

應用穩健化工程於玻璃無電鍍鎳前處理製程參數之研究

蔡建瑩 * 吳翼貽 **

A Parametric Study of Nickel Deposition on Pretreatment of Glass Using
Robust Engineering

C.Y. Tsai* and Y.E. Wu**

摘要

本研究利用穩健化設計工程探討玻璃表面施行無電鍍鎳之前的蝕刻處理對表面形態及鍍層附著力的影響。規劃中的操作變因包括：氫氟酸(HF)、氟化銨(NH₄F)、氟化鈉(NaF)、硝酸(HNO₃)、硝酸鉀(KNO₃)之濃度及蝕刻時間、蝕刻溫度等八項。由實驗結果得知，在預先界定的範圍之內，最佳的表面處理條件為HF濃度4g/l、NH₄F濃度15g/l、NaF濃度9g/l、HNO₃濃度4ml/l、KNO₃濃度5g/l、溫度60°C及蝕刻時間15分鐘。該處理條件之下所得的無電鍍鎳層之附著力提高，重量損失及表面粗糙度將會下降，如此可符合後續電鑄之要求。

關鍵詞：穩健化工程、無電鍍鎳、附著力、玻璃二氧化矽。

ABSTRACT

A robust design method was adopted to study the effects of etching condition on the adhesivity of the electroless nickel deposition on glass. The controlling factors were concentration of KCl, NaF, NH₄F, HF, HNO₃, etching time and etching temperature. Under the preselected quantitative level of each variable, the promotion of adhesion strength, reducing of weight loss and roughness were obtained at a pretreatment condition of 60°C and 15min, in a solution consisting of 4 g/l HF, 15 g/l NH₄F, 9 g/l NaF, 4 ml/l HNO₃, 5 g/l KNO₃. We can achieve the request of after-electroforming in this condition.

Key words: Robust design, Electroless nickel deposition, Adhesion, Silicon oxide.

* 國立台灣科技大學機械研究所研究生

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

** 國立台灣科技大學機械研究所副教授

Department of Mechanical Engineering, National Taiwan University of Science and Technology

一、前 言

微型製造技術是 21 世紀發展趨勢，從加工製造的觀點可分成：蝕刻(Etching)、薄膜(Thin film process)、LIGA(Lithography、Electroforming and Micromolding)及一般機械加工技術。LIGA 技術之主要製程可簡述如下：應用深紫外線或同步輻射加速器所產生之 X-ray 光線經過光罩(mask)後，於正光阻(或負光阻)顯影，再利用 Etching 除去未曝光部份(若為負光阻則除去曝光部份)，產生微小孔隙。最後於孔隙上電鑄，產生金屬微結構。其中，利用非晶質二氧化矽(玻璃)模板的電鑄，首先必須付予表面電導性。非金屬表面付予電導性的方法有很多，諸如：真空蒸鍍、電漿噴佈(Plasma)、粉末壓成、無電鍍、塗佈導電漆及石墨等等。真空蒸鍍是以電子束加熱或直接加熱靶材方式，產生之蒸氣鍍於目標物上。Agrawal 等人以氬氣分壓高於 0.05torr 條件下，沈積鎳氧化膜於玻璃基材，結果發現晶粒大小約 4~6.7nm，且壓力愈高晶粒愈小，但對於高直細比(c/a ratio)的孔隙內壁塗佈卻有困難⁽¹⁾。而電漿噴佈將鎳膜噴佈於基材上，若基材本質溶點低，則在基材和鍍膜界面會出現一混合物⁽²⁾。上述二種方式用於電極製備時，同樣可見設備費、操作成本高等缺點。由前人的研究發現，無電鍍所得機械性質較佳，腐蝕阻力(Corrosion resistance)及電催化活性較電鍍鎳層好⁽³⁻⁷⁾，且其研究的設備費相較於前述的製程低很多。所以，本研究擬於玻璃上進行無電鍍鎳，製成電導性模板，進而探討基材表面粗糙度對披覆層的影響性。無電鍍基本之原理乃不使用外加電流，利用還原劑氧化產生電子或 H-離子⁽⁸⁻¹⁰⁾給予鄰近的金屬離子，使金屬析出並沈積於基材已被活化的點上⁽¹¹⁻¹²⁾。而鍍層能吸附於載體上需有微小孔隙，提供鎳鍍層以機械嵌合的方式(interlock)嵌入孔隙，所以，基材表面粗糙度決定了鍍層附著力

和無電鍍的難易。使用化學粗化是我們較常使用的方法，但玻璃為 Amorphous(非晶質)⁽¹³⁾，耐腐蝕性高於結晶材料⁽¹⁴⁻¹⁶⁾，能夠腐蝕玻璃的化學藥劑極有限。由前人的研究發現，NH₄F-HNO₃蝕刻實驗，酸性氟化銨會增大與空氣接觸的表層氣孔率，而高硝酸濃度可增加表層孔洞斜率⁽¹⁷⁾。HNO₃-HF 蝕刻的實驗中，腐蝕反應激烈，但易導致腐蝕不均勻⁽¹⁸⁾。NHO₃-NaF 腐蝕速度慢，效果溫和，對基材不致於造成太大的破壞⁽¹⁹⁾。另由氧化鋁無電鍍鎳的實驗，如果以氟酸鹽：NH₄F、NaF 再加 HCl 與 NaCl 做為蝕刻劑侵蝕氧化鋁基材表面，其鍍層附著力較佳⁽²⁰⁻²¹⁾。根據上述，我們選擇：HNO₃、KNO₃、HF、NH₄F、NaF、蝕刻時間及溫度作為蝕刻液操作的變因。其中，氫氟酸對實驗室的污染最為嚴重，且對蝕刻深度有線性的影響⁽¹⁸⁾，故我們訂氫氟酸為二水準，其餘因子為三水準，並以蝕刻的時間作為我們重要的調整因子，以找出最佳的蝕刻條件。由於操作的變因頗多，利用全因子實驗，所需試片 2×3⁶ 片以上。我們將應用穩健化設計工程⁽²²⁻²³⁾來規劃實驗；由於我們希望找出在低重量損失及低表面粗糙度下(必免電鑄後表面應力過高)，使無電鍍鎳層附著力增加，但電鑄後能有效剝離的蝕刻組合。故以蝕刻後的重量損失率、表面粗糙度及無電鍍後之鍍鎳層附著力作為品質特性指標；最後安排確認實驗來驗証實驗後預估之結果，以評估較佳的參數組合下所得的試片品質。

二、實驗步驟

本研究利用穩健化設計的方法，以玻璃蝕刻後的重量損失率、蝕刻面的表面粗糙度及無電鍍後之鍍層附著力作為品質特性指標。在減少實驗次數、但不損失精確度下，有效率的尋找最佳的蝕刻劑參數組合。並由回應圖看出其因素的影響趨勢，分別探討各參數對於鑄件性質的影響性和其

表 1 本研究所使用玻璃成份及其特性

Table 1 The ingredients and characteristics of the glass

含矽量	80%
軟化溫度	820°C
退火溫度	560°C
應變溫度	520°C
線熱膨脹係數(20~300°C)	33×10^{-7}
比重	2.23 克重 / 厘米
折射率	1.47
比熱	0.211cal/g°C
導熱率	0.0028cal/mm°C
透光率	92%
揚氏模數	6.7×10^5 kg/mm ²

微觀的物理意義。此外，利用變異數分析法，確認本實驗的準確性與穩健化實驗設計法之一致性。

2.1 玻璃試片之準備

本實驗所使用的玻璃規格、物理及化學性質與成份列於表 1 中，其厚度為 3mm，表面積 $3 \times 3\text{cm}^2$ 。

2.2 蝕刻液各控制參數的選擇

根據玻璃性質、文獻資料及蝕刻的各種理論⁽¹⁸⁻²¹⁾，對各項可控制的因素賦予合理的水準值，所設定的製程參數及水準值如表 2 所示。

2.3 穩健化設計實驗規劃

本實驗所用的控製因子有 HF 量、NH₄F 量、NaF 量、HNO₃ 量、KNO₃ 量、蝕刻溫度、時間等 7 個因素，並規劃 HF 具有二水準，其餘因素均有三水準。使用 L18 直交表規劃我們的實驗，表 3 為本研究因素水準 L18 直交表。進行實驗時於每組條件均各置三片試片，以確保實驗的準確性及可靠度。L18 直交表完全表現出各因素的主效果，而相互之間的交絡作用卻不會出現在各縱行上，且實驗結果的再現性非常良好。因此可利用此直交表來分別討論各因素對試片的影響。

田口氏評估穩健性指標為訊號對雜音之 SN 比

表 2 控制因子配置及其操作範圍

Table 2 The disposition and the circle of the controller factors

控制因子	水準 1	水準 2	水準 3
A. HF 濃度(g/l)	4	8	0
B. NH ₄ F 濃度(g/l)	5	10	15
C. NaF 濃度(g/l)	3	6	9
D. HNO ₃ 濃度(ml/l)	4	8	12
E. KNO ₃ 濃度(g/l)	5	10	15
F. 溫度 °C	40	50	60
G. 蝕刻時間(min)	10	15	20

* 劃底線者為初始設計

(Signal-to-noise ratio)，為評估品質優劣指標之一。不論在何種品質特性，其計算公式為將一組實驗數據之變異性反應在 SN 比值，當 SN 比值愈高表示實驗數據越接近目標的設定值。茲將各品質指標之特性及對應的 SN 比分述如下：

(1) 玻璃重量損失率

原始試片經去離子水洗淨、脫脂後再清洗，然後烘乾並稱重，讀取讀數。再依實驗計劃法配置之各組成成份，進行蝕刻，爾後清洗烘乾、稱重，並以下式計算其重量損失率：

$$\text{玻璃重量損失率 \%} = \frac{\text{試片原始重量} - \text{蝕刻後重量}}{\text{試片原始重量}} \times 100\%$$

重量損失的理想值是零，當然，這是極難且不易作到的，所以我們在選擇上採靜態望小特性的方式進行解析。

(2) 表面粗糙度

觸針式表面粗糙度測定器是以尖觸針掃描表面，測定粗糙度。而有關本實驗粗糙度定義是以日本 JIS B06011982 規定中心線平均粗糙度(Ra)，對粗糙度曲線在中心線方向抽取測定長度(l)的部份，設中心線為 x 軸，縱方向為 y 軸，把粗糙度曲線表示成 $y=f(x)$ 時，以 μm 表示成下式的值：

$$Ra = 1/2 * \int_0^l |f(x)| dx$$

表 3 本研究之 L18($2^1 \times 3^6$) 參數水準直交表Table 3 Matrix experiment using L18($2^1 \times 3^6$) orthogonal array

實驗編號	HF 濃度	NH ₄ F 濃度	NaF 濃度	HNO ₃ 濃度	KNO ₃ 濃度	蝕刻溫度	蝕刻時間
1	1	1	1	1	1	1	1
2	1	1	2	2	3	2	2
3	1	1	3	3	2	3	3
4	1	2	1	2	2	2	3
5	1	2	2	3	1	3	1
6	1	2	3	1	3	1	2
7	1	3	1	3	3	2	1
8	1	3	2	1	2	3	2
9	1	3	3	2	1	1	3
10	2	1	1	3	2	1	2
11	2	1	2	1	1	2	3
12	2	1	3	2	3	3	1
13	2	2	1	1	3	3	3
14	2	2	2	2	2	1	1
15	2	2	3	3	1	2	2
16	2	3	1	2	1	3	2
17	2	3	2	3	3	1	3
18	2	3	3	1	2	2	1

試片經蝕刻後，取上、中、下三點進行表面粗糙度測試，所得 Ra 值記錄之。為了免電鑄後表面應力過高，我們希望表面粗糙度越低越好，同樣的在選擇上採靜態望小特性的方式進行解析。

(3) 附著力實驗

A. Kutzeling⁽²⁴⁾測試附著力方法列舉了十幾種，其中有些方法較精確，但需特殊的設備。在此，我們選定剝拉試驗法作為附著力量測的方法。此法為應用尖端 R 值 0.02mm 以下（約 30 度銳角）的碳工具鋼作為針狀劃線工具，在表面劃線，觀察其附著性。試驗法是使用劃線工具的針狀部份垂直試驗面，間隔每 2mm 劃一直線（深達基材），共劃十一條。在縱向依此方法實施，形成面積 $2 \times 2\text{mm}^2$ 的小正方格，共 10×10 格，然後在鍍鎳表面貼膠帶，急速強力剝拉，計數未剝離的鍍層數目，調查密著性。而在解析上，我們以靜態望大特性對數值進行分析。

(4) 最適製程參數之決定

將實驗所得之數據進行量測特性 S/N 比的計

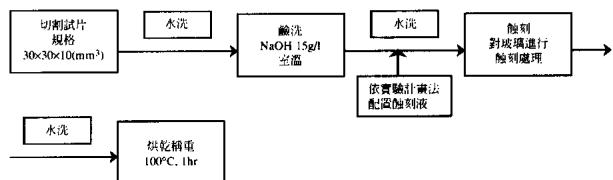


圖 1 無電鍍鎳前處理流程圖。

Fig. 1. A flow chart of pretreatment of glass for nickel deposition.

算，再對應作出各因子和其水準的 S/N 比輔助表，以決定重要的因子及水準。

(5) 變異數分析

將輔助表的數據解析，求得各項因素之變異數，並將變異數較小的變異數統合為總誤差變異數，最後得到各因子對於總誤差變異量的貢獻率。（公式請參閱附錄）。

2.4 無電鍍鎳

A. 試片前處理

將試片用鑽石刀切成約 30mm×30mm×3mm 的試片，以 5g/l 的 NaOH 在 60°C 浸泡 5 分鐘，去除油漬，再以蒸餾水沖洗。依實驗計劃法（表 1）配置之溶液，如圖 1 所示，將試片進行蝕刻處理。試片洗淨後放入烘箱內以 100°C 乾燥稱至恆重，記錄其重量。

B. 無電鍍鎳

試片浸於 SnCl₂ 溶液活化，並將其洗淨後，再浸泡於 PdCl₂ 溶液敏化，以蒸餾水沖洗。將各成份試藥依其濃度配製成無電鍍鎳液，鍍浴組成及操作條件列於表 4，再充份混合攪拌，加熱溶液溫度到反應溫度，置入試片，如圖 2 所示，開始進行無電鍍鎳。計算反應時間，到達反應時間後取出試片，於乾燥箱中乾燥至恆重並記錄其重量。

肆、結果與討論

本研究係利用穩建設計之方法，以重量損失、

表 4 無電鍍鎳鍍浴組成及操作條件

Table 4 The controlling composition and ingredients of the bath for electroless nickel plating

鍍浴組成	操作條件
NiSO ₄ ·Z6H ₂ O.....	0.1M
NaH ₂ PO ₄	0.2M
NaCl.....	0.2M
(NH ₄)SO ₄	0.5M
CH ₂ (OH)COOH.....	0.2M
pH 值.....	9.0
溫度.....	85°C
攪拌速度.....	500rpm
時間.....	6hr
NH ₄ Cl 或 NaOH.....	調節鍍浴 pH 值

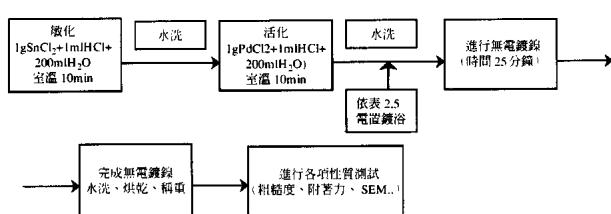


圖 2 無電鍍鎳流程圖。

Fig. 2. A flow chart of electroless nickel plating.

表面粗糙度、附著力作為品質特性指標。討論時以靜態望小及望大的方式進行解析，並依照附錄所述之公式，計算出各因素水準之 SN 比值，繪製出回應圖。再配合變異數分析(ANOVA)對各因素所作貢獻度作一番探討，在提升鍍層附著力為問題的同時，又能降低蝕刻時之重量損失、表面粗糙度，此為我們所希望之最佳製程參數組合。其後進行確認實驗，以提高分析之可信度。

4.2 SN 比值

根據田口式回應表分析與附錄所述公式，分別計算出各重量損失、表面粗糙度與附著力觀察後，計算 SN 比值與平均回應值，將其結果列於表 5、表 6 及表 7 內，再由表內之數據解析，作出各因子和水準補助表，列於表 8 中。經過各因素三水準間回應值之差異計算出水準差後，可知何種因素對於試片性質有較大的影響程度，進而可歸納出表

9 為各參數對試片性質之影響程度的強烈。

再自既有的回應表中取出各因素之平均 SN 比值為縱座標，而各因素之水準為橫座標，則可建構出回應圖。由表 3.4 之表面粗糙度、重量損失率及附著力可建構出圖 3、圖 4 及圖 5 回應圖。在回應表中水準差較高者表示該控制因素對該性質有較大影響力，曲線斜率較大者則表示該因素為較具影響力之製程參數；SN 比值愈大者則表示此為較佳之製程參數水準，故製程參數可依循此原則來設定。

由於 SN 比值愈大者表示此為較佳之製程參數水準，由表 5~7 及圖 3~5 中可看出較佳之製程參數水準趨勢。在降低重量損失率的製程參數選取方面，以 HF 濃度 4g/l、NH₄F 濃度 5g/l、NaF 濃度 9g/l、HNO₃ 濃度 4ml/l、KNO₃ 濃度 5g/l、溫度 40°C、蝕刻時間 10min 的組合，可使重量損失降到最低。而在表面粗糙度方面則以 HF 濃度 4g/l、NH₄F 濃度 5g/l、NaF 濃度 3g/l、HNO₃ 濃度 12ml/l、KNO₃ 濃度 10g/l、溫度 40°C、蝕刻時間 15min，可使表面粗糙度降到最低。附著力方面則以 HF 濃度 4g/l、NH₄F 濃度 15g/l、NaF 濃度 9g/l、HNO₃ 濃度 4ml/l、KNO₃ 濃度 15g/l、溫度 60°C 及蝕刻時間 20min，可使附著力提升到最高。

4.3 變異數分析

為了使最佳條件之綜合品質特性估計更為準確，並且排除人為主觀意識，因此採用變異數分析法，藉由統計檢定的方式，確定控制因素對於品質特性的影響效果。計算結果如表 10、表 11 及表 12 所示，分別為重量損失率、表面粗糙度及附著力之變異數分析表。首先由 F 值可看出該因素對實驗結果之影響性，當 F 值越大表示其影響程度越顯著，亦即應加以控制。由表 10 及圖 3 中可看出，影響試片重量損失率之因素以蝕刻時間

表 5 重量損失率之 SN 比
Table 5 The SN ratio of weight loss

編號	A	B	C	D	E	F	G	重量損失率(%)		SN 比(η)
1	1	1	1	1	1	1	1	0.022145	0.02135	0.0206
2	1	1	2	2	3	2	2	0.025438	0.026587	0.0256
3	1	1	3	3	2	3	3	0.02564	0.024916	0.026458
4	1	2	1	2	2	2	3	0.027015	0.029548	0.027566
5	1	2	2	3	1	3	1	0.02932	0.025195	0.025487
6	1	2	3	1	3	1	2	0.027932	0.023349	0.0249
7	1	3	1	3	3	2	1	0.025195	0.02869	0.024133
8	1	3	2	1	2	3	2	0.023584	0.025137	0.0268
9	1	3	3	2	1	1	3	0.020199	0.024987	0.0261
10	2	1	1	3	2	1	2	0.025147	0.027013	0.0253
11	2	1	2	1	1	2	3	0.027969	0.024658	0.030857
12	2	1	3	2	3	3	1	0.02449	0.023369	0.025412
13	2	2	1	1	3	3	3	0.02759	0.02759	0.026571
14	2	2	2	2	2	1	1	0.028916	0.024917	0.024252
15	2	2	3	3	1	2	2	0.0317	0.0247	0.0261
16	2	3	1	2	1	3	2	0.0273	0.0293	0.0278
17	2	3	2	3	3	1	3	0.026984	0.02786	0.0282
18	2	3	3	1	2	2	1	0.025068	0.024968	0.024256

表 6 表面粗糙度之 SN 比
Table 6 The SN ratio of the roughness

編號	A	B	C	D	E	F	G	表面粗糙度(Ra)		SN 比(η)
1	1	1	1	1	1	1	1	0.47	0.41	0.16
2	1	1	2	2	3	2	2	0.52	0.76	0.53
3	1	1	3	3	2	3	3	0.72	0.53	0.34
4	1	2	1	2	2	2	3	0.94	1.47	1.02
5	1	2	2	3	1	3	1	1.05	1.82	1.43
6	1	2	3	1	3	1	2	0.83	1.08	0.73
7	1	3	1	3	3	2	1	1.15	0.44	1.18
8	1	3	2	1	2	3	2	1.23	0.91	1.29
9	1	3	3	2	1	1	3	0.95	0.58	1.17
10	2	1	1	3	2	1	2	0.52	0.31	0.49
11	2	1	2	1	1	2	3	0.74	0.96	1.48
12	2	1	3	2	3	3	1	1.42	0.62	1.82
13	2	2	1	1	3	3	3	1.65	1.43	0.84
14	2	2	2	2	2	1	1	0.61	1.57	0.57
15	2	2	3	3	1	2	2	0.57	1.28	0.43
16	2	3	1	2	1	3	2	1.77	0.61	1.68
17	2	3	2	3	3	1	3	1.36	0.72	1.57
18	2	3	3	1	2	2	1	1.49	0.49	2.71

($F_0=147.1239$)、蝕刻溫度($F_0=119.0497$) NH_4F 含量($F_0=114.9316$)、HF含量($F_0=189.9216$)、 HNO_3 ($F_0=69.38848$)含量及 NaF 含量($F_0=61.90497$)六項較為明顯；相較之下， KNO_3 含量則不明顯（取 $\alpha=0.1$ ，則 $F_0=0.0868 < F_{\alpha,a-1,n-a}=F_{0.1,2,6}=3.41$ ）。由

表 11 及圖 4 中可看出，在表面粗糙度方面，其影響程度以 NH_4F 含量($F_0=77.80$)、蝕刻溫度($F_0=36.75$)、HF含量($F_0=44.01$)、蝕刻時間($F_0=10.97$)、 HNO_3 含量($F_0=8.85$)及 NaF ($F_0=9.91$)含量等六項因素較具影響力；而 KNO_3 含量對表面

表 7 附著力之 SN 比
Table 7 The SN ratio of adhesion

編號	A	B	C	D	E	F	G	鍍層披覆數	SN 比(η)
1	1	1	1	1	1	1	2	5	3
2	1	1	2	2	3	2	6	8	11
3	1	1	3	3	2	3	3	44	16
4	1	2	1	2	2	2	3	11	15
5	1	2	2	3	1	3	1	74	57
6	1	2	3	1	3	1	2	80	72
7	1	3	1	3	3	2	1	69	76
8	1	3	2	1	2	3	2	88	84
9	1	3	3	2	1	1	3	92	90
10	2	1	1	3	2	1	2	6	2
11	2	1	2	1	1	2	3	16	17
12	2	1	3	2	3	3	1	47	42
13	2	2	1	1	3	3	3	77	66
14	2	2	2	2	2	1	1	15	19
15	2	2	3	3	1	2	2	16	11
16	2	3	1	2	1	3	2	88	92
17	2	3	2	3	3	1	3	41	54
18	2	3	3	1	2	2	1	97	90

表 8 玻璃無電鍍鎳前處理實驗之 SN 回應表
Table 8 The of SN ratio in nickel deposition on pretreatment of glass 回應表

回應表	HF 濃度	NH ₄ F 濃度	NaF 濃度	HNO ₃ 濃度	KNO ₃ 濃度	蝕刻溫度	蝕刻時間
水準 1	31.9338	32.0034	31.6954	31.9568	31.7567	32.0484	32.0934
重量損失水準 2	31.4972	31.4155	31.5103	31.6873	31.7262	31.4684	31.5866
水準 3		31.7274	31.9407	31.5023	31.6634	31.6296	31.4663
最大值 - 最小值	0.4366	0.5879	0.4304	0.4545	0.0933	0.5800	0.6280
水準 1	1.53372	3.54642	1.41315	-0.04776	0.53645	2.47282	-0.46172
表面粗糙度水準 2	-0.59135	-0.84498	-0.58391	-0.45906	0.68818	-0.25283	1.52197
水準 3		-1.82779	0.04439	1.38046	-0.35163	-1.34634	-0.18861
最大值 - 最小值	2.12417	5.37421	1.99706	1.83952	1.03981	3.81986	1.71058
水準 1	29.4798	19.8327	25.8766	30.7288	28.2528	24.7444	29.2323
附著力水準 2	28.5019	29.7830	27.8872	28.7671	26.6910	27.1408	27.7329
水準 3		37.3569	33.2089	27.4767	32.0288	35.0874	30.0073
最大值 - 最小值	0.9779	17.5242	7.3323	3.2521	5.3378	7.9466	2.2744

表 9 各參數對試片性質的影響程度

Table 9 The influence of the controller factor for characteristics of glass

因素	重量損失率	表面粗糙度	附著力
HF 濃度	4	3	7
NH ₄ F 濃度	3	1	1
NaF 濃度	6	5	3
HNO ₃ 濃度	5	6	5
KNO ₃ 濃度	7	7	4
蝕刻溫度	2	2	2
蝕刻時間	1	4	6

粗糙度較不具影響力（取 $\alpha=0.1$ ，則 $F_0=0.2922 < F_{\alpha,a-1,n-a}=F_{0,1,2,6}=3.41$ ）。由表 12 及圖 5 中可看出在附著力方面，其影響程度以 NH₄F 含量 ($F_0=154.354$)、蝕刻溫度 ($F_0=53.291$)、HNO₃ 含量 ($F_0=4.875$)、KNO₃ 含量 ($F_0=13.694$) 及 NaF ($F_0=26.109$) 含量等五項因素較具影響力。

由 ANOVA 我們可以看出各因素的貢獻度 %。在重量損失率方面，NH₄F 含量 18.66%、HF

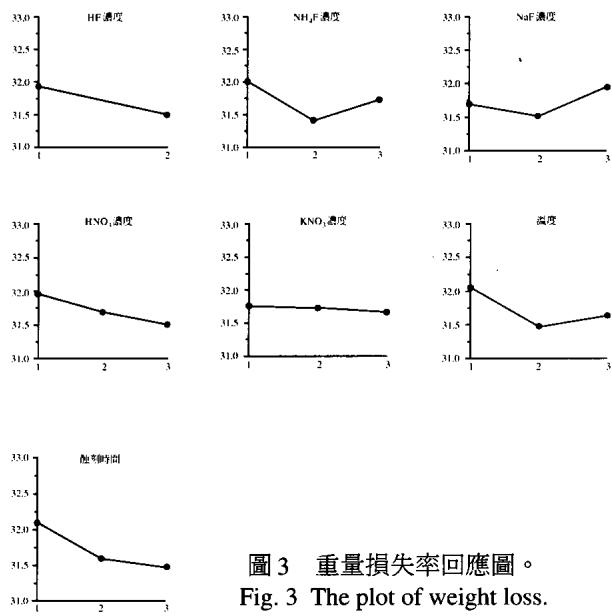


圖 3 重量損失率回應圖。
Fig. 3 The plot of weight loss.

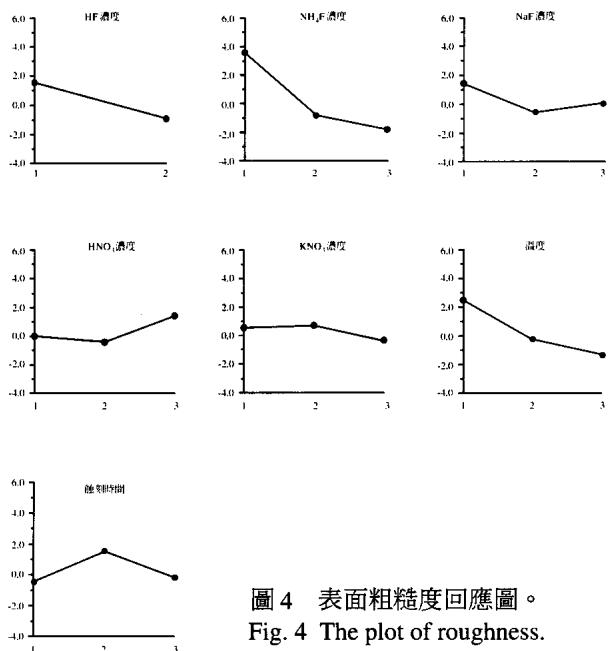


圖 4 表面粗糙度回應圖。
Fig. 4 The plot of roughness.

含量 15.47%、 HNO_3 含量 11.20%、蝕刻溫度 19.34%、蝕刻時間 23.93% 等製程因素對重量損失率有重大的影響。而在表面粗糙度方面， NH_4F 含量 45.76%、蝕刻溫度 21.51%、HF 含量 12.80% 之貢獻度較為大。在附著力方面， NH_4F 含量佔 52.83%、 KNO_3 含量佔 4.762%、 HNO_3 含量佔 1.435%、蝕刻溫度佔 19.758%、 NaF 佔 9.477%，

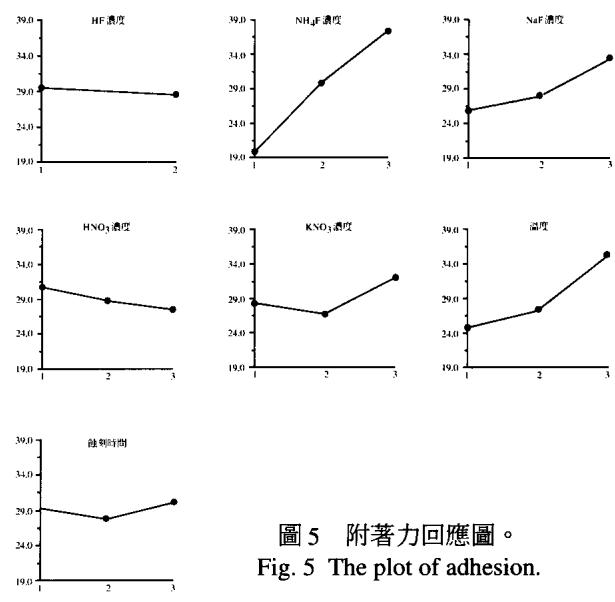


圖 5 附著力回應圖。
Fig. 5 The plot of adhesion.

等製程因素對附著力有重大的貢獻。

ANOVA 也可看出，重量損失率其誤差貢獻度 (Pe%) 只佔全因素 1.48%，表面粗糙度其誤差貢獻度佔 2.89%，而附著力其誤差貢獻度 (Pe%) 佔全因素 11.717%。所以本實驗誤差貢獻度皆低於 15%，可知本實驗在可信度上相當高。

由於田口式所計算出之水準差與回應圖中之 SN 曲線，僅能看出各因素之相對影響性大小與水準值趨勢，並無法估計出各因素對試片品質的重要性與對試片品質的貢獻度多寡。因此本研究透過變異數分析，經排除較小之影響因素後，各因素百分比之結果列於 13 表中，可很明顯看出此實驗中各製程參數對試片性質的影響性。經由 ANOVA 分析所得的結果，與田口式所計算出因素影響程度大小相對照之後，可發現兩者有一致性，更可確認此實驗的準確性。

4.3 最佳製程參數選取及確認實驗

(1) 最佳製程參數選取

於非金屬表面付予電導性為我們究研目的，所以鎳的沈積難易就成為我們重要的指標。若能擁

表 10 重量損失率之變異數分析表
Table 10 Analysis of variance for weight loss

因子 / 來源	SS	d.f.	V	F	SS'	P%
HF 含量	0.8578	1	0.8578	189.9216	0.853283	15.47541
NH ₄ F 含量	1.0381	2	0.5191	114.9316	1.029067	18.66348
NaF 含量	0.5592	2	0.2796	61.90497	0.550167	9.977997
HNO ₃ 含量	0.6269	2	0.3134	69.38848	0.617867	11.20583
KNO ₃ 含量	0.0271	2	-	-	-	-
蝕刻溫度	1.0755	2	0.5377	119.0497	1.066467	19.34178
蝕刻時間	1.3290	2	0.6645	147.1239	1.319967	23.93933
Pooled e	0.0271	6	0.0045166	-	0.08182	1.48
Total	5.5138	17	-	-	5.5138	100

表 11 表面粗糙度之變異數分析表
Table 11 Analysis of variance for roughness

因子 / 來源	SS	d.f.	V	F	SS'	P%
HF 含量	27.79167	1	27.79167	44.01037	27.3929	12.80838
NH ₄ F 含量	98.26529	2	49.13264	77.80554	97.86652	45.76045
NaF 含量	12.51317	2	6.25659	9.90782	12.1144	5.664453
HNO ₃ 含量	11.18517	2	5.59259	8.856322	10.7864	5.04445
KNO ₃ 含量	3.78891	2	-	-	-	-
蝕刻溫度	46.42217	2	23.21108	36.75664	46.0234	21.51963
蝕刻時間	13.86005	2	6.93001	10.97424	13.46128	6.294228
Pooled e	3.78891	6	0.63148	-	6.18212	2.890637
Total	213.82706	17	12.57806	-	213.82706	100

表 12 附著力之變異數分析表
Table 12 Analysis of variance for adhesion

因子 / 來源	SS	d.f.	V	F	SS'	P%
HF 含量	4.021	1	-	-	-	-
NH ₄ F 含量	926.938	2	463.452	154.354	920.313	52.843
NaF 含量	172.246	2	86.103	26.091	165.646	9.477
HNO ₃ 含量	32.179	2	16.089	4.875	25.579	1.435
KNO ₃ 含量	90.381	2	45.191	13.694	83.781	4.762
蝕刻溫度	351.739	2	175.869	53.291	344.412	19.758
蝕刻時間	16.043	2	-	-	-	-
Pooled e	20.064	6	3.344	-	204.241	11.717
Total	1741.178	17	102.411	-	1741.178	100

有較低的重量損失、低的表面粗糙度及高附著力的玻璃片試片，為吾人的最終目標。由實際的觀察發現，過低表面粗糙度，會造成附著力降低甚至無法附著的現象。過高的表面粗糙度則會使試片表面產生過深的孔洞，並使電鑄時鍍層應力過高，重量損失相對增加。這對於我們在後續的電鑄製程時，會造成極大的傷害。故需有效控制以

上的因素。

為使電鑄後的工件能完全反應表面形狀，故鍍鎳層需能完全披覆試片的表面，試片的附著力之參數水準列入優先選取範圍，並輔以較低表面粗糙度、重量損失率，但有助於附著力提升的製程參數水準值，即可得本研究對於玻璃無電鍍鎳最佳參數組合。參考圖 5 及表 12，我們知道因子

表 13 製程參數對試片性質之貢獻度
Table 13 The contribution of the controller factor for glass

性質	1	2	3	4	5
重量損失率	蝕刻時間 23.93%	蝕刻溫度 19.34%	NH ₄ F 含量 18.66%	HF 含量 15.47%	HNO ₃ 含量 11.20%
表面粗糙度	NH ₄ F 含量 45.76%	蝕刻溫度 21.51%	HF 含量 12.80%	蝕刻時間 6.29%	NaF 含量 5.66%
鍍層附著力	NH ₄ F 含量 52.843	蝕刻溫度 19.758 NaF	NaF 含量 9.477%	KNO ₃ 含量 4.762%	HNO ₃ 含量 1.435%

表 14 加法模式下的預測效果
Table 14 The forecast of the additive model

因子	起始條件				最適條件		
	設定	重量 損失率	貢獻度 db 表面 粗糙度	附著力	設定	重量 損失率	貢獻度 db 表面 粗糙度
A	A2	-0.218	-1.242	-0.489	A1	0.218	1.242
B	B2	-0.3	-1.135	0.793	B3	0.012	-2.118
C	C1	-0.02	1.122	-3.114	C3	0.225	-0.247
D	D2	-0.028	-0.75	-0.223	D1	0.241	-0.338
E	E1	0.041	0.245	-0.738	E1	0.041	0.245
F	F2	-0.299	-0.543	-1.851	F3	-0.086	-1.637
G	G3	-0.249	-0.477	1.017	G2	-0.129	1.23
	總平均	31.715	0.291	28.990	總平均	31.715	0.291
總和		30.642	-2.489	22.351		32.144	-1.445
							47.891

表 15 驗証實驗的結果
Table 15 The result of the configuration experiment

		起始條件	最適條件	改善
重量損失率	%	0.0271	0.0214	
	預測	30.642db	32.144db	1.502db
	實際	31.476db	33.251db	1.775db
	實際 - 預測	0.834db	1.107db	
表面粗糙度	Ra	1.43	1.17	
	預測	-2.489db	-2.216db	0.273db
	實際	-2.513db	-2.396db	0.117db
	實際 - 預測	-0.024db	-0.18db	
鍍層附著力	披覆數	43	95	
	預測	22.351db	47.891db	25.54db
	實際	24.568db	45.319db	20.751db
	實際 - 預測	2.217db	-2.572db	

A、D、G 影響效果很小（1.回應圖曲線的趨勢一致、2.各因子 P% 極低），而 B、C、F 佔 P% 較大。又由圖 5 發現，B3、C3、F3 其 SN 值較大，可使附著力明顯提升，所以在提升附著力為優先

考量下，我們先選取 B3、C3、F3 來進行預測。其餘 A、D、G 三項，我們再觀察表面粗糙度，作為水準選擇考量。由表 11 及圖 4 可發現，A1、G2 可使表面粗糙度降至最低。而 HNO₃ 含量（因

子 D) 對表面粗糙度的貢獻度(P%)僅為 5.04% , 而 HNO₃ 含量對重量損失率的貢獻度(P %) 高達 11.20% , 所以因子 D 的水準以重量損失百分率作為考量，由圖 3 可以觀察 D1 使重量損失減至最小。

最後，KNO₃ 含量（因子 E ），根據表 10 及表 11 之 ANOVA 的結果我們知道，該因子對於表面粗糙度及重量損失的影響極微。因此針對提升試片附著力的考量下，觀察圖 5 ，發現 E1 的 SN 值較大，能使表面附著力明顯提升，所以選取水準值 5g/l(E1) 。

因此能提升鍍層附著力、降低表面粗糙度及重量損失率的最佳化製程參數組合為 A1 、 B3 、 C3 、 D1 、 E1 、 F3 及 G2 ，即 HF 濃度 4g/l 、 NH₄F 濃度 15g/l 、 NaF 濃度 9g/l 、 HNO₃ 濃度 4ml/l 、 KNO₃ 濃度 5g/l 、溫度 60°C 及蝕刻時間 15 分鐘。

(2) 最佳模式之預測及確認實驗

(a) 最佳模式之預測

接下來的資料分析是預測在所選定的最適條件下的預測改善效果。首先，我們利用加法模式預測二個品質特性的 SN 比。這些運算列在表 14 裡。我們可以預測重量損失率有 $(32.144 - 30.642) = 1.502 \text{ db}$ 的改善效果；而表面粗糙度有 $[(-1.445) - (-2.489)] = 1.044 \text{ db}$ ；鍍層的附著力則為 $(47.891 - 22.351) = 25.54 \text{ db}$ 。其中附著力的改善效果最大，與我們於先前提出的結果（鍍層附著力為優先考量）相互配合。

(b) 驗証實驗

對最適條件及起始條件作驗証實驗，其結果列於表 15 。確認實驗所得的試片附著程度有明顯的提升，由先前初始實驗，其鍍層披覆數為 43 ，被提高至 95 ，如表 15 所示。在探討重量損失及表面粗糙度方面，我們可以發現重量損失率由原先的

0.0271 降低到最佳製程的 0.0214 ；而表面粗糙度方面，由原先的 1.43 降低到最佳製程的 1.17 。很清楚的，不管是對 SN 改善或是預測，資料的吻合度都很高。

伍、結論

根據本實驗的研究結果，可獲得下列結論：

(1) 欲使玻璃的重量損失降到最低，則蝕刻液的成份需為 HF 濃度 4g/l 、 NH₄F 濃度 5g/l 、 NaF 濃度 9g/l 、 HNO₃ 濃度 4ml/l 、 KNO₃ 濃度 5g/l ，蝕刻溫度 40°C ，蝕刻時間為 10min 。

(2) 欲使玻璃的表面粗糙度降到最低，則蝕刻液的成份需為 HF 濃度 4g/l 、 NH₄F 濃度 5g/l 、 NaF 濃度 3g/l 、 HNO₃ 濃度 12ml/l 、 KNO₃ 濃度 10g/l ，蝕刻溫度 40°C ，蝕刻時間為 15min 。

(3) 欲使無電鍍鎳的鍍層附著力最大，則蝕刻液的成份需為以 HF 濃度 8g/l 、 NH₄F 濃度 15g/l 、 NaF 濃度 9g/l 、 HNO₃ 濃度 8ml/l 、 KNO₃ 濃度 5g/l ，蝕刻溫度 60°C 、蝕刻時間 10min 可使附著力提升至最大。

(4) KNO₃ 濃度越低，越能提高鍍層的附著力，但對於表面粗糙度及重量損失卻沒有顯著的影響。欲得到低的表面粗糙度及重量損失，則蝕刻液的 HF 濃度應為 4g/l ，但由附著力的回應圖來看， HF 濃度對附著力提升卻沒有顯著的影響。而在本次的實驗裡， NH₄F 濃度對粗糙度、重量損失或附著力的影響性，都比 HF 濃度來的大，且濃度越大，重量損失及表面粗糙度也會增加，由於實驗目地必需以附著力作優先考量，故最佳製程參數的選取，仍取其最大水準值。

(5) 針對七種操作因素所作穩健化分析，得一最適化表面處理條件為 HF 濃度 4g/l 、 NH₄F 濃度 15g/l 、 NaF 濃度 9g/l 、 HNO₃ 濃度 4ml/l 、 KNO₃ 濃度 5g/l 、溫度 60°C 及蝕刻時間 15 分鐘。該條件能使鍍層附著力之 SN 增加至 47.891db ，實驗結果

為 45.319db，顯示此一最適化條件作業可依賴度尚可。

(6) 預測式之應用

① 在玻璃表面進行無電鍍鎳，鎳的沈積難易是我們要優先考慮的。提升試片的附著力之參數水準先列入優先選取範圍，再輔以較低表面粗糙度、重量損失率的玻璃片試片，但有助於附著力提升的製程參數水準值，即可得本研究對於玻璃無電鍍鎳最佳參數組合。

② 當處理後的玻璃試片，其特性值未能符合要求，則可由預測式中，各項要因之係數大小來決定增加或減少某種要因值。

陸、致 謝

本研究承蒙國立台灣科技大學提供部份研究經費，研究期間蒙台科大吳翼貽教授之指導協助，有助於研究之進行，特申謝意。

參考文獻

1. A. Agrawal, H.R. Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R.C. Popowich And C.M. Lampert, "Thin Solid Films," Vol. 221, pp. 239-253 (1992).
2. D.E. Hall, "Plasma-Spray Nickel Cathode Coatings For Hydrogen Evolution In Alkaline Electrolytes," J. Appl. Electrochem. Vol. 14, pp. 107-115 (1984).
3. B.Y. Yu., "The Anodic Behavior and Application of Nickel Electrode," Master Thesis, Department of Chemical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C. (1994).
4. M.B. Moraes, de;D.M. Soares and O.Teschke, "Porosity-Controlled Nickel Electrode Film By Vacuum Deposition," J. Electrochem. Soc, Vol. 131, No. 8, pp. 1931-1934 (1948).
5. A. Agrawal, H.R. Habibi, R.K. Agrawal, J.P. Cronin, D.M. Roberts, R.C. Popowich and C.M. Lampert, Thin Solid Films, Vol. 221, pp. 239-253 (1992).
6. S. Passerini and B. Scrosati, "Characterization of Nonstoichiometric Nickel Oxide Thin-Film Electrodes," J. Electrochem. Soc., Vol. 141, No. 4, pp. 889-895 (1994).
7. J.C. Faria, R. Torresi and A. Gorenstein, "Electrochemical Intercalation In NiO_x Thin Films," Electrochim Acta, Vol. 38, No. 18, pp. 2765-2771 (1993).
8. K.M. Gorbunova, V. Ivanov and V.P. Moiseev, "Electroless Deposition of Nickel-Boron Alloys Mechanism of Process, Structure, and Some Properties of Deposits," J. Electrochem. Soc., Vol. 120, pp. 613. (1973).
9. R.M. Lukes, "The Mechanism of the Autocatalytic Reaction of Nickel by Hypophosphite Ion," Plating, Vol. 51, pp. 969 (1964).
10. S.M. Lin, "On the Reaction Behavior and Stability of Electroless Nickel by Hydrazine, A Study of Reaction Mechanism of Electroless Deposition via Atomic Force Microscopy," Master Thesis, Department of Chemical Engineering, National Taiwan Institute of Technology, Taipei, Taiwan, R.O.C. (1995).
11. C.B. Sivaraj, M. Redd and P.K. Rao, "Selective Dehydrogenation of Cyclohexane to Cyclohexanone on Cu-Zn-Al₂O₃ Catalysis," Applied Catalysis, Vol. 45, L11-14 (1988)
12. G.C. Bond. "Heterogeneous Catalysis-Principles and Application," Clarendon Press,Oxford.(1974).
13. D. Turnbull, Met. Trans. A, 12a 69J(1981).
14. J.H. Gilman, Metal Prog., 42 (July) 1979.
15. C.A. Pampillo and Chen, H.S., Mat. Sci. and Eng., 13 181 (1974).
16. T. Masumoto and Maddin, R., Acta Met., 19 725 (1971).
17. 佐藤敏一，「金屬腐蝕加工技術」，第 83-97 頁，復漢出版社，台北(1980)。
18. 森谷太郎、成瀨省、功刀雅長、田代仁，「玻璃製造學」，第 200 至 236 頁，復文書局，1979 年。
19. D. Turner and N.D. Greene. "Corrosion Inhibitors. Macmillan Company. New York (1976).
20. J.G. Ameen, D.G. McBride and G.C. Phillips, "Etching of High Alumina Ceramics to Promote Copper Adhesion," J. Electrochem. Soc., Vol. 120, No. 11, p. 11518 (1973).
21. G.V. Elmor and R.F. Hershberger, "Molten Alkali Treatment of Alumina Surfaces for Bonding to Electroless Copper," ibid, Vol. 121, No. 1, p. 107 (1974).
22. S. Phadke. Madhav, "Robust Design," 2nd Ed,John

- Wiley & Sons Inc., 1992.
23. G.E.P. Box, W.G. Hunter and J.S. Hunter, "Statistics for Experiments-An Introduction to Design, Data Analysis, and Model Building," John Wiley & Sons, New York, N.Y., pp. 306-432 (1978).
24. A. Kutzeling, "Testing Metalling Coatings," Robt. Drapper Ltd., Teddington, (1963).

[附錄]

一、有關參數設計之計算公式：

1. 計量值之 $SN(\eta)$ (採靜態望大特性方式) :

$$\eta = -10 \log \sigma^2 \quad \sigma^2 = 1/n * (1/y_1^2 + \dots + 1/y_n^2)$$

y : 測量值

n : 測量值的個數

2. 計量值之 $SN(\eta)$ 比 (採靜態望小特性方式) :

$$\eta = -10 \log \sigma^2 \quad \sigma^2 = 1/n * (y_1^2 + \dots + y_n^2)$$

y : 測量值

n : 測量值的個數

3. 補助表之值

$$A_1 = [\sum \eta_j]/n, \quad A_2 = [\sum \eta_j]/n,$$

n : 測量值的個數

二、有關允差設計之計算公式

1. SS 平方和

SSA 、 SSB 、 SSC …表示因素 A、B、C…等之平方和， Sse (Error sums of squares)表誤差平方和， SST (Total variance)表總平方和。

$$SST = \sum_{j=1}^m \eta_j^2 - S_M$$

m 為總實驗次數， η_j 為各組實驗之 SN 比值，

S_M 為校正因素

$$S_M = (\sum_{j=1}^m \eta_j)^2 / m$$

$$SSi = ((n \times Mi)^2 + (n \times Mi_2)^2) / n + \dots - S_n$$

I=A、B、C

N 為各因素水準之實驗次數

M_i 為各因素 I 水準之 SN 比值的平均值

誤差平方和 = 總平方和 - 各因素平方和

$$SSe = SST - SSA - SSB \dots$$

2. 自由度(Degree of freedom)

其為各獨之參數之個數，在 ANOVA 表中，自由度之義為各因素水準值減一，T 自由度為全部結果值個數減一，e 之自由度為總自由度，T，減去各因素自由度值之總和。

3. V 變異數

定義為由平方和除以自由度所得到的值。

$$Vi = SSi / (d.f.i) \quad I=A、B、C、D、e、T\dots$$

4. F 變異數比

定義為由各因素之變異數除以誤變異量而來。由 F 值可判定各因素之影響效果，當 F 值越大表此因素影響效果越大。

$$Fi = Vi / Ve \quad i=A、B、C、e、T\dots$$

5. SS' 平方和的期望值(Expected sum of squares)

其定義為各因素之平方和減去誤變異數乘以各因素之自由度。

$$SS' = SSi - (Ve)(d.f.i)$$

$$i=A、B、C、e、T\dots$$

6. P 貢獻度(Percent of the contribution to the total variation)

為各因素所佔變異數百分比，若誤差因素之 P_e (誤差貢獻度) 佔變異數的百分比低於 15%，則表實驗設計上沒有遺漏重要因素，若 P_e 超過 50%，可能乎略重要因素，若高達 75% 以上時，實驗必須重新設計。

$$P_i(\%) = (SS'i^2/SST) \times 100$$

$i=A, C, e, T, \dots$

變異數分析表

Source	SS	d.f	V	F	SS'	P(%)
A	SSA	a-1	SSA/a-1	VA/Ve	SSA-Ve*d.f.	SS'A/SST
B	SSB	b-1	SSB/b-1	VB/Ve	SSB-Ve*d.f.	SS'B/SST
C	SSC	c-1	SSC/c-1	VC/Ve	SSC-Ve*d.f.	SS'C/SST
.	.					
e	SSe					SS'e/SST
Poolde T	SST	N-1	Ve		SSe-Ve*d.f. SST	P_e 100