其電解析出之結果與氯化亞錫電解液所得之結果相同；於是本實驗室嘗試加，正辛醇(10g/l)及煤焦瀝青(10g/l)攪拌均勻過濾後之澄清液，於電流密度小於 0.1mA/cm²，操作溫度 40-50°C，可得到光亮均勻富結晶性之電解析出層（圖 2）；當電流密度大於 5mA/cm² 時，電解析出之錫金屬會呈樹枝狀成長，且會有電流集中之現象，電解析出之錫集中於樹枝狀之尖端成長，是



圖 2 硫酸亞錫電解液下之電解析出試片顯微組織相片 (500 倍, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 24 小時)

Fig. 2 Polarized light microstructure of specimens deposited in a NaSnO_4 electrolyte. (OM 500X $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 24hours)



圖 3 錫酸鈉電解液下之電解析出試片顯微組織相片 (500 倍, $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 24 小時)

Fig. 3 Polarized light microstructure of specimens deposited in a NaSnO_4 electrolyte. (OM 500X $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 24hours)

以電解析出層呈現極不均勻之狀態。此電解液雖可得到不錯之錫，但是其表面性質太差，因此另外改以錫酸鈉之電解液來電解析出錫薄膜。

3.3 錫酸鈉電解液下之電解析出

其所用之電鍍液配製則是以錫酸鈉(Na_2SnO_3 : 50g/l)及氫氧化鈉(NaOH :10g/l)，以去離子水作為

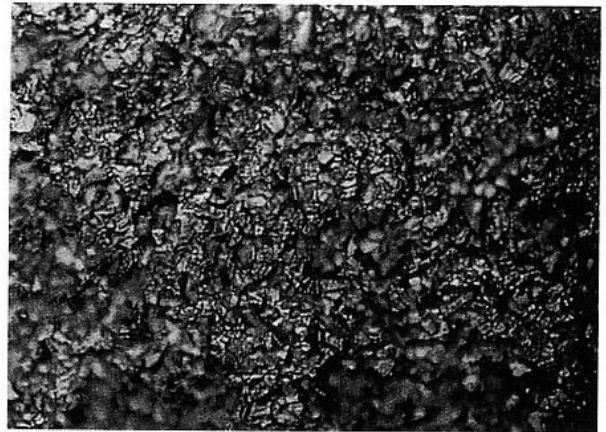


圖 4 錫酸鈉電解液下之電解析出試片顯微組織相片 (500 倍, $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 24 小時)

Fig. 4 Polarized light microstructure of specimens deposited in a SnSO_4 electrolyte. (OM 500X $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 24hours)

溶劑配製完成。電鍍槽之溫度控制在 65°C - 70°C ，在所需電解析出條件下以固定電流方式進行電解析出沈積，當電流密度為 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 時，電解析出層於偏光顯微鏡下觀察 (圖 3)，可發現隨時間之增加，析出層的結晶晶形逐漸明顯，且結晶顆粒亦隨之增大，電解析出時間增至 3 小時後，偏光顯微鏡下即可觀察到富結晶形態的電解析出層；當電流密度為 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 時其晶粒大小有不均勻的情況 (圖 4)，故以後之電性測試，電化學測試及 XRD 繞射分析，配合 Rietveld 精算分析的試片，都是 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 以所得的試片為主。

3.4 電解析出錫金屬薄膜之 X-RAY 分析及電性測試

圖 5 為電鍍錫薄膜試片，利用 Rietveld 精算分析後所得 Xrd 的 fitting 圖。

圖 6 為各種電解析出試片利用 XRD 及 Rietveld 精算分析後所得 beta-Tin 的相對含量隨電量而變化的情形，由圖 6 中可知 beta-Tin 的含量並不會隨著電量而呈現線性關係，配合此圖與其後的研究結果，將對於未來應用錫薄膜時有一明確的電鍍條件規範。

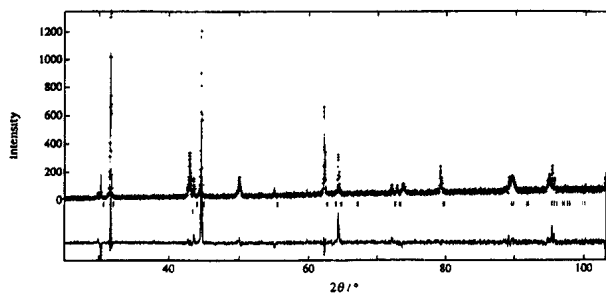


圖 5 為電鍍錫薄膜試片，利用 Rietveld 精算分析後所得 XRD 的 fitting 圖

Fig. 5 XRD pattern and Rietveld profile fitting of the electrodeposited tin-film specimens.

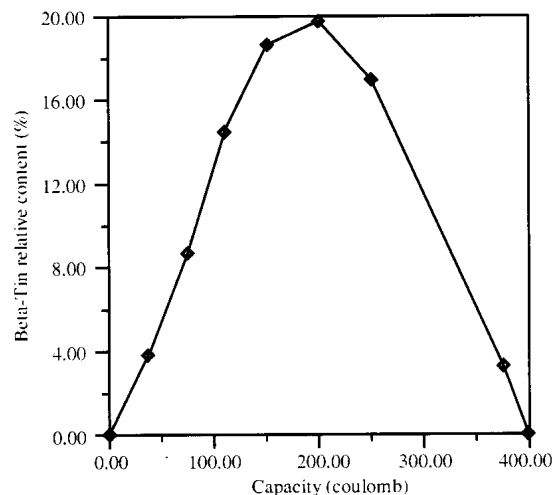


圖 7 電解析出電量與錫薄膜中 beta-Tin 相對含量損失的高斯分佈圖譜

Fig. 7 Gaussian distribution of beta-tin in the deposited film against its electrodeposition coulombs.

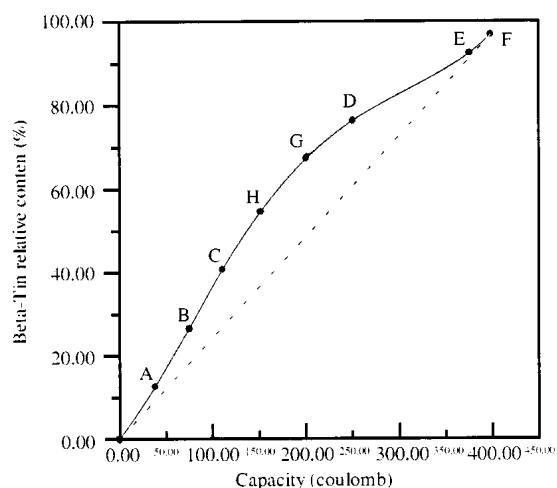


圖 6 電鍍電量變化與錫薄膜中 beta-Tin 相對含量的變化情形 (beta-Tin 相對含量是以 XRD 與 Rietveld 精算分析法計算求得)

Fig. 6 The relationship between beta-tin percentage and electrodeposition coulomb of electrodeposit. (beta-tin relative content got by XRD and Rietveld refinement method)

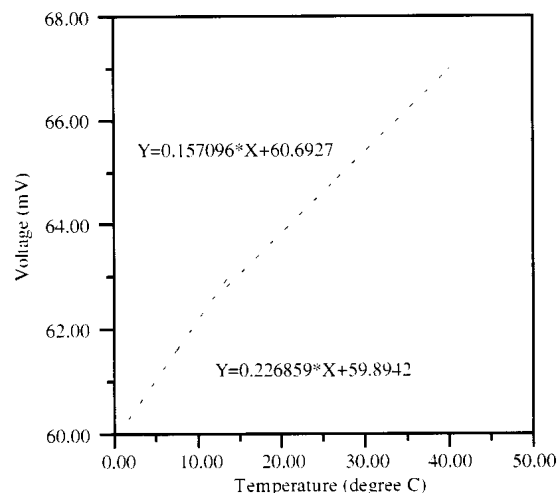


圖 8 試片 A 在定電流環境下，電壓隨溫度而變化的情形
Fig. 8 Voltage changed on the specimen A as a function of temperature under galvanostat condition.

進一步將圖 6 整理後可獲得電量與 beta-Tin 相對含量損失之高斯分佈情形，其結果示於圖 7。其中相對的參考基準線是為圖 7 中之虛線，而在圖 6 中通過 C 點的虛線是為可獲得較佳錫薄膜所需之電解析出條件規範，即在此虛線以上部份所相對應的電量條件，可獲得具有較佳電性表現之電解析出錫薄膜，並可藉由此高斯法分析，推算電解析出條件的最適點及其所表現的最佳相變態行為，

此結果將於稍後的討論中獲得印證。

圖 8 為圖 5 中 A 點—電量：38.6 coulomb；（相組成：alpha-Tin 0.04%，beta-Tin 12.56%，Cu 87.4%）錫電解析出沈積膜在定電流環境下，電壓隨溫度而變化的情形，觀察其變化情形可知，在此種電解析出電量條件下所得之電解析出錫薄膜雖然在 13°C 附近具有斜率改變之情形存在，然而

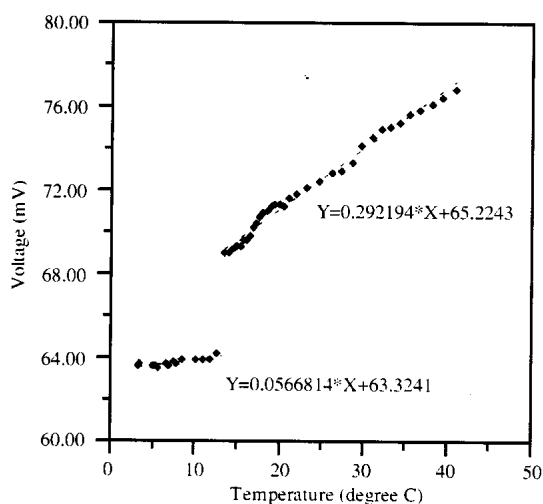


圖 9 試片D於定電流環境下，電壓隨溫度而變化的情形
Fig. 9 Voltage change on the specimen D as a function of temperature under galvanostat condition.

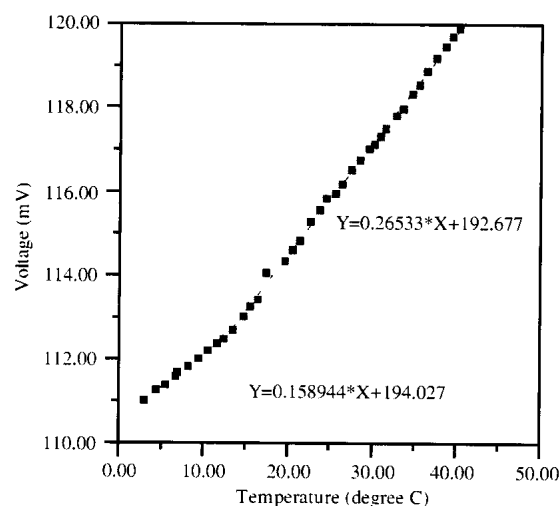


圖 11 試片F在定電流環境下，電壓隨溫度而變化的情形
Fig. 11 Voltage change on the specimen F as a function of temperature under galvanostat condition.

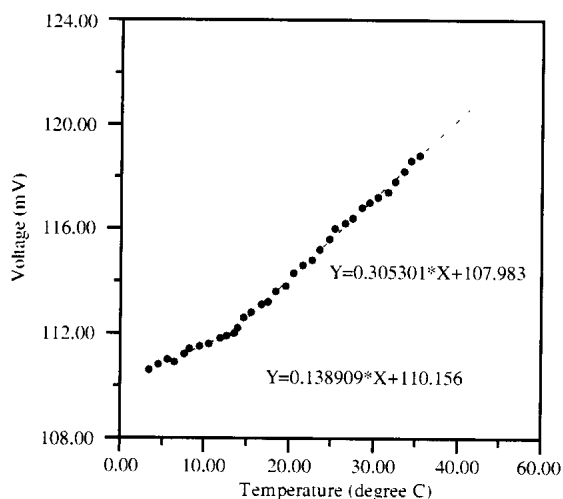


圖 10 試片E在定電流環境下，電壓隨溫度而變化的情形
Fig. 10 Voltage change on the specimen E as a function of temperature under galvanostat condition.

其變化情形並不顯著，且其實驗數據的線性關係亦不理想，故對於應用上而言其再現性並不佳。

圖 9 為圖 5 中 D 點一電量：250.4 coulomb；（相組成：alpha-Tin 0.26%，beta-Tin 76.4%，Cu 23.34%）錫電解析出沈積膜，在定電流環境下電壓（或電阻）隨溫度而變化的情形，可明顯看出在 13°C 附近有一非常明顯的不連續情形出現，且

在較高溫部份之斜線斜率較低溫部份者為高，可知高溫部份其對溫度的變化較低溫者為敏感，又其整體實驗數據的線性關係相當理想，可知其再現性相當不錯，因此，對於在溫度感測或熱電材料等方面之應用上而言，此種電解析出電量條件下所得之電解析出錫薄膜應有較佳的實際應用性。

至於高電解析出電量試片部份如圖 6 中 D、E 點的電壓隨溫度變化的情形則示於圖 10、圖 11 中。圖 10 為 E 點一電量：375.6 coulomb；（相組成：alpha-Tin 0.37%，beta-Tin 92.46%，Cu 7.17%）錫電解析出沈積膜，在定電流環境下電壓隨溫度而變化的情形，其電性行為表現亦顯示在 13°C 附近有一明顯的斜率改變現象，且相較於圖 9 可看出其實驗數據的線性關係更為理想，再現性更佳，然而，其並不像圖 9 般有兩段不連續斜線之情形發生，因此，對於著眼於溫度敏感性變化的應用目標而言，試片 E 對於溫度變化的感測反應電壓表現將不如試片 D 般明顯而易於感測記錄。

圖 11 則為 F 點一電量：398.8 coulomb；（相組成：alpha-Tin 0.47%，beta-Tin 96.8%，Cu 2.73%）錫電解析出沈積膜，在定電流環境下電壓

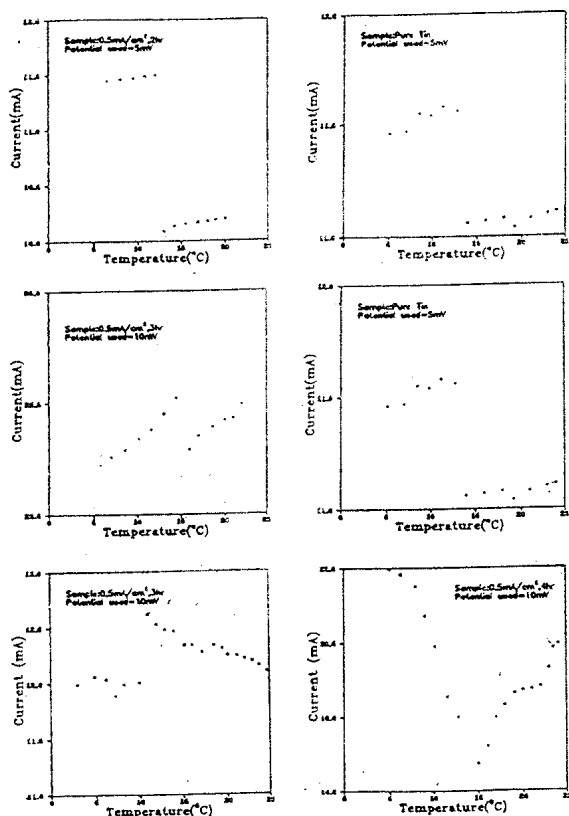


圖 12 分別為純錫和錫薄以定電位方式所測得的電流與溫度的關係圖

Fig. 12 Relationship between measured currents and temperature of pure tin metal and its thin film deposited.

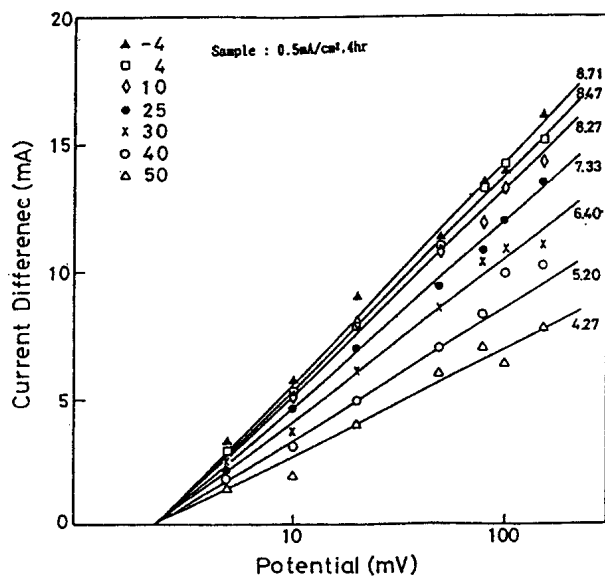


圖 13 電流差值對電位之對數圖

Fig. 13 Logarithmic plot of the relationship between current difference and Potential.

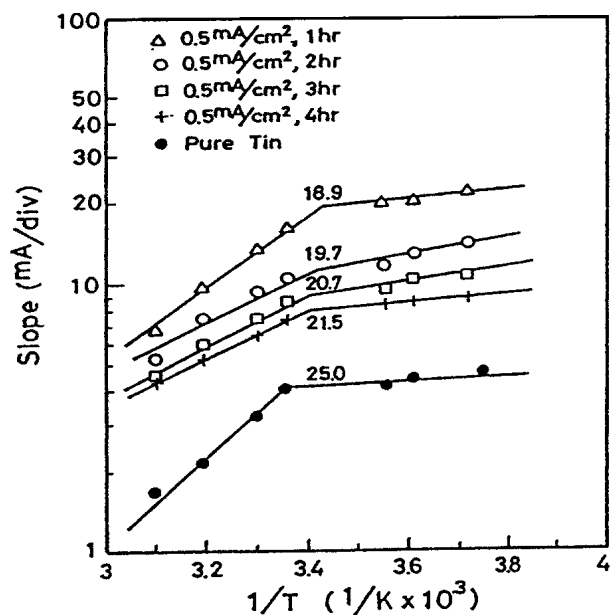


圖 14 為圖 13 之直線斜率的對數對溫度之倒數所作之關係圖

Fig. 14 Arrhenius plot of the slopes indicated in Fig. 13.

隨溫度而變化的情形，其結果與圖 10 相似，只是其實驗數據更具再現性。

圖 12 分別為純錫和錫薄以定電位方式所測得的電流與溫度的關係圖，比較可得知純錫和錫薄膜在變態溫度時所呈現之電流差，以錫薄膜較大。故由此可看出錫薄膜比純錫更適合作溫度感測用材料。

於恆溫下給予一定電位一小段時間後，當電位反轉時，電流之大小會有些許的變化，使用電位較大時，變化亦隨之變大；給予 5、10、20、50、80、100、150mV 等定電位，記錄不同方向之電流差值，發現以電流差值對電位之對數作圖，可得到一線性關係（圖 13）；改變溫度亦然，是以在 -4°C、4°C、10°C、25°C、30°C、40°C、50°C 等溫度下，分別對 0.5mA/cm² 電流密度，電解析出時間分別為 1,2,3,4 小時等 4 個試片及純錫片做上述測試。

再以所得之直線斜率的對數對溫度之倒數做圖（圖 14），可看出數據呈現兩部分不同的曲線關

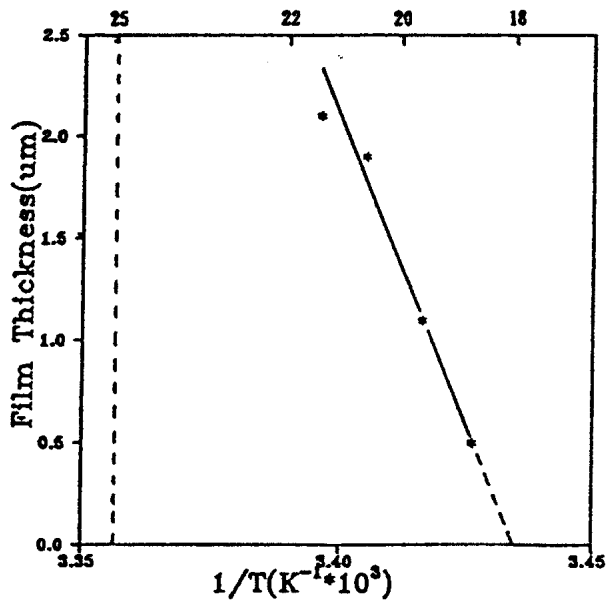


圖 15 為各試片之變態溫度對其電解析出層之膜厚作之關係圖

Fig. 15 Plot of electrodeposited tin-film thickness as a function of its transformation temperature.

係，亦即高溫區（ $20^{\circ}C$ 以上）之數據與低溫區（ $10^{\circ}C$ 以下）呈現不同之線性關係，由此可知試片溫度之間有一變化存在，若此變化即為其晶格結構上的變態，則其變態溫度可由其交叉點來判斷，將各試片之變態溫度對其電解析出層之膜厚作圖，發現有一線性關係（圖 15），外插至膜為 0 時，可得變態溫度為 $18^{\circ}C$ ，因此推論錫金屬於未經極化前變態溫度為 $13^{\circ}C$ ，但壓給予一電壓後，因有極化產生其變態溫度上升至 $18^{\circ}C$ 左右。

因此，由前述的結果與討論可知，隨著電鍍電量的增加，錫薄膜試片對溫度的感測再現性愈佳，然而，對於溫度感測的應用上而言，最佳的電鍍條件並非為高電量者，而是中電量者即圖 7 中高於

虛線之曲線部份相對應的電量者，如 D 點即是，且其最適點應為圖 7 中鐘型高斯分佈圖譜的頂點部份，其電性行為表現應較圖 9 更為明顯而易於感測。

四、結論

錫電解析出以錫酸鈉鹼性電解液於電流密度小於 $2mA/cm^2$ 析出時間 3 小時以上之電解析出層，結晶性、均勻度及附著又俱佳，為最適合之電解析出條件。錫金屬薄膜之變態溫度較不穩定，未經極化前變態溫度接近 $13^{\circ}C$ ，經過極化後其變態溫度則上升至 $18^{\circ}C$ 以上，且與電解析出層之厚度有關。而純錫片則為 $25^{\circ}C$ 。

利用 XRD 及 Rietveld 精算分析，可對各種電解析出條件之錫薄膜的相組成進行分析，以確定 α -Tin 與 β -Tin 的生成比率，並配合錫薄膜試片電性隨溫度變化情形，可以瞭解組成對電性的影響情形。

電解析出錫薄膜在溫度感測的應用上，其最佳的電鍍電量條件並非為低、高電量者，而是中電量者，且其再現性相當良好，可應用於發展大氣腐蝕測試現場之自動化溫度感測。應用高斯法分析，配合電解析出錫薄膜的電性測試，可對電解析出錫薄膜的電解析出條件進行規範，且在解析整理過程中可推算電解析出條件的最適點及其所表現的最佳相變態行為。

1. T.D. Burlieigh, H. Gerischer, J of the electrochemical Soc., 135 (1988) 2938.
2. P.H. Rieger,