



(19)中華民國智慧財產局

(12)發明說明書公告本

(11)證書號數：TW I762503 B

(45)公告日：中華民國 111 (2022) 年 05 月 01 日

(21)申請案號：106127791

(22)申請日：中華民國 106 (2017) 年 08 月 16 日

(51)Int. Cl. : C25D11/08 (2006.01)

C25D11/16 (2006.01)

C25D11/26 (2006.01)

(30)優先權：2016/08/17 美國

62/376,029

(71)申請人：紐西蘭商西洛斯材料科學有限公司 (紐西蘭) CIRRUS MATERIALS SCIENCE LIMITED (NZ)

紐西蘭

(72)發明人：侯峰岩 HOU, FENGYAN (CN)；王宇鑫 WANG, YUXIN (CN)；胡泊 HU, BO (CN)；古德 克利斯多佛 威廉 GOODE, CHRISTOPHER WILLIAM (AU)；董俊哲 DONG, JUNZHE (CN)

(74)代理人：陳翠華

(56)參考文獻：

CN 1368563A

EP 0368470A1

US 5470363

US 2002/0096434A1

審查人員：李明達

申請專利範圍項數：18 項 圖式數：18 共 36 頁

(54)名稱

在輕合金上創建薄功能塗層之方法

(57)摘要

在實例實施方式中，提供一種用於產生一薄膜塗層之方法。該方法包括：預處置一基板；將該基板放置在包括至少磷酸及硫酸之一浴中以產生一薄陽極氧化層；在一溶液中沖洗該薄陽極氧化層；根據一電鍍電流分佈，在一電沈積浴中電鍍該薄陽極氧化層之一表面達一預定時段；及將該電鍍電流增加至推薦浴電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之薄膜塗層。

In example implementations, a method for producing a thin film coating is provided. The method includes pre-treating a substrate, placing the substrate in a bath comprising at least phosphoric acid and sulphuric acid to produce a thin anodized layer, rinsing the thin anodized layer in a solution, plating a surface of the thin anodized layer in an electro deposition bath following a plating current profile for a predetermined period, and increasing the plating current to the recommended bath plating current to produce the thin film coating having a desired initial coating thickness.



I762503

## 發明摘要

※ 申請案號：106127791

C25D 11/08 (2006.01)

※ 申請日： 106年8月16日

※IPC 分類： C25D 11/16 (2006.01)

C25D 11/26 (2006.01)

**【發明名稱】 在輕合金上創建薄功能塗層之方法/ METHOD TO CREATE THIN FUNCTIONAL COATINGS ON LIGHT ALLOYS**

**【中文】**

在實例實施方式中，提供一種用於產生一薄膜塗層之方法。該方法包括：預處置一基板；將該基板放置在包括至少磷酸及硫酸之一浴中以產生一薄陽極氧化層；在一溶液中沖洗該薄陽極氧化層；根據一電鍍電流分佈，在一電沈積浴中電鍍該薄陽極氧化層之一表面達一預定時段；及將該電鍍電流增加至推薦浴電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之薄膜塗層。

**【英文】**

In example implementations, a method for producing a thin film coating is provided. The method includes pre-treating a substrate, placing the substrate in a bath comprising at least phosphoric acid and sulphuric acid to produce a thin anodized layer, rinsing the thin anodized layer in a solution, plating a surface of the thin anodized layer in an electro deposition bath following a plating current profile for a predetermined period, and increasing the plating current to the recommended bath plating current to produce the thin film coating having a desired initial coating thickness.

**【代表圖】**

**【本案指定代表圖】**：無

**【本代表圖之符號簡單說明】**：無

**【本案若有化學式時，請揭示最能顯示發明特徵的化學式】**：無

# 發明專利說明書

(本說明書格式、順序，請勿任意更動)

**【發明名稱】** 在輕合金上創建薄功能塗層之方法/ **METHOD TO CREATE THIN FUNCTIONAL COATINGS ON LIGHT ALLOYS**

## **【技術領域】**

**【0001】** 本發明係關於用於產生薄膜塗層之方法。

## **【先前技術】**

**【0002】** 鋁及其合金係廣泛用於汽車、結構及航空應用之材料，但是無適當的功能塗層，許多合金歸因於腐蝕而遭受環境劣化。已開發許多程序來保護鋁表面，包括陽極氧化、電鍍及化學膜。但是，為了有效地保護鋁表面，需要厚的電鍍或陽極氧化膜。或者，需要含諸如鎳或六價鉻之環境有害型材料的薄膜。

**【0003】** 陽極氧化係一種保護鋁及其他輕金屬表面的公認方法之一。陽極氧化表面之不同應用可利用需要高度保護之厚膜或用於更多裝飾性應用之薄膜。在厚膜或硬質陽極氧化中，形成 25 微米與 150 微米之間厚的氧化物表面。此表面通常在可包括染色之程序中密封。其他保護塗層可隨後塗覆至此表面。兩項專利美國第 4,431,707 號及美國第 4,624,752 號描述進一步處置硬質陽極氧化表面使得其可被電鍍之方法。此二種方法均包括化學蝕刻階段，以創建可對其塗覆導電表面且在此表面上電沈積電鍍層的層。

**【0004】** 薄膜陽極氧化表面通常在 0.5 微米與 25 微米之間。如同硬質陽極氧化，此等表面通常被密封以提供環境保護。薄陽極氧化表面之優點在於通過陽極氧化孔在基板間保持足夠的導電性，使得可直接在陽極氧化表面上電沈積功能膜。專利美國第 3,915,811 號及美國第 3,943,039 號描述在此種膜上進一步處理陽極化膜及電沈積尤其是鎳塗層的方法。此等專利指定用於陽極氧化之不同浴及程序，同時提出提供功能表面的各種電沈積做法。此二個專利均係針對對用於汽車保險桿之汽車工業尤為重要的鋁合金子集，並且通常涉及電沈積一或多個厚層以實現此等應用之防腐及裝

飾態樣。更具體言之，此等專利並未教示本申請中所揭示確保完全填充陽極氧化孔並允許薄膜電沈積表面實現良好的防腐及其他功能屬性之做法。

**【0005】** 鋁上電沈積亦眾所周知，而程序通常涉及使用鋅酸鹽程序對表面塗覆極薄鋅層，隨後在此表面上塗覆一或多個電鍍塗層。鋅酸鹽程序本質上是有問題的，並且對於實現良好的電沈積塗層是必不可少的，因此通常需要雙倍及三倍的鋅酸鹽步驟來實現可接受之結果。在許多情況下，第一電鍍層是厚的（40-50 微米）無電鍍 Ni-P 塗層或半光亮電解鎳以提供防腐。此第一層之後為可為光亮鎳的功能或裝飾表面層。在一應用中，表面塗層為電沈積 Zn-Ni。已開發 Ni-P/Zn-Ni 塗層系統來取代用於電連接器外殼且對環境有危險的鉻酸鈍化鎳。但是，其程序在時間及材料兩者上均係昂貴的，而且不如其設計要取代的塗層有效。

**【0006】** 薄陽極氧化膜亦用作模板以產生用於感測器之奈米線，諸如美國第 2009/0242416 中所述之奈米線。雖然本專利教示陽極氧化表面之孔中之電鍍，但並未教示控制電流以確保奈米孔之完全填充並且實現奈米線與孔之間之互鎖。本專利亦並未教示在填充孔時增加電流以確保完全覆蓋陽極氧化膜。

**【0007】** 因此，在此項技術中需要一種用薄電鍍層塗覆鋁及其他輕金屬表面並且提供防腐及其他功能屬性的方法。

### **【發明內容】**

**【0008】** 根據本文所述之態樣，提供一種用於產生薄膜塗層之方法。實施例之一揭示特徵為一種方法，該方法包括：預處置基板；將該基板放置在包括至少磷酸及硫酸之浴中以產生薄陽極氧化層；在溶液中沖洗該薄陽極氧化層；根據電鍍電流分佈，在電沈積浴中電鍍該薄陽極氧化層之表面達一預定時段；及將該電鍍電流增加至推薦浴電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之薄膜塗層。

### **【圖式簡單說明】**

**【0009】** 圖 1 係陽極氧化表面的掃描電子顯微鏡（SEM）圖像；

**【0010】** 圖 2 係陽極氧化瑕疵的 SEM；

**【0011】** 圖 3 係經填充之陽極氧化層橫截面的 SEM；

- 【0012】 圖 4 係獨特形態的圖像；
- 【0013】 圖 5 係半球形表面形態之實例效果的圖像；
- 【0014】 圖 6 係混合 SB/光亮 Ni 塗層之橫截面的圖像；
- 【0015】 圖 7 係混合 SB/光亮 Ni 塗層之黏附性測試的圖像；
- 【0016】 圖 8 係銅加速乙酸鹽噴霧（CASS）測試圖像之前及之後的圖像；
- 【0017】 圖 9 係具有 Zn-Ni 表面之雙相混合塗層的圖像；
- 【0018】 圖 10 係雙相混合塗層之黏附性測試結果的圖像；
- 【0019】 圖 11 係雙相混合 Zn-Ni 塗層之 CASS 測試前後的圖像；
- 【0020】 圖 12 係混合黑鎳塗層之表面形態的圖像；
- 【0021】 圖 13 係紫外、可見、紅外光吸收屬性的圖像；
- 【0022】 圖 14 係 1N 負載下的耐磨圖像；
- 【0023】 圖 15 係混合黑鎳塗層之表面形態的圖像；
- 【0024】 圖 16 係混合塗層與傳統塗層之比較磨損軌蹟的圖像；
- 【0025】 圖 17 係各層之實例厚度的圖像；且
- 【0026】 圖 18 係用於產生薄膜塗層之實例方法的流程圖。

#### 【實施方式】

【0027】 本文所述實例提供一種在鋁或輕金屬合金上形成薄電鍍塗層的改良流程。該程序併入以下步驟之一或多者：使合金基板脫脂；電拋光基板；活化表面；在基本上包括磷酸之陽極氧化浴中在基板上陽極氧化 1 微米與 10 微米之間之膜；在含有氫氟酸之溶液中選用地活化陽極氧化表面以完全溶解陽極氧化表面端蓋；電沈積 1 微米與 20 微米之間的第一電鍍層（包括陽極氧化膜）；採用電沈積的電壓分佈，以確保陽極氧化孔被完全填充並密封，並形成可在其上沈積其他塗層的表面；選用地使用醋酸鎳浴的密封相可在第一電鍍步驟之後，以密封未被第一電鍍步驟完全填充的任何陽極氧化孔；並且選用地在第一層上沈積 0 微米與 20 微米之間的第二層或多層功能塗層。混合塗層之總平均厚度可為約 2 微米至 40 微米。

【0028】 圖 18 繪示用於產生薄膜塗層之實例方法 1800。在一實施例中，方法 1800 可在處理器或控制器之控制下在處理設施中由各個設備或工

具執行。

【0029】 在方塊 1802，方法 1800 開始。在方塊 1804，方法 1800 可預處置基板。在一實施例中，基板可為鋁、鈦或鎂。

【0030】 預處置可包括在鹼浴中使基板脫脂、使基板在聚乙二醇、硫酸及氫氟酸溶液或其他類似溶液中粗化，並在硝酸溶液中蝕刻基板。解決方案之實例可為被稱為 Probright AL 的商業鋁表面預處置。粗化基板之解決方案可在基板表面被蝕刻時清潔該基板表面。

【0031】 預處置之一實例可包括首先藉由在商用解決方案諸如 MacDermid 之 Activax 中脫脂來處置基板。在脫脂步驟之後，在含有  $H_3PO_4$ 、HF、 $H_2SO_4$  及甘油之浴中以選自以下範圍 70-85：2-4：6-9：5-20 之體積比沖洗與電拋光。在陽極氧化之前沖洗基板具有消除表面上之雜質的作用，此可能在薄陽極氧化層中造成缺陷。此種雜質包括不可在基板中溶解的合金元素。電拋光浴在約 12 V 之電壓 (V) 下被保持在 70 攝氏度 ( $^{\circ}C$ ) 與 80 攝氏度之間之溫度下。電拋光步驟提供均勻表面之基板，該表面之最小合金化元素促成實現均勻之陽極氧化層。然後，在活化與陽極氧化步驟之前，在去離子 (DI) 水中沖洗電拋光基板。

【0032】 在一實施例中，可在陽極氧化之前選用活化基板。活化步驟可對某些合金提供一些好處。活化步驟之一實例可包括在包含通常 40 體積 % 的  $HNO_3$ ，但 20 至 50 體積 % 的  $HNO_3$  及 1 至 10 毫升/升 (mL/L) 的 HF 之浴中活化表面。浴維持在  $20^{\circ}C$ - $25^{\circ}C$  之間的溫度下，基板浸入並攪拌約每秒一次達 20 至 40 秒。

【0033】 活化步驟之另一實例可包括 1 分鐘或更少之短陽極氧化步驟，亦被稱為「圖案化」。圖案化可改良陽極氧化膜的品質。一實例包括在氫氧化鈉浴中移除經顯影之陽極氧化層，沖洗，然後在本文所述陽極氧化程序之後再次陽極氧化。

【0034】 在方塊 1806，方法 1800 將基板放置在包括至少磷酸及硫酸之浴中以產生薄陽極氧化層。在一實施例中，如圖 1 所示，仔細控制陽極氧化步驟之電參數及浴組成，以確保陽極氧化表面含有直徑在 50 奈米至 70 奈米 (nm) 之間之均勻高密度分佈的薄壁孔。主要含有磷酸及少量硫酸與

草酸兩者之陽極氧化浴在室溫（20°C-25°C）下操作。浴組成選自  $\text{H}_3\text{PO}_4$  280-600 克/升（g/L）、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  1-15 g/L 及  $\text{HOCCOOH}$  1-10 g/L。在 30 V 與 60 V 之間之電壓以及每平方分米（ $\text{A}/\text{dm}^2$ ）2 安培之最大電流密度下恆定電壓陽極氧化提供最佳之孔分佈及密度。本揭示內容中之陽極氧化膜之厚度在 1 微米與 10 微米之間；然而，厚度亦可介於 1 微米與 5 微米之間。在一實施例中，厚度可介於 1 微米與 2 微米之間。在上述條件下陽極氧化 10 分鐘導致約 2.5 微米的陽極氧化膜。薄陽極氧化層成為混合塗層系統的鍵控層，允許後續沈積層與此層牢固地互鎖以提供超越傳統電鍍解決方案的黏附性。

**【0035】** 在陽極氧化步驟期間，當陽極氧化薄膜時，要處理的問題為某些合金元素諸如矽及鐵與基板的不完全溶解。在陽極氧化之前，電拋光及活化步驟減少但不消除此等元素在表面之存在。此等元素之存在可導致如圖 2 之 SEM 圖所示的陽極氧化瑕疵。此等瑕疵可在第一電沈積層中產生缺陷，其中第一電沈積層並未完全覆蓋陽極氧化層，或者與陽極氧化層不完全互鎖，導致低黏附性及潛在的腐蝕路徑兩者。低溫及低恆定電壓陽極氧化之選擇最小化此類瑕疵之創建。選用密封步驟可消除潛在的腐蝕路徑。

**【0036】** 在方塊 1808，方法 1800 在溶液中沖洗陽極氧化層。在一實施例中，沖洗可用來完全溶解孔底處之陽極氧化端蓋。該溶液可為包括 0.5-5 mL/L HF 的溶液。將待處理之陽極氧化基板浸入沖洗浴約 30 秒，同時每秒大約攪拌一次。

**【0037】** 在方塊 1810，根據一電鍍電流分佈，方法 1800 在電沈積浴中電鍍陽極氧化層之表面達預定時段。例如，將第一電沈積塗層從選自一系列可行浴之浴施加到陽極氧化膜。在包括第一電鍍階段之第一電鍍時段施加第一電鍍電流並且在包括第二電鍍階段之第二電鍍時段施加第二電鍍電流的情況下，控制與第一電沈積塗層有關之電參數。第一電沈積層形成完全填充陽極氧化層中之孔的互鎖層，牢固地將第一電鍍層鎖定到陽極氧化表面。

**【0038】** 第一電鍍階段進行第一電鍍時段，在其中針對選定浴組成將第一電鍍電流或電流分佈設定為一定百分比之標稱電鍍電流。標稱電鍍可

由調配者針對特定電鍍浴提供之技術資料表 (TDS) 界定。例如，本文所述半光亮鎳之電鍍電流可在  $2 \text{ A/dm}^2$  與  $4 \text{ A/dm}^2$  之間。在一實施例中，對於本文所述浴，標稱電鍍電流可為  $3 \text{ A/dm}^2$ 。針對選定浴組成將第一電鍍電流或電流分佈選為標稱電鍍電流的 5% 與 50% 之間，並且第一電鍍時段取決於陽極氧化膜之厚度，但是足以用電沈積塗層完全填充陽極氧化孔。足夠的時間量可由以下函數來界定。在一實例中，對於半光亮鎳浴及 16% 標稱電鍍電流之電鍍電流以及 2 微米陽極氧化層，18 分鐘可提供足夠的時間量。用於此減少之電流之電鍍速率已展示為正常操作條件下溶液之速率的 0.05 至 0.5 倍。因此，在其中施加第一電鍍電流之第一電鍍時段約為：

$$t = \frac{d}{n \times \text{速率因子}},$$

其中 't' 為以分鐘計之第一電鍍時間段，'d' 為以微米計之陽極氧化層的厚度，'n' 為以微米/分鐘計之正常浴操作條件下的第一電沈積浴電鍍速率，且速率因子取決於電流百分比減少、所選電鍍浴之標稱電鍍效率兩者而在 0.06 與 0.3 之間，且電鍍速率隨此浴之電流而改變。圖 3 展示在此程序之後完全填充陽極氧化表面之孔的 SEM 圖像。此處陽極氧化膜之厚度在 1.4 微米至 1.5 微米，且桿直徑介於 80 nm 與 200 nm 之間。

**【0039】** 在一實施例中，第一電鍍電流可針對所選電鍍浴在以 0% 標稱電鍍電流開始之第一電鍍時段期間開始傾斜，並且在小於或等於第一電鍍時段之時段內傾斜至 50% 標稱電鍍電流。在第一電鍍階段期間形成之厚度可為 1 微米至 10 微米，其可與陽極氧化膜之厚度相同。

**【0040】** 在方塊 1812，方法 1800 將電鍍電流增加至推薦浴電鍍電流，以產生具有所需初始塗層厚度之薄膜塗層。例如，一旦孔被填充到特定位準（例如，少於完全填充、完全填充、多於完全填充等），則開始第二電鍍階段。在第二階段期間，電流可保持與第一電鍍階段相同，或者電流可立即增加至推薦的浴電鍍電流。在一實施例中，針對所選浴，推薦的浴電鍍電流可為 50% 的最低標稱電流，或者電流可在小於或等於第二電鍍時段之時段內從第一電鍍階段期間使用之最終電流傾斜至針對選定浴之 100% 標稱電鍍電流。第二電鍍時段被選為足以確保陽極氧化膜的完全覆

蓋，形成所需電鍍厚度，形成所需表面形態及/或實現第一電沈積層之其他所需特性。在一實施例中，第二電鍍狀態之厚度為 1 微米至 10 微米。在方塊 1814，方法 1800 結束。

【0041】 在一實施例中，第一電沈積層將為 2-20 微米厚之間，尤其是在第一電沈積層係提供電鍍表面之所有功能屬性的唯一電沈積層的情況下。

【0042】 在一實施例中，第一電沈積塗層可為陽極氧化層之厚度。此處，如圖 17 所示，第一電沈積層之後通常為第二或多電沈積層。

【0043】 在一實施例中，第一電沈積層可由諸如 Elite Surface Technology 供應之 R850 的光亮鎳浴沈積。在一實施例中，第一電沈積層可由諸如印度 CMP 供應之 Chemipure/Niflow 之半光亮鎳浴沈積。在另一實施例中，第一電沈積層可從銅浴中沈積。在另一實施例中，第一電沈積層可由諸如 Elite Surface Technology 供應之 Enviralloy Ni 12-15 的鋅鎳鎳浴沈積。在另一實施例中，第一電沈積層可由諸如 Elite Surface Technology 供應之黑浴沈積。在另一實施方案中，第一電沈積層可由上文所述在其中添加 30-40 g/L DMAB（二甲基胺硼烷）光亮鎳浴沈積，以獲得鎳硼第一電沈積層。在另一實施例中，第一電沈積層可由諸如銀金或其他金屬之其他浴沈積。在此等案例之各者中，標準電鍍電流及時間將由浴供應者界定並且如本揭示內容所述般調適，以確保完全填充陽極氧化層中之孔並且塗覆陽極氧化層所選塗層之完整表面。

【0044】 在一實施例中，第一電沈積層可提供整個塗層系統的第一功能組件。特定言之，第一電沈積層可對基板提供防腐及低導電性兩者。在本案中，當使用 Mil DTL 81706 中指定之程序量測時，第一電沈積層將具有 <0.1 毫歐姆 (mΩ) 的導電性。

【0045】 在一實施方式中，第一電沈積層可由諸如上文所提出在其中以美國申請第 13/381,487 號中所述之方式添加陶瓷相溶膠之商用浴沈積，以對塗覆表面提供增強功能屬性。

【0046】 在一實施例中，陽極氧化膜及第一電沈積層足以提供塗層系統之總的所需功能屬性。此處，由於特定電沈積浴（諸如，光亮鎳、黑鎳

或鎳硼)產生之第一電沈積層例如可展現有利的高表面積形態，該高表面積形態由通過展現幾何高電流低電流型樣遵循孔結構之陽極氧化孔而形成之電流路徑產生。圖 4 展示此一結構之塗層橫截面及表面形態的圖像。形成的形態展現至少兩倍於平坦的電鍍表面的表面積。此一表面可展現改良的輻射吸收特性、改良的耐磨特性及改良的親水特性。圖 5 展示此表面形態之一些理想特性，具體言之，耐磨性及摩擦係數之改良。

【0047】 在一實施例中，可選擇第一電沈積層以產生平坦表面。此一層由諸如由 CMP Chemicals 提供之半光亮鎳浴產生。此一第一電沈積層之選擇提供對基板之增強的腐蝕保護，並且提供在其上沈積第二電沈積層的極佳表面。

【0048】 根據本揭示內容，由在基板中未溶解之合金元素創建之不良陽極氧化區域產生的第一電沈積膜中之任何未塗覆孔可被密封 5-10 分鐘，以防止在 30-35°C 下操作之商用醋酸鎳浴中之腐蝕。若要施加第二電沈積膜，則可能不需要此一密封步驟。

【0049】 根據本揭示內容，可在第一電沈積層上施加第二或多電沈積層，以提供塗層之額外功能態樣。此一層可增強塗層系統之外觀、硬度、耐磨性、導電性等。

#### 實例

【0050】 以下實例指出具體的操作條件並且說明了本揭示內容之實踐。然而，此等實例不應視為對本揭示內容之範疇的限制。選擇實例以具體說明薄陽極氧化合金表面上之雙面及單面塗層兩者的態樣。

#### 實例 1 - 具有電沈積/SB-Ni/光亮 Ni 之混合陽極氧化 6061 Al

【0051】 包括與半光亮鎳互鎖層及光亮鎳功能層組合之薄陽極氧化鍍層的混合塗層提供用於鋁之鋅酸鹽半光亮鎳、光亮鍍鎳電鍍解決方案的薄替代方案。混合塗層更薄，替代物約為 10 微米厚而非 25 微米；提供優越的耐腐蝕性（相對於 75 小時 CASS，>144 小時 CASS）；並具有等效的導電性。

【0052】 在含有容積為 70 : 2 : 8 : 20 之  $H_3PO_4$ 、HF、 $H_2SO_4$  及甘油之浴中電拋光 3 厘米 (cm) × 5 cm 6061 鋁樣品達 5 分鐘時段。在樣品與 Pb

陰極之間施加 12 V 電壓的情況下，將電拋光浴保持在 80°C 的溫度下。

【0053】 然後，在活化與陽極氧化步驟之前，在 DI 水中沖洗電拋光基板。

【0054】 在包括 40 體積% $\text{HNO}_3$  及 5 mL/L HF 之浴中活化樣品。浴維持在 20°C 之溫度下，基板開始浸入並攪拌約每秒一次達 30 秒之時段。

【0055】 樣品在 25°C 下陽極氧化 10 分鐘。陽極氧化浴組成為  $\text{H}_3\text{PO}_4$  300 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 g/L 且  $\text{HOCCOOH}$  2g/。在 60 V 電壓下恆壓陽極氧化。

【0056】 藉由將陽極氧化基板浸入含有 1 mL/L HF 之浴中 30 秒，同時每秒攪拌基板約一次而活化陽極氧化表面。

【0057】 第一電沈積階段：半光亮 Ni 通過陽極氧化膜電鍍。與用於選定浴之 2-4  $\text{A}/\text{dm}^2$  之標稱電鍍電流相比，電流密度被選擇為恆定在 0.5  $\text{A}/\text{dm}^2$ ，第一電鍍時間為 30 分鐘。厚度為約 2 微米。電流密度選為恆定在 1  $\text{A}/\text{dm}^2$  達第二電鍍時段 12 分鐘。厚度為約 2.4 微米。此第一電沈積層獲得之厚度為約 4.4 微米，足以完全填充陽極化膜中之孔。第二電沈積塗層被選為光亮 Ni。此處，需要電流密度選為 0.51  $\text{A}/\text{dm}^2$ ，且電鍍時段為 8 分鐘。第二電沈積層具有約 1.6 微米之厚度。圖 6 中可見塗層所創建展示層的橫截面。

【0058】 所得沈積物均勻光亮平滑且具有極佳黏附性，圖 7。通過 144 小時的銅加速鹽噴霧 (CASS) 測試 (圖 8)，沈積物展示極佳的耐腐蝕性。

#### 實例 2 - 具有電沈積 SB-Ni/Zn-Ni 之混合陽極氧化 6061 Al

【0059】 包括與半光亮鎳互鎖層及鋅-鎳功能層組合之薄陽極化鍵層之混合塗層提供鋅酸鹽無電鍍 Ni-P 的薄替代方案，並且電鍍鋅鎳被提議用作於電連接器之有毒六價鉻鈍化鎳塗層。混合塗層更薄，替代物約為 20 微米厚而非 45 微米；提供等效的耐腐蝕性)；並具有相當的導電性。

【0060】 在含有容積為 70 : 2 : 8 : 20 之  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及甘油之浴中電拋光經陽極氧化/SB-Ni/Zn-Ni n 6061A 3 cm×5 cm 6061 鋁達 5 分鐘時段。在樣品與 Pb 陰極之間施加 12V 電壓的情況下，將電拋光浴保持在 80°C 的溫度下。

【0061】 然後，在活化與陽極氧化步驟之前，在 DI 水中沖洗電拋光

基板。

【0062】 在包括 40 體積% $\text{HNO}_3$  及 5 mL/L HF 之浴中活化樣品。浴維持在  $20^\circ\text{C}$  之溫度下，基板開始浸入並攪拌約每秒一次達 30 秒之時段。

【0063】 樣品在  $25^\circ\text{C}$  下陽極氧化 10 分鐘之時段。陽極氧化浴組成為  $\text{H}_3\text{PO}_4$  300 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 g/L 且  $\text{HOOC}\text{COOH}$  2g/L。在 60 V 電壓下恆定電壓陽極氧化。

【0064】 藉由將陽極氧化基板浸入含有 1 mL/L HF 之浴中 30 秒，同時每秒攪拌樣品約一次而活化陽極氧化樣品。

【0065】 歸因於其極佳抗腐蝕屬性，第一電沈積浴被選擇為半光亮鎳。為此層選擇電流分佈以填充陽極氧化孔並且提供陽極氧化表面之完全覆蓋兩者。在第一電沈積階段期間，半光亮 Ni 通過陽極氧化膜電鍍。電流密度被選為恆定在  $0.5 \text{ A}/\text{dm}^2$ ，30 分鐘之第一電鍍時段足以完全填充陽極氧化孔。第一電沈積層厚度為約 2.1 微米。在第一電鍍時段之後，電流增加至  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ ，且電鍍繼續達第二電鍍時段 30 分鐘。第一電沈積層具有約 7.0 微米之總厚度。

【0066】 第二電沈積塗層被選為 ZnNi。電流密度被選為  $1 \text{ A}/\text{dm}^2$ ，且電鍍時段為 40 分鐘。第二電沈積層具有約 6.9 微米之厚度。

【0067】 所得沈積物均勻光亮且平滑（圖 9），並且總電沈積物對面板之黏附性極佳（圖 10）。在經過 72 小時 CASS 之後，沈積物亦展示極佳耐腐蝕性（圖 11）。

### 實例 3 - 具有電沈積黑 Ni 之混合陽極氧化 5251 Al

【0068】 包括與黑鎳互鎖功能層組合之薄陽極化鍵層之混合塗層提供傳統鋁上之黑鎳及黑鉻塗層的替代方案。與現有塗層相比，混合塗層提供數個優點，包括改良的耐磨性及改良的紫外線範圍內吸收。

【0069】 在含有容積為 75 : 4 : 6 : 15 之  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及甘油之浴中電拋光  $2 \text{ cm} \times 3 \text{ cm}$  5251 鋁達 5 分鐘。在樣品與 Pb 陰極之間施加 12 V 電壓的情況下，將電拋光浴保持在  $80^\circ\text{C}$  的溫度下。

【0070】 然後，在活化與陽極氧化步驟之前，在 DI 水中沖洗電拋光基板。

【0071】 在包括 40 體積% $\text{HNO}_3$  及 5 mL/L HF 之浴中活化樣品。浴維持在 20°C 之溫度下，基板開始浸入並攪拌約每秒一次達 30 秒之時段。

【0072】 樣品在 25°C 下陽極氧化 10 分鐘之時段。陽極氧化浴組成為  $\text{H}_3\text{PO}_4$  350 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 g/L 及  $\text{HOCCOOH}$  2g/L。在 45 V 電壓下恆定電壓陽極氧化。形成 2 微米與 2.5 微米之間之陽極氧化層。

【0073】 藉由將陽極氧化基板浸入含有 2 mL/L HF 之浴中 30 秒，同時每秒攪拌樣品約一次而活化陽極氧化樣品。

【0074】 黑鎳功能層在商用黑鎳電鍍浴中在陽極氧化表面上電鍍。使用電流分佈進行電鍍，其中在電鍍時段內電流密度從 0.8  $\text{A}/\text{dm}^2$  增加至 1.25  $\text{A}/\text{dm}^2$ 。需要將樣品電鍍 20 分鐘時段以實現約 5 微米之總塗層厚度。

【0075】 混合黑鎳之表面形態為均勻的球狀（圖 12），此創建極佳之光吸收屬性（圖 13）及耐磨屬性（圖 14），與傳統的黑鎳塗層不同，塗層與基板之黏附性極佳。

實例 4 - 具有電沈積 Ni-B 之混合陽極氧化 5251 Al 合金

【0076】 包括與鎳硼互鎖功能層組合之薄陽極化鍵層之混合塗層提供傳統硬鉻的替代方案。混合塗層產生具有極佳耐磨性的半球形表面形態。

【0077】 在含有體積為 75 : 4 : 6 : 15 之  $\text{H}_3\text{PO}_4$ 、HF、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  及甘油之浴中電拋光 2 cm×3 cm 5251 鋁樣品達 5 分鐘。在樣品與 Pb 陰極之間施加 12 V 電壓的情況下，將電拋光浴保持在 80°C 的溫度下。

【0078】 然後，在活化與陽極氧化步驟之前，在 DI 水中沖洗電拋光基板。

【0079】 在包括 40 體積% $\text{HNO}_3$  及 5 mL/L HF 之浴中活化樣品。浴維持在 20°C 之溫度下，基板開始浸入並攪拌約每秒一次達 30 秒之時段。

【0080】 樣品在 25°C 下陽極氧化 10 分鐘之時段。陽極氧化浴組成為  $\text{H}_3\text{PO}_4$  350 g/L、 $\text{H}_2\text{SO}_4$  10 g/L 及  $\text{HOCCOOH}$  2g/L。在 45 V 電壓下恆定電壓陽極氧化。形成 2 微米與 2.5 微米之間之陽極氧化層。

【0081】 藉由將陽極氧化基板浸入含有 2 mL/L HF 之浴中 30 秒，同時每秒攪拌樣品約一次而活化陽極氧化樣品。

【0082】 從由 CMP 生產且在其中已添加 3 g/L 之 DMAB 之商用光亮

鎳浴中將鎳硼電鍍至陽極氧化基板上。以  $0.5 \text{ A/dm}^2$  之低恆定電流開始電鍍 10 分鐘時段，之後電流增加至  $2 \text{ A/dm}^2$  達 20 分鐘時段。形成約 5 微米之總塗層厚度。

【0083】 混合鎳硼之表面形態為球狀(圖 15)，當與傳統塗層相比(圖 16)，其產生具有極佳耐磨性之表面。在磨損情況下，極硬混合鎳硼之半球形態提供在磨損物體與主塗層材料之間提供低摩擦支承表面限制接觸。

#### 實例 5 - 具有電沈積銅之混合陽極氧化鈦

【0084】 二氧化鈦係重要的光催化材料。在其中將銅電沈積在陽極氧化鈦表面之孔中的混合塗層為從  $\text{TiO}_2$  表面釋放之電子提供極佳傳導路徑。混合塗層技術允許簡單地創建此一表面。鈦樣品被電拋光並被活化。2 微米與 3 微米之間二氧化鈦之陽極氧化膜在酸性或有機陽極氧化浴中在表面上陽極氧化。在組合低電流脈衝電鍍及低電流電鍍下，銅優先沈積在陽極氧化表面的孔中。

【0085】 應瞭解，各種以上所揭示及其他特徵及功能或其等之替代物可組合至諸多其他不同系統或應用中。其中各種當前為預見的或未預料到的替代物、修改、變動或改良可隨後由熟悉此項技術者來完成，其等亦意欲包含於以下申請專利範圍中。

#### 【符號說明】

1800	方法
1802	方法方塊
1804	方法方塊
1806	方法方塊
1808	方法方塊
1810	方法方塊
1812	方法方塊
1814	方法方塊

#### 【生物材料寄存】

國內寄存資訊【請依寄存機構、日期、號碼順序註記】

國外寄存資訊【請依寄存國家、機構、日期、號碼順序註記】

【序列表】(請換頁單獨記載)

## 申請專利範圍

1. 一種用於產生一薄膜塗層之方法，該方法包括：  
預處置一基板；  
將該基板放置在包括至少磷酸及硫酸之一浴中以產生一薄陽極氧化層；  
在一溶液中沖洗該薄陽極氧化層；  
根據一藉由直流電流或脈衝直流電流施加的電鍍電流分佈，在一電沈積浴中電鍍該薄陽極氧化層之一表面達一預定時段；及  
將該電鍍電流增加至在  $1.0 \text{ A/dm}^2$  與  $4 \text{ A/dm}^2$  之間的第二電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之薄膜塗層。
  
2. 一種用於產生一塗層之方法，該方法包括：  
預處置一基板；  
將該基板放置在包括至少磷酸及硫酸之一浴中並將該基板進行陽極氧化處理以產生一薄陽極氧化層；  
在一溶液中沖洗該薄陽極氧化層；  
根據一直流電流或脈衝直流電流的電鍍電流分佈，在單一電沈積浴中電鍍該薄陽極氧化層之一表面達一預定時段，其中該電鍍電流分佈包括在一第一時間段將該電鍍電流從 0 增加至  $0.1 \text{ A/dm}^2$  (安培/平方分米) 與  $2.0 \text{ A/dm}^2$  之間，然後在一第二時間段將該電鍍電流恆定保持在  $0.1 \text{ A/dm}^2$  與  $2.0 \text{ A/dm}^2$  之間的一值下；及  
將該電鍍電流從  $0.1 \text{ A/dm}^2$  與  $2.0 \text{ A/dm}^2$  之間的該值增加至在  $1.0 \text{ A/dm}^2$  與  $4 \text{ A/dm}^2$  之間的第二電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之塗層。
  
3. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該基板包括鋁。
  
4. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該基板包括鈦及鎂之任一者。
  
5. 如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中該薄陽極氧化層具有介於約 2 微米與約 10 微米之間之一厚度。

6·如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中預處置包括：

在一鹼浴中使該基板脫脂；  
在一溶液中使該基板粗化；及  
在一硝酸溶液中蝕刻該基板。

7·如申請專利範圍第 1 項之方法，其中用於沖洗之該溶液包括稀氫氟酸。

8·如申請專利範圍第 2 項之方法，其中用於沖洗之該溶液包括 0.5 mL/L 至 5 mL/L 之氫氟酸之一浴。

9·如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中沖洗該薄陽極氧化層將最小化塗層上之障礙以產生一均勻膜。

10·如申請專利範圍第 1 或 2 項之方法，其中在室溫且在一恆定電壓下產生該薄陽極氧化層。

11·如申請專利範圍第 10 項之方法，其中該恆定電壓介於 30 伏特（V）與 60 V 之間。

12·如申請專利範圍第 1 項之方法，其中該電流分佈選擇為在 1 A/dm<sup>2</sup> 與 4 A/dm<sup>2</sup> 之間。

13·如申請專利範圍第 12 項之方法，其中該電流分佈係用於足以填充被電鍍表面之陽極氧化孔之一時間。

14·如申請專利範圍第 2 項之方法，其中該電流分佈係基於該陽極氧化層之厚度選擇，且係足以填充被電鍍表面之陽極氧化孔之一時間。

15·如申請專利範圍第 2 或 12 項之方法，其中該電流分佈介於用於一包括磷酸及硫酸之浴之電鍍電流分佈之 5%與 50%之間。

16·如申請專利範圍第 1 項之方法，其中經由一程序獲得該電鍍電流分佈，該程序包括；

在一第一時間段將該電鍍電流從零增加至直到  $2.0 \text{ A/dm}^2$ ；

在一第二時間段將該電鍍電流恆定保持在一第一值下，使得足以填充該被電鍍之表面之陽極氧化孔；及

在一第三時間段將該電鍍電流增加至比該第一值更高之一第二值，使得足以在該陽極氧化層上提供一均勻塗層。

17·如申請專利範圍第 2 項之方法，其中經由一程序獲得該電鍍電流分佈，該程序包括；

在一第二時間段將該電鍍電流恆定保持在  $0.12 \text{ A/dm}^2$  與  $2.0 \text{ A/dm}^2$  之間的該值下，使得足以填充該被電鍍之表面之陽極氧化孔；及

在一第三時間段將該電鍍電流增加至該第二電鍍電流，使得足以在該陽極氧化層上提供一均勻塗層。

18·如申請專利範圍第 1 項之方法，其進一步包括：

增加初始使用的電鍍電流至第二電鍍電流，以產生具有一所需初始塗層厚度之薄膜塗層。

圖式

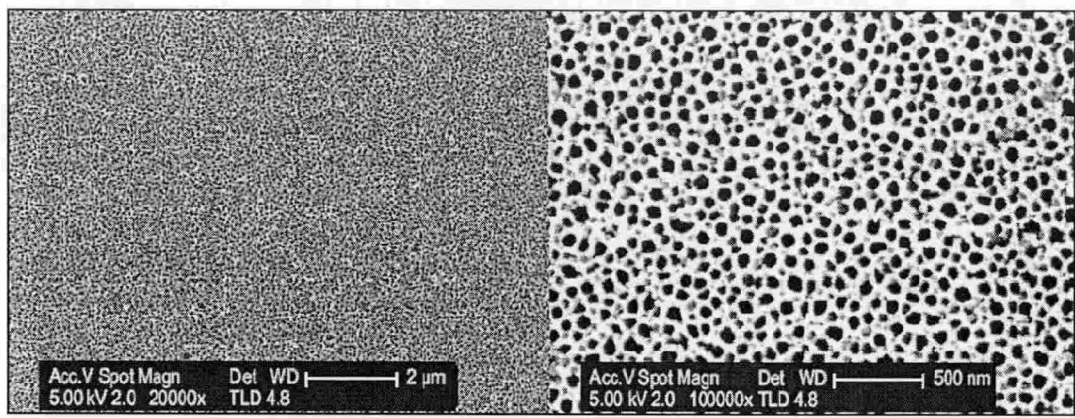


圖 1

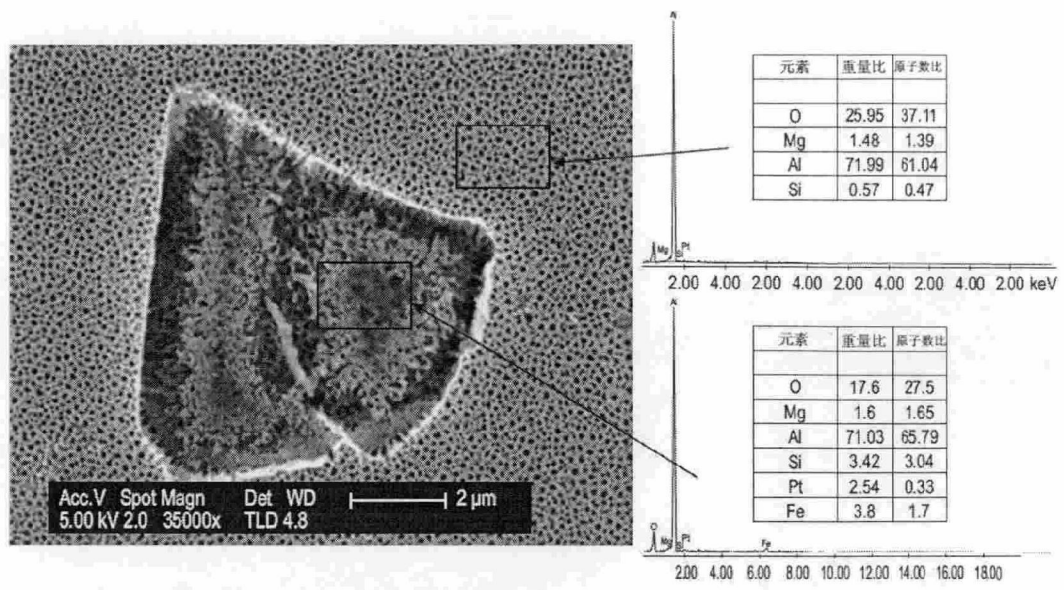


圖 2

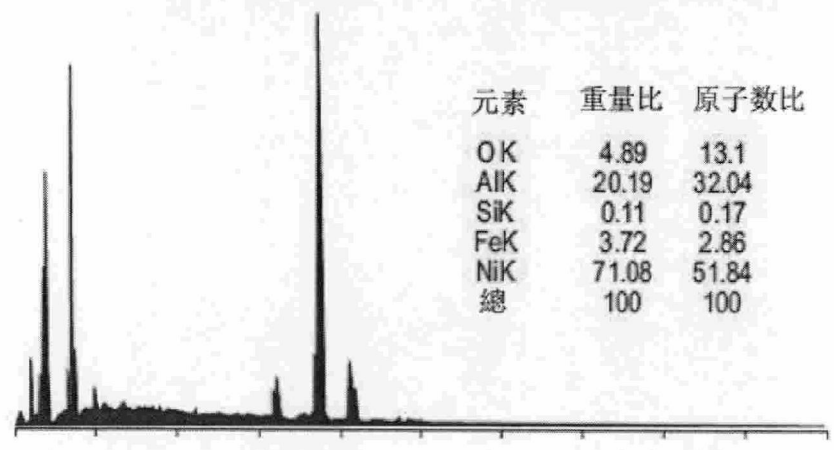
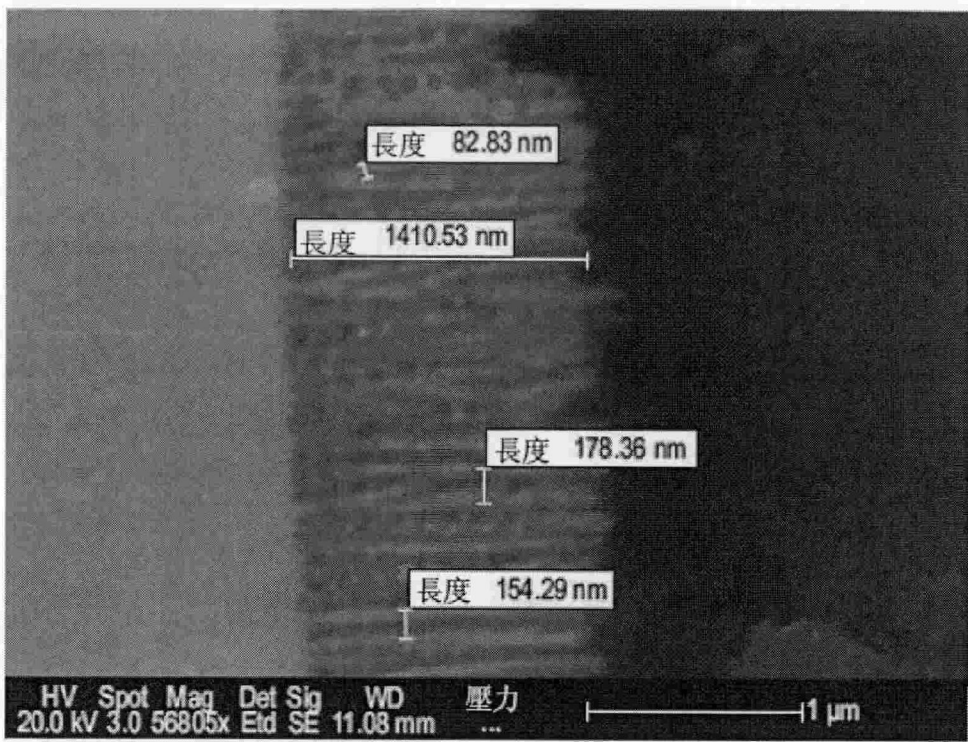


圖 3

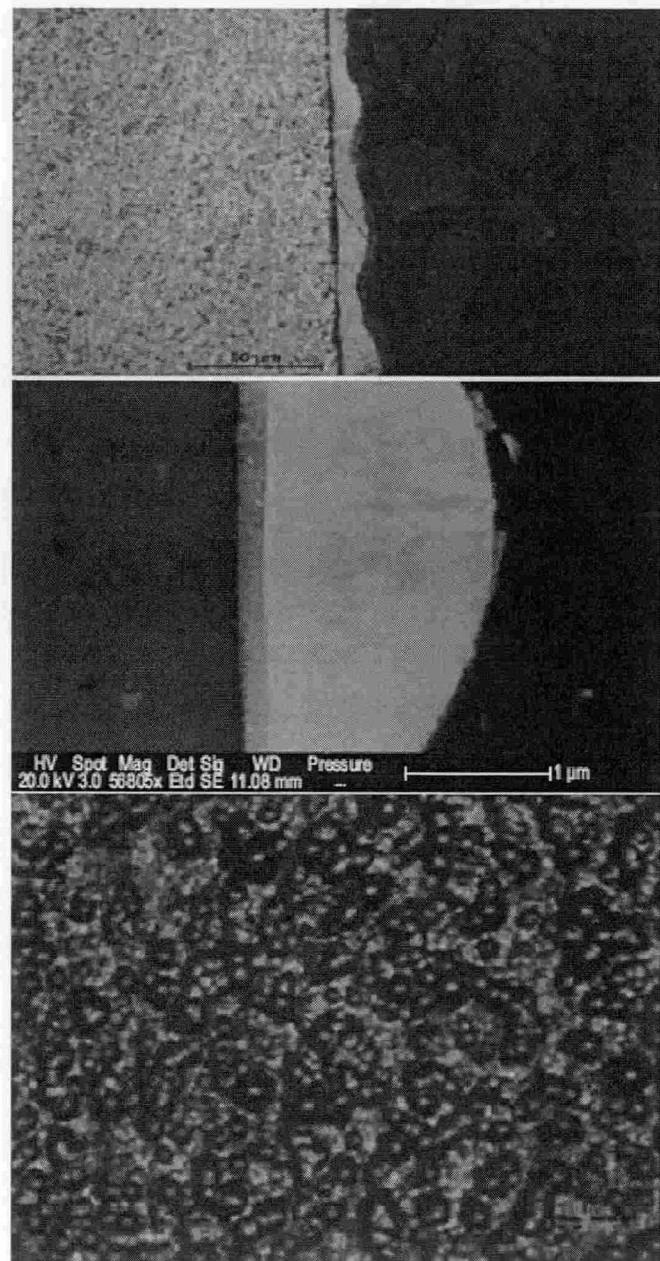


圖 4

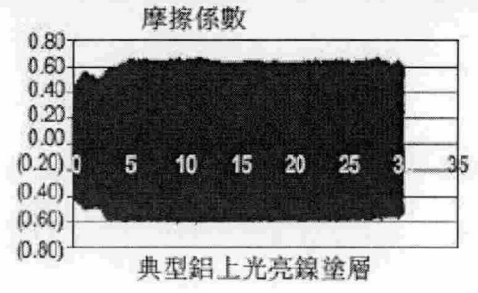
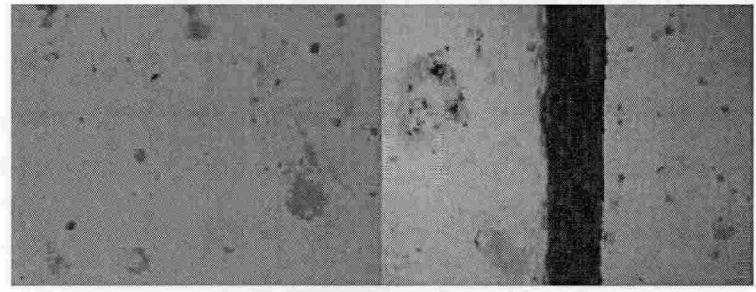
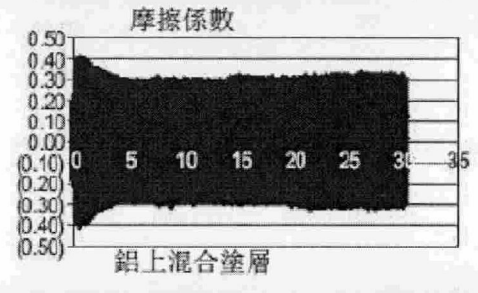
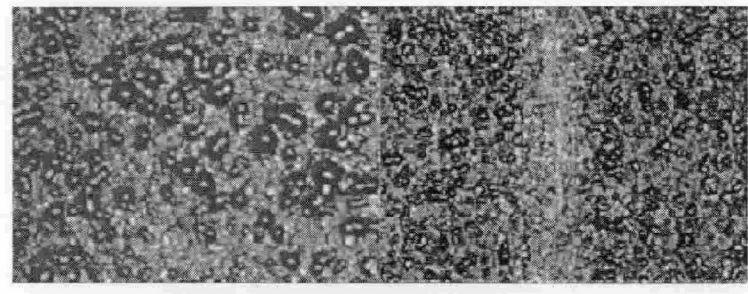


圖 5

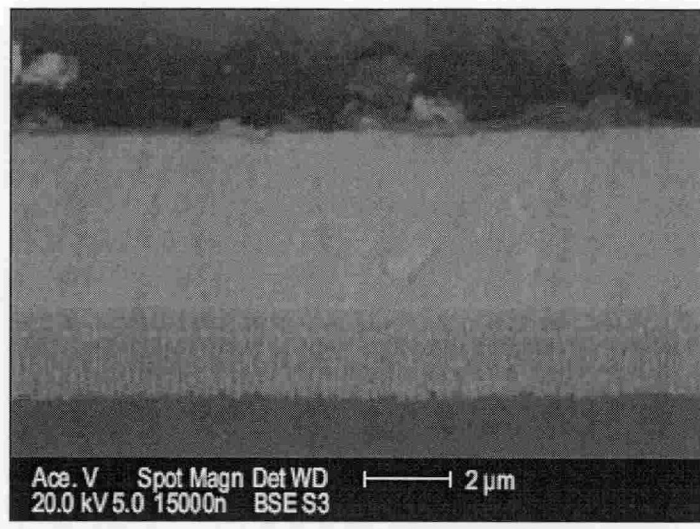


圖 6

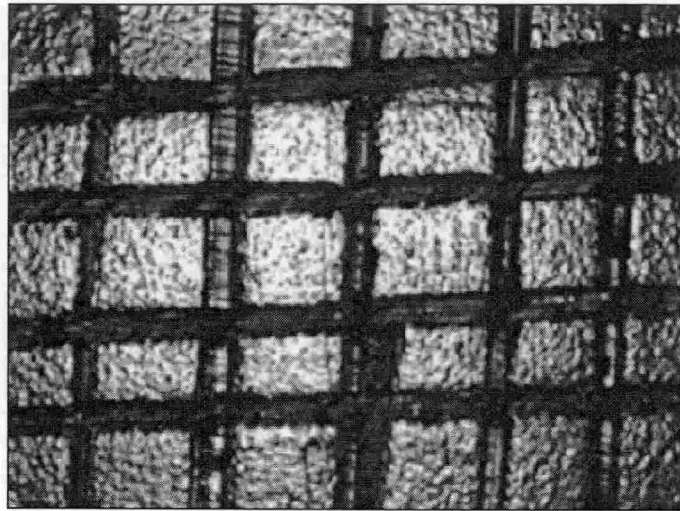


圖 7

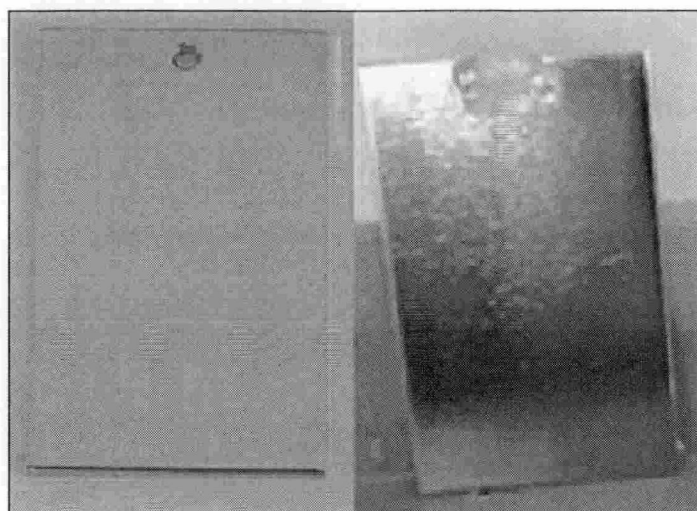


圖 8

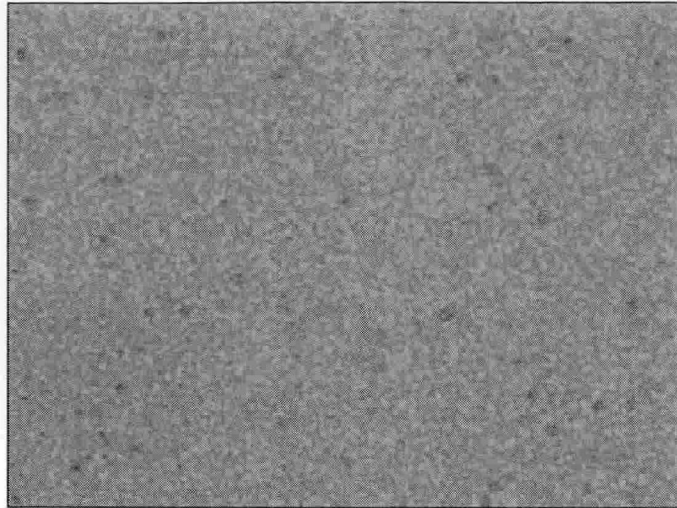


圖 9

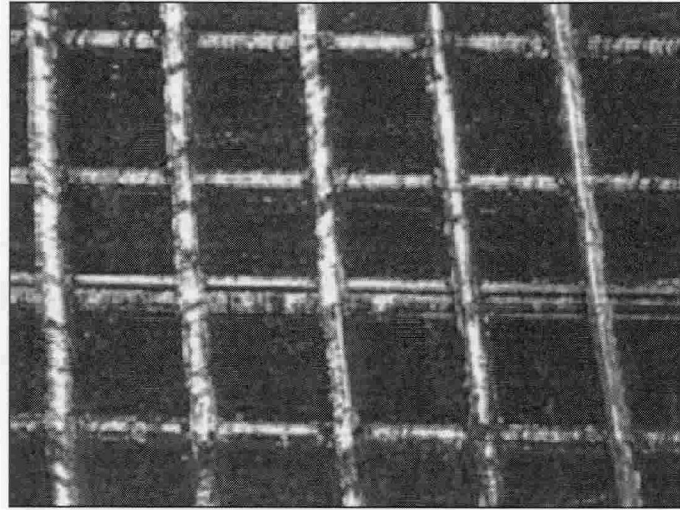


圖 10

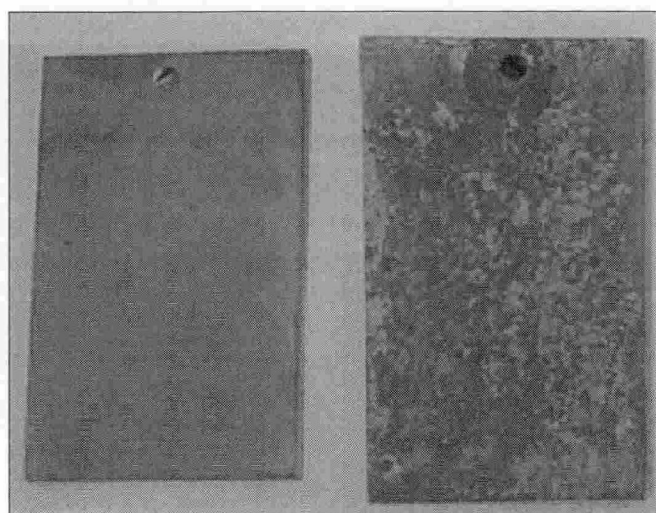


圖 11

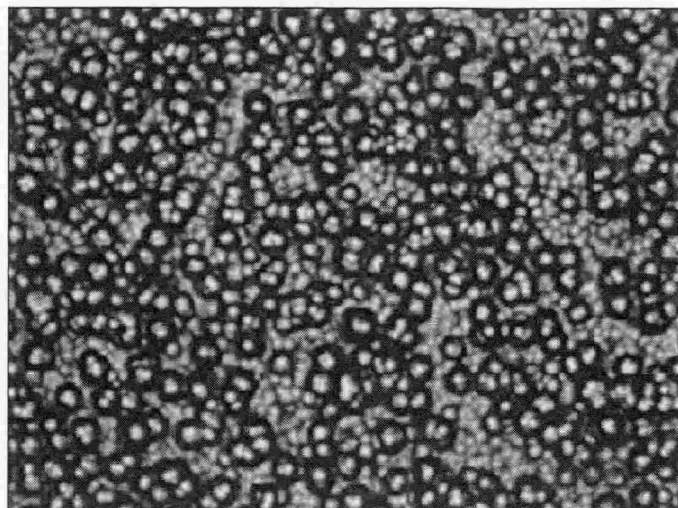


圖 12

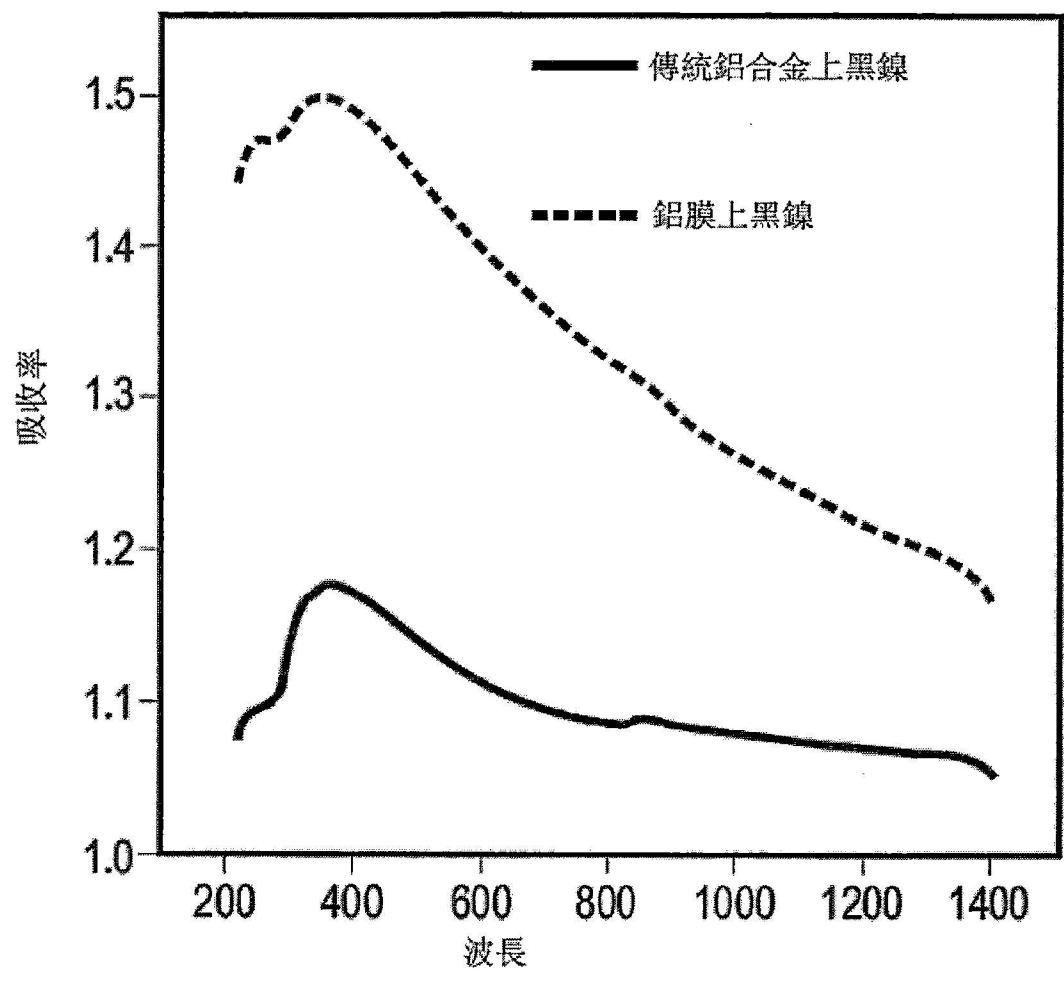


圖 13

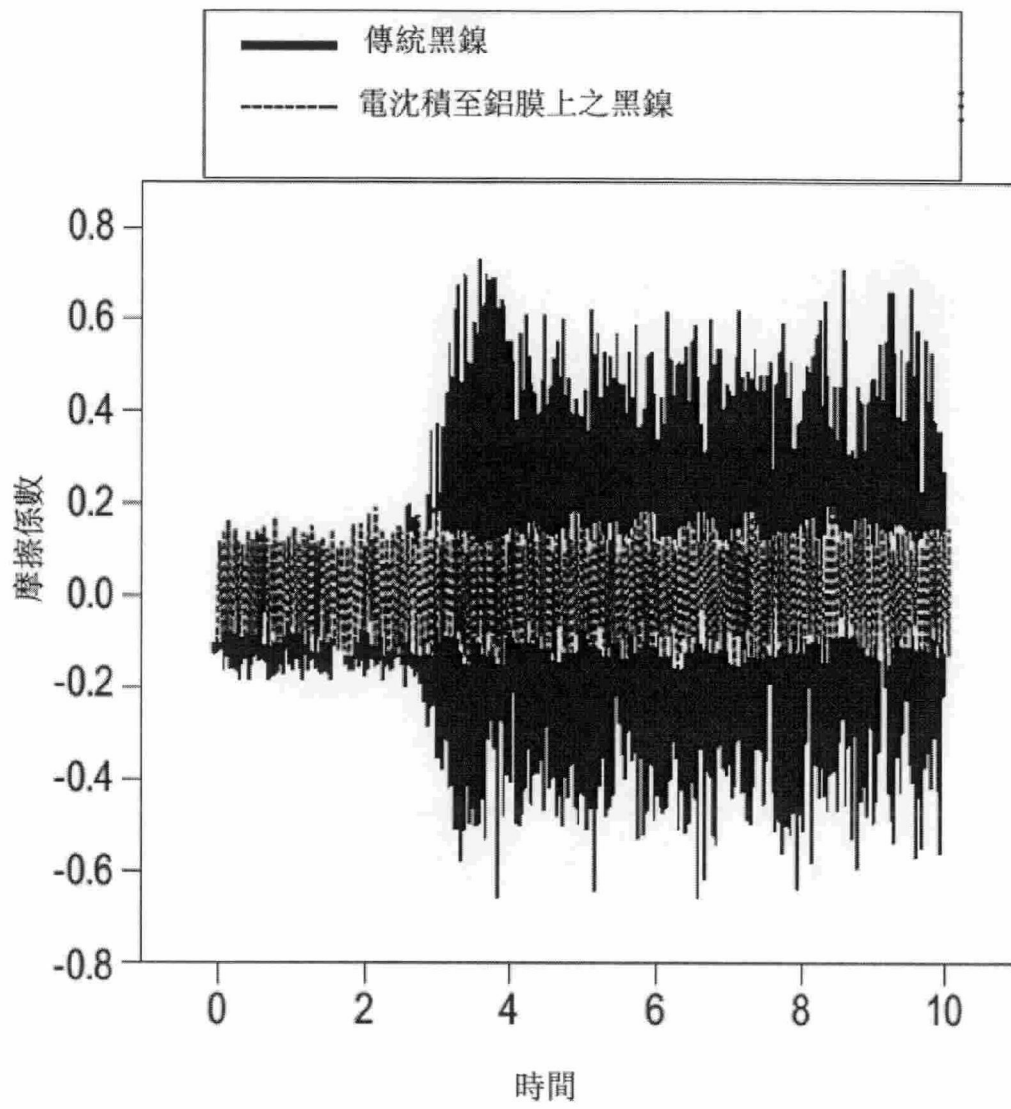


圖 14

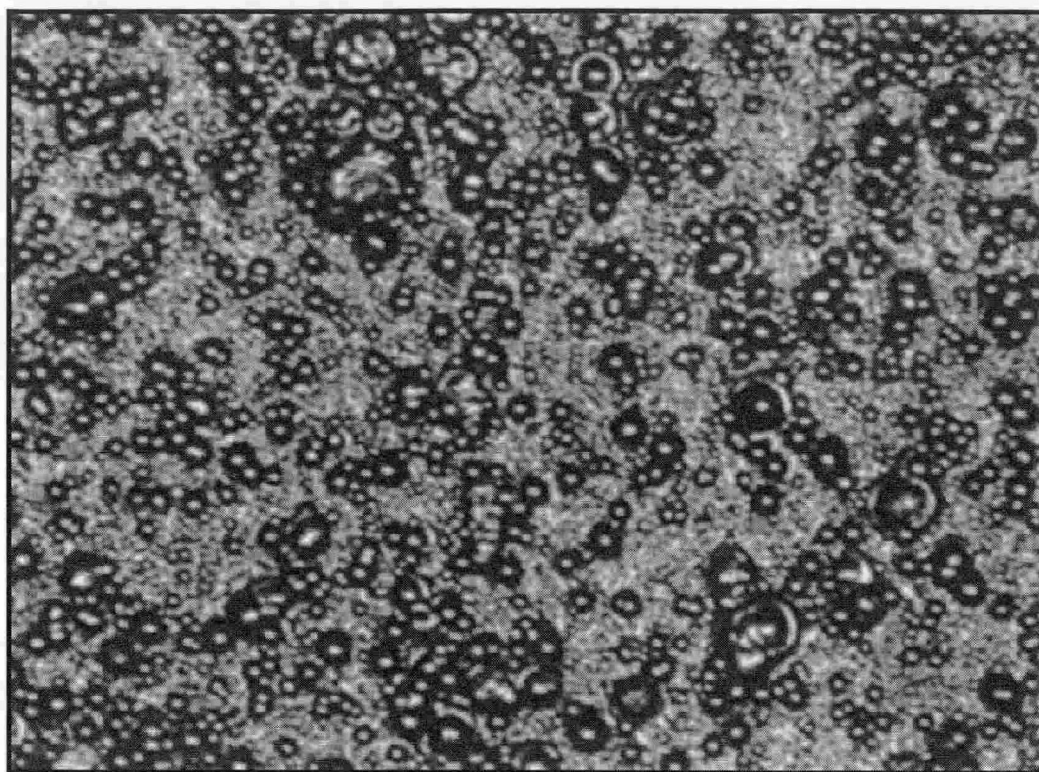


圖 15

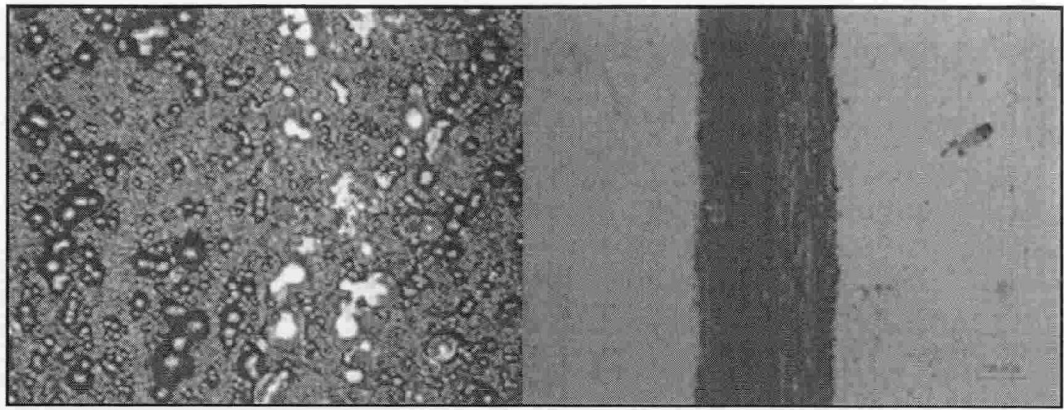


圖 16

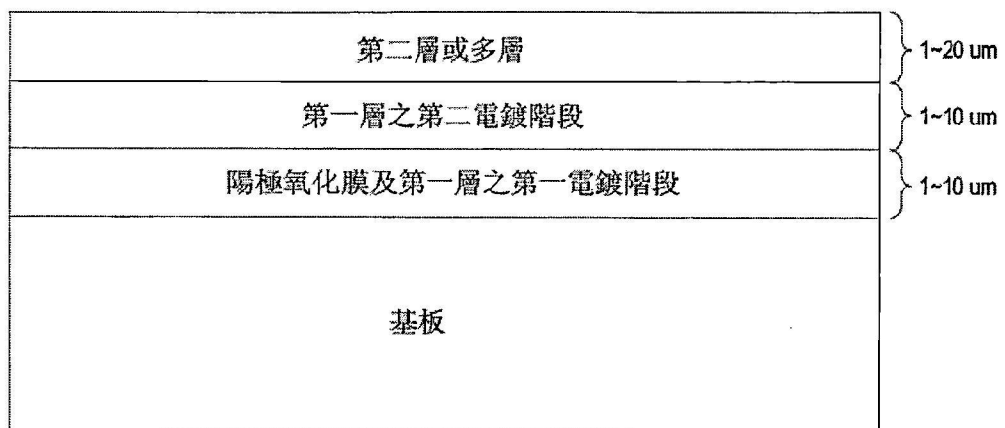


圖 17

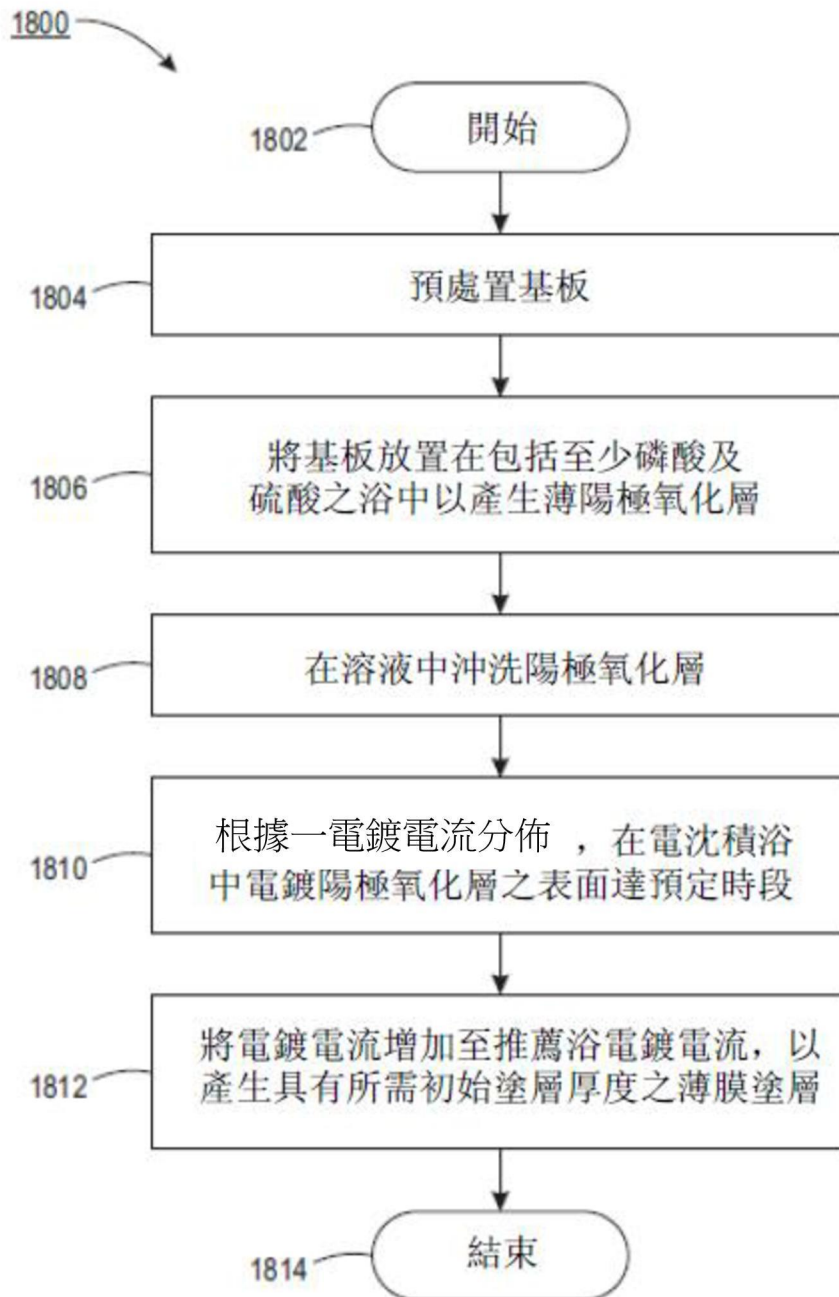


圖 18