

東海大學應用物理學系
碩士論文

NiFe 電鍍膜結構及磁性之研究

Structures and Magnetic Properties of Electroplated NiFe
Films

指導教授：王昌仁 博士

張晃暉 博士

研究生：孔令丞

中華民國一〇七年七月

東海大學應用物理學系
碩士論文

論文題目

(中文) NiFe 電鍍膜結構及磁性之研究

(英文) Structures and Magnetic Properties of Electroplated
NiFe Films

指導教授：王昌仁 博士

張晃暉 博士

研究生：孔令丞

中華民國一〇七年七月十三日

東海大學碩士班研究生
論文指導教授推薦書

應用物理學系 碩士班 孔令丞 君所提之論文

論文題目：

(中文) NiFe 電鍍膜結構及磁性之研究

(英文) Structures and Magnetic Properties of
Electroplated NiFe Films

係由本人指導撰述，同意提付審查。

指導教授 王昌仁 (簽章)

共同指導教授 張昇堯 (簽章)

107 年 7 月 13 日

東海大學碩士班研究生
論文口試委員審定書

應用物理學系 碩士班 孔令丞 君所提之論文

(中文) NiFe 電鍍膜結構及磁性之研究

(英文) Structures and Magnetic Properties of
Electroplated NiFe Films

論文口試委員會

召集人

申述陽 (簽章)

委員

王昌

袁輔德

張昱暘

中華民國 107 年 7 月 13 日

誌謝

自從大學作為專題生開始加入了實驗室，想一想也過去了四、五年了，從懵懵懂懂的實驗室菜鳥，成為碩士生，到現在求學生涯到了一個段落的時日，實在是受到了太多人的幫助以及支持才能走到這一天。感謝晃暉老師在我成為專題生時就不吝於對我的指導，不論是生活上或是課業上都給了我極大的幫助，以及昌仁老師時常對於實驗上以及安全上的提醒。也謝謝父母、家人跟女友小懿一路上的支持與陪伴，讓我能走過許多的困難。

在實驗室這個大家庭裡也有許多人需要感謝，在我剛踏入實驗室的那一天起學長姐以及學弟妹們對我的照顧及幫助就不曾停過。煒杰、宥峻、柏毅、廖桑、建群、杜哥、旻宗，謝謝學長們在我對實驗室還不熟悉的時候就帶著我認識這個大家庭還有實驗室的種種。也謝謝小炳學長回來教我們使用儀器。還有丕晟、凱騰、創瀚、修宏、梅鳳，教導我操作實驗室的儀器，以及當實驗上碰到困難的時候提供了許多意見及幫助。小羅、智堯、炎哲，我們這些同屆的在碩士班中也克服了許多新的挑戰，希望在人生當中的挑戰也都能一一克服。阿哲、熊哥、昱文、韋安、士嘉，謝謝你們在我實驗室生涯中無數個聊天、吃飯、討論、學習的日子充實了我的生活。振琳、思妤、家逢、翊臻、

柔辰、佳倩、育呈、柏亨、品方、佳容、信綸，希望在你們還是專題生的時候有盡到學長的本分幫助到你們，祝福你們在碩士的求學過程順利。文鉉大哥、庭楷、郁翔、朋佑、明育、德翰、桢寧、孟霖、德育、健洲、熾竹、佑亘、惟萱，感謝你們在我專題以及碩士的日子裡對我的包容及幫助。也特別謝謝庭楷、朋佑、桢寧在百忙之中常常幫助我處理許多事情。德翰，祝你早日畢業啊！郁翔、庭楷，也祝福你們在未來博士班的日子過得順利。振瑜、若涵、柏璋、天霖、易昇、昱智、柏槐，雖然跟你們比較不熟悉，但是祝福你們在未來的日子裡可以達到自己的目標，成為自己想要成為的人。阿銘，恭喜畢業！在未來的工作上祝你順利的上手。還有我的好朋友翊宏，祝你未來在博班的日子能夠順利，好讓我們在約吃消夜的時間可以早一點。

大學社團裡的朋友們書凡、竣隆、輪胎、Tiffany、智加以及曾經和現在樂團裡的大家，謝謝你們給我的大學及碩士生涯有個美好的回憶。還有大學時期的好友們勝民、刷子、青志、鎮榮、江、宛評、Peggy、明憲以及其他朋友們，在未來的日子裡希望還能繼續的聯繫，不要斷了聯絡。在愛盛科技的賴總、袁博以及各位前輩、同事們，謝謝你們的提攜以及信任，在未來的日子裡也請多多指教。

尚有許多學長姐、學弟妹以及朋友們礙於篇幅沒有提及，謝謝你們在從大學到碩士的這六年當中，給予我許多陪伴、鼓勵，還有各種

的鬼話連篇，能夠在人生的歷程中找到這麼多朋友著實不易，我深感萬幸，在求學生涯告一個段落的現在，滿懷感激地與你們一同畫下人生樂章中的其中一個休止符。



中文摘要

關鍵字：NiFe、鎳鐵合金、電鍍、磁性

由於 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 坡莫合金(permalloy)具有高的磁導率(μ)、小的矯頑磁力(H_c)、良好的異向性磁阻(AMR)特性，可被應用於磁場感測器元件、磁紀錄元件及磁通導體等領域而備受矚目。因電化學法有設備簡單及成本低等優點，而近年來受到商業上關注。因此本文以電化學法製備 NiFe 膜，並且透過調整添加劑及製程參數(鍍製時間及電流密度)，研究其對 NiFe 膜成分、結構、表面形貌與磁性之影響。實驗結果顯示適量添加糖精，可以降低 NiFe 膜之表面粗糙度，其由添加 1 g/L 時的 15 nm 降低至添加 4 g/L 的 5 nm，並在添加至 5 g/L 時上升至 22 nm。添加 1-2 g/L 時因其粗糙度下降，其矯頑磁力(H_c)自 4.1 Oe 下降至 3.8 Oe，而添加量為 3 g/L 開始，曲線出現雙肩曲線(two-shoulder loop)，這是因為當糖精含量在 3 g/L 以上時，NiFe 開始有兩相共存的情形，因此雖然擁有較低之粗糙度，但卻無比 3.8 Oe 更小之 H_c 。雙極距離效應之研究結果發現，增加極距可抑制 B.C.C.相之產生，進而獲得 NiFe 單相 F.C.C.結構，並呈現高度的(111)方位並在極距為 12 cm 時，其 H_c 達到最小為 3.8 Oe。變化不同電流密度之實驗結果顯示，NiFe 膜在高於 0.25 A/dm^2 鍍製下皆呈現高度 F.C.C.結構之(111)優選

方位。在電流密度達到 1 A/dm^2 時發生了劈裂的現象，從 XRD 圖可見 NiFe(111)繞射峰往低角度偏移的現象，這可能是拉伸應力的累積所造成的。其矯頑磁力從電流密度為 0.5 A/dm^2 時的 3.78 Oe ，上升至電流密度為 1 A/dm^2 時的 8.75 Oe 。NiFe 膜生長在哈氏片與 Cu 薄膜厚度為 50 、 100 nm 上時，擁有(200)方位取向之繞射峰，在 Cu 薄膜厚度上升至 $200 \sim 300 \text{ nm}$ 時，則具有高度的(111)優選方位。當底層 Cu 膜厚度上升時， H_c 從底層厚度為 50 nm 時的 10.4 Oe 下降至底層厚度為 200 nm 時之 H_c (3.78 Oe)。在本研究中也發現，溶液配方在未加 Ni_2CO_3 時，不同膜厚之 NiFe 膜皆屬於面心立方(F.C.C.) 結構，隨著厚度的提升，其 Ni 之含量也會隨之提升(60 - 80%)，並在 $1.2 \mu\text{m}$ 後 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 膜之成分趨於穩定。且隨著 NiFe 膜之厚度的提高， H_c 由 $1.2 \mu\text{m}$ 之 3.85 Oe 持續下降至 $8 \mu\text{m}$ 之 0.23 Oe 。但因表面粗糙度提升之故，厚度 8 - $24 \mu\text{m}$ 時其 H_c 由 0.23 Oe 微幅升至 1.1 Oe 。AMR 測量結果揭示 AMR Ratio 由厚度 $2 \mu\text{m}$ 之 0.6% 上升至 $8 \mu\text{m}$ 之 1.1% ，可能與粗糙度逐漸下降有關。但在 NiFe 厚度提升至 $24 \mu\text{m}$ 時，AMR Ratio 下降至 0.9% ，這可能與粗糙的表面有關。

英文摘要

Abstract

Keywords: NiFe, NiFe alloy, Electroplate, Magnetic properties

Permalloy, Ni₈₀Fe₂₀, with high permeability, small coercivity (H_c), large anisotropic magnetoresistance (AMR) has received much attention due to the applications in the field sensor, magnetic storage devices, and spintronic devices. The electrochemical technology having the advantages of simple equipment and low price has attracted become the focus commercial attention in recent years. Accordingly, NiFe films were prepared by electroplating method in this study, effect of the plating time, additives and current density on the composition, structure, surface morphology, and magnetic properties are studied. The experimental results show that the proper saccharin addition could reduce the surface roughness of NiFe films from 15 nm for 1 g/L to 5 nm for 4 g/L, and therefore, the decrease of the coercivity from 4.1 Oe to 3.8 Oe. Besides, the change of distance (d) between electrodes also could modify the phase constitution, and increasing d to 12 cm could suppress the formation of BCC phase and therefore reduce the coercivity. Furthermore, effect of current density (J) is also studied. For $J = 0.25-0.50 \text{ A/dm}^2$, the films exhibit FCC phase with high (111) texture and low coercivity of 3.8 Oe, but increasing J to 1.00 A/dm^2 increases coercivity to 8.8 Oe, passably related to the accumulation of tensile stress, found by XRD. Finally, NiFe thickness (t) on the structure and magnetic properties are also investigated. As the thickness increases, the Ni content in the films increases from 60% to 80 %, and the composition of the Ni₈₀Fe₂₀ film becomes stable for thickness larger than $1.2 \mu\text{m}$. With increasing the thickness of NiFe film, H_c is decreased from 3.8 Oe for $t = 1.2 \mu\text{m}$ to 0.2 Oe for $t = 8 \mu\text{m}$. However, due to surface roughening, H_c is increased to 1.1 Oe for $t = 8-24 \mu\text{m}$. AMR Ratio increased from 0.6 % for $t = 2 \mu\text{m}$ to 1.1 % for $t = 8 \mu\text{m}$. However, when the thickness of NiFe is increased to $24 \mu\text{m}$, the AMR Ratio drops to 0.9 %. AMR ratio may be related to surface morphology.

目錄

誌謝.....	i
中文摘要.....	iv
英文摘要.....	vi
目錄.....	vii
表目錄.....	xii
圖目錄.....	xiii
第一章 緒論.....	1
1.1 前言	1
1.2 文獻回顧	3
1.2.1 NiFe 材料的應用	3
1.2.2 用於 NiFe 膜的電鍍液.....	10
1.2.3 添加劑	12
1.2.4 電鍍法	15
1.3 研究動機與目的	18
第二章 文獻探討	23
2.1 磁性[14, 15].....	23
2.2 異向性磁阻(Anisotropic Magnetoresistance, AMR).....	26
2.3 真空中薄膜沉積原理	28

2.4	射頻濺鍍法原理	30
2.5	NiFe 電鍍原理	33
第三章 研究方法		35
3.1	實驗流程	35
3.2	實驗製備及參數	36
3.2.1	實驗材料	36
3.2.2	基板清洗流程	37
3.2.3	濺鍍法製程(Sputtering)	38
3.2.4	電鍍製程(Electroplating).....	40
3.3	特性與結構之分析儀器	42
3.3.1	晶體結構之分析	42
3.3.2	掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM) 43	
3.3.3	能量散佈儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)...	47
3.3.4	原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM).....	47
3.3.5	磁特性之量測	49
3.3.6	磁電阻量測儀	50
第四章 研究結果		51
4.1	不同糖精之添加量對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁 特性之影響.....	52

4.1.1. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之微結構分析	53
4.1.2. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之表面形貌分析	54
4.1.3. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之磁特性分析	56
4.1.4. 小結	59
4.2 改變雙極距(8-12 cm)效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響	60
4.2.1. 雙電極距離對 NiFe 膜之微結構分析	61
4.2.2. 雙電極距離對 NiFe 膜之表面形貌分析	62
4.2.3. 雙電極距離對 NiFe 膜之磁特性分析	64
4.2.4. 小結	66
4.3 改變電流密度(0.25-1 A/dm ² , ASD) 效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響	67
4.3.1. 電流密度對 NiFe 膜之微結構分析	68
4.3.2. 電流密度對 NiFe 膜之表面形貌分析	69
4.3.3. 電流密度對 NiFe 膜之磁特性分析	71
4.3.4. 小結	73

4.4 不同 Cu 底層厚度效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響	74
4.4.1. 底層厚度對 NiFe 膜之磁特性分析	75
4.4.2. 底層厚度對 NiFe 膜之表面形貌分析	77
4.4.3. 底層厚度對 NiFe 膜之磁特性分析	79
4.4.4. 小結	81
4.5 變化 NiFe 電鍍層厚度之組成、結構、微結構、表面形貌及磁性之研究	82
4.5.1. 不同厚度的 NiFe 膜之微結構分析	83
4.5.2. 不同厚度的 NiFe 膜之表面形貌分析	84
4.5.3. 不同厚度的 NiFe 膜之成分及磁特性分析	87
4.5.4. 不同厚度的 NiFe 膜之磁阻特性分析	91
4.5.5. 小結	92
第五章 討論	94
1. 不同糖精之添加量對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響	94
2. 改變雙極距(8-12 cm)效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響	95
3. 改變電流密度(0.25-1 A/dm ² , ASD) 效應對 NiFe 電鍍膜之	

結構、表面形貌以及磁特性之影響	95
4. 不同 Cu 底層厚度效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌 以及磁特性之影響	96
5. 變化 NiFe 電鍍層厚度之組成、結構、微結構、表面形貌 及磁性之研究	97
參考文獻.....	99

表目錄

表 1-1 硫酸鹽浴與氯化物浴對內應力及晶粒大小之影響.....	10
表 1-2 不同鐵磁性材料之特性[1].....	21
表 1-3 室溫下塊材 NiFe 之相關參數.....	22
表 3-1 實驗之相關材料.....	36
表 3-2 底層之製程參數.....	39
表 3-3 本實驗之鍍液成分及比例.....	41
表 4-1 改變鍍液糖精含量之相關參數.....	52
表 4-2 改變雙電極距之相關參數.....	60
表 4-3 改變電流密度之相關參數.....	67
表 4-4 改變陰陽雙極距之相關參數.....	74
表 4-5 電鍍 NiFe 成長情形之相關參數.....	82
表 6 與其他團隊之結果比較.....	98

圖目錄

圖 1-1 已開發之系統框架圖	3
圖 1-2 使用柔性基板的 AMR 感測器之製程.....	4
圖 1-3 截面模擬柔性 AMR 感測器製成時元件之受力情形.....	4
圖 1-4 由柔性基材製作而成之 AMR 感測器.....	5
圖 1-5 柔性 AMR 感測器之 AMR 值隨磁場變化之曲線.....	5
圖 1-6 由柔性基板製作而成的讀取頭	6
圖 1-7 柔性與剛性矽基板製作而成的讀取頭之 AMR 值隨磁場變化 曲線之比較.....	6
圖 1-8 AMR 感測器製備於 PET 基材上之膜層結構.....	7
圖 1-9 PET 基材之柔性 AMR 感測器實體.....	7
圖 1-10 不同基板之 AMR 特性之比較.....	8
圖 1-11 (a)(b)為磁條感測物之磁性及位置，(c)(d)(e)(f)為 AMR 感測 器之感測情形	8
圖 1-12 糖精之化學式[48]	14
圖 1-13 糖精添加對 Ni-Fe 合金內應力的影響[49].....	14

圖 1-14 電鍍的各種模式:(a) DC , (b) PC 和(c) PRC [92]	15
圖 1-15 電流模式對 NiFe 膜內應力的影響[61]	17
圖 1-16 各種磁感測器技術的感測範圍[11]	21
圖 1-17 Fe-Ni 系相圖[13]	22
圖 2-1 磁性體之主要種類[63]	25
圖 2-2 電子在材料中傳遞之示意圖[70]	27
圖 2-3 原子沉積時初始狀態[71]	28
圖 2-4 薄膜沉積過程(a)吸附與擴散成核(b)晶粒成長(c)晶粒聚集(d) 縫道填補(e)薄膜成長[72]	29
圖 2-5 射頻濺鍍系統示意圖[73]	31
圖 2-6 磁控濺鍍示意圖[73]	32
圖 2-7 電子受磁場作用下之運動軌跡圖[74]	32
圖 2-8 電解液中 Ni / Fe 離子比與 Fe 含量的函數[75-78].....	33
圖 3-1 實驗流程圖	35
圖 3-2 基板之清洗步驟及保存	37
圖 3-3 底層之膜層結構示意圖	38

圖 3-4 電鍍槽之幾何形狀示意圖	40
圖 3-5 樣品之膜層結構示意圖	41
圖 3-6 布拉格繞射示意圖[86]	42
圖 3-7 SEM 構造之示意圖[86]	46
圖 3-8 二次訊號之示意圖[87]	46
圖 3-9 震動樣品測磁儀簡圖[90]	49
圖 3-10 (a)電磁鐵(b)四點量測示意圖 [91]	50
圖 4-1 電鍍液中加入不同糖精量所製成 NiFe 膜之 XRD 圖	53
圖 4-2 電鍍液中添加不同糖精量之 AFM 圖	55
圖 4-3 電鍍液中添加不同糖精量與表面粗糙度之關係圖	55
圖 4-4 電鍍液中不同糖精添加量之 NiFe 磁滯曲線圖	57
圖 4-5 電鍍液中不同糖精添加量與 NiFe 矯頑磁力之關係圖	58
圖 4-6 變化不同雙極距之 XRD 圖	61
圖 4-7 變化不同雙極距之 AFM 圖	62
圖 4-8 變化不同雙極距與表面粗糙度之關係圖	63

圖 4-9 變化不同雙極距之 SEM 圖	63
圖 4-10 變化不同雙極距之磁滯曲線圖	65
圖 4-11 變化不同雙極距與 NiFe 矯頑磁力之關係圖	66
圖 4-12 變化不同電流密度之 XRD 圖	68
圖 4-13 變化電流密度之 AFM 圖	69
圖 4-14 變化電流密度與粗糙度之關係圖	70
圖 4-15 變化電流密度之 SEM 圖	70
圖 4-16 變化電流密度之磁滯曲線圖	72
圖 4-17 變化不同電流密度與 NiFe 矯頑磁力之關係圖	72
圖 4-18 底層電極之 XRD 圖	75
圖 4-19 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 XRD 圖	76
圖 4-20 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 AFM 圖	77
圖 4-21 改變不同底層厚度與粗糙度之關係圖	78
圖 4-22 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 SEM 圖	78
圖 4-23 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之磁滯曲線圖	80

圖 4-24 改變不同底層厚度與 NiFe 矯頑磁力之關係圖.....	81
圖 4-25 不同厚度 NiFe 膜之 XRD 圖.....	83
圖 4-26 不同厚度 NiFe 膜之 AFM 圖.....	85
圖 4-27 不同厚度 NiFe 膜之 SEM 圖.....	86
圖 4-28 NiFe 膜厚度與粗糙度之關係圖.....	86
圖 4-29 不同厚度 NiFe 膜之成分分析圖.....	88
圖 4-30 不同厚度 NiFe 膜之磁滯曲線圖.....	89
圖 4-31 不同厚度 NiFe 膜之矯頑磁力趨勢圖.....	90
圖 4-32 Ni 含量對矯頑磁力之影響.....	90
圖 4-33 不同厚度 NiFe 膜之 AMR 曲線.....	91

第一章 緒論

1.1 前言

磁性材料的應用早在數千年前就開始影響著世界，最初從指南車的應用、航海時代不可缺少的羅盤之發明，一直到現代紀錄媒體之儲存和讀取，以及各種微機電系統的應用，磁性材料時常佔據著舉足輕重的地位。

早期磁性膜之研究大多數是在硬碟的儲存以及讀取上，如利用磁性影響電阻變化之磁阻讀取頭，或是儲存硬碟之材料等等。而在現代科技發展下，手持裝置、自動駕駛技術、穿戴式裝置以及各種定位裝置等等，也與磁性材料脫不了關係[1]。其中，定位裝置對於我們生活的影響更是異常的巨大，像是自智慧型手機的發明之後，每個人都會用到的 GPS 定位系統，到近幾年興起的虛擬實境，都有磁場感測器的應用。當中電子羅盤對於地球磁場的感測之精準度更是近年來許多開發商的重點。許多磁性感測器的設計、製造商，近年來提出了以異向性磁阻(Anisotropic magnetoresistance, AMR)材料 NiFe 為基底製成之微型感測器[2-4]，就可以應用在許多生活中的定位及電子羅盤上。而在學術界中，如 Zhiguang Wang[5]等團隊也發表了製作磁感測器之技術[6-10]，並使其可以利用此感測器辨識方位周遭、物體之位置等

等，這也再度證明在現代的科技中，磁性材料可應用之廣泛性。

在第四次工業革命(工業 4.0)之核心:物聯網(Internet of Thing, IoT)的驅使下，各種感測器的網路數位化已成必然。像是在電路當中常常出現的電感之微型化、GPS 導航系統中會使用到的地磁感測器、虛擬實境中的穿戴式裝置之感測系統，或是在無人駕駛技術裡所使用到的各式感測器，上述種種都是未來之微機電系統需要整合的目標，而 Fe、Co、Ni 及其合金在各種感測器中為常用的材料之一。

目前的微機電系統(MEMS)中對於磁性材料元件的製程多以高真空系統為主，例如濺鍍系統(Sputtering system)、物理氣相沉積(PVD)、電漿熔射(PS)等。而近來的研究發現，如化學沉積法、電化學沉積法也可以獲得具有良好結晶性、高品質的樣品。並且經由控制沉積電位、pH 值、添加劑和溫度，可以成為製備出不同型態的材料之方法之一。另外，設備簡單以及價格低廉等優點，也成為其近年來受到商業上關注的重點之一。

1.2 文獻回顧

1.2.1 NiFe 材料的應用

□ AMR 之應用

J.vcelak 團隊[10]曾在 2005 年時曾介紹過 AMR 感測器以開發之相關應用之一，即電子羅盤，並且提出其相關的校正方法。在此應用當中 AMR 磁感測器可以利用 X、Y、Z 三軸的磁性元件，透過類比以及數位的訊號處理(如圖 1-1)，來感測周遭的地球磁場，並且可以以此方式確實地感受到磁場之變化。

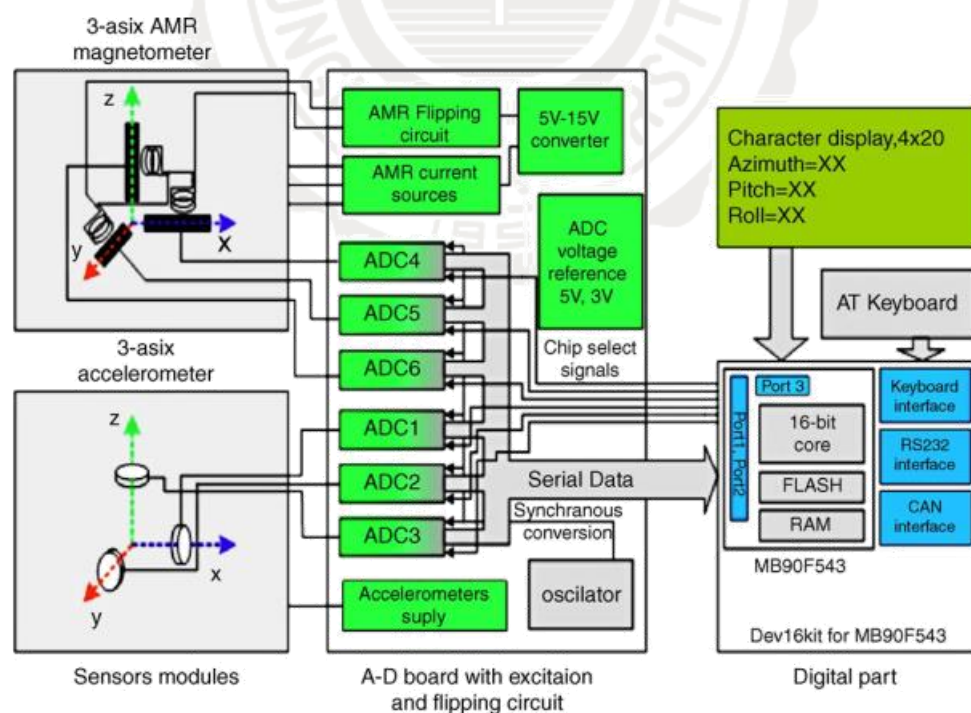


圖 1-1 已開發之系統框架圖

□ AMR 在柔性基板上的應用

Lisa Jogschies 團隊[4]在 2015 提出 AMR 製成在柔性基板的相關應用。其製程表示，在某些柔性之 AMR 感測器製程時會先塗佈一層柔性基材(通常為塑膠)如圖 1-2(a)，之後在其上層鍍製 NiFe 薄膜柵，而後在塗上一層基材，並如圖 1-2(c)壓製而成。但是這樣的製程，可能造成其內部受力不均的缺點，如圖 1-3 之模擬圖。

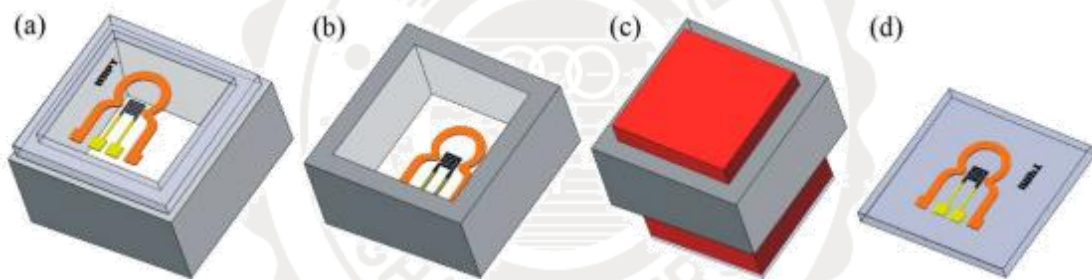


圖 1-2 使用柔性基板的 AMR 感測器之製程

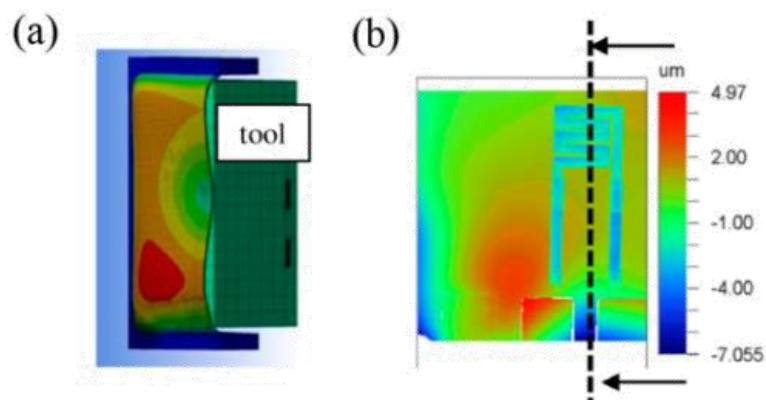


圖 1-3 截面模擬柔性 AMR 感測器製成時元件之受力情形

柔性 AMR 感測器製作完成後如圖 1-4 所示，而其特性如圖 1-5 所示，其 AMR 值最高可以到將近 1.8%，確認其具有應用之功能。另外，理論上 AMR 隨磁場變化之曲線應該彼此重合，但圖 1-5 卻並非呈現此特性，其原因可能是由於上述製程時內部所受之壓力不平均，進而導致元件各部份所受張力不同之故

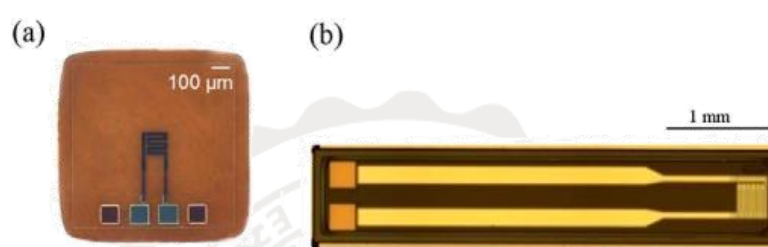


圖 1-4 由柔性基材製作而成之 AMR 感測器

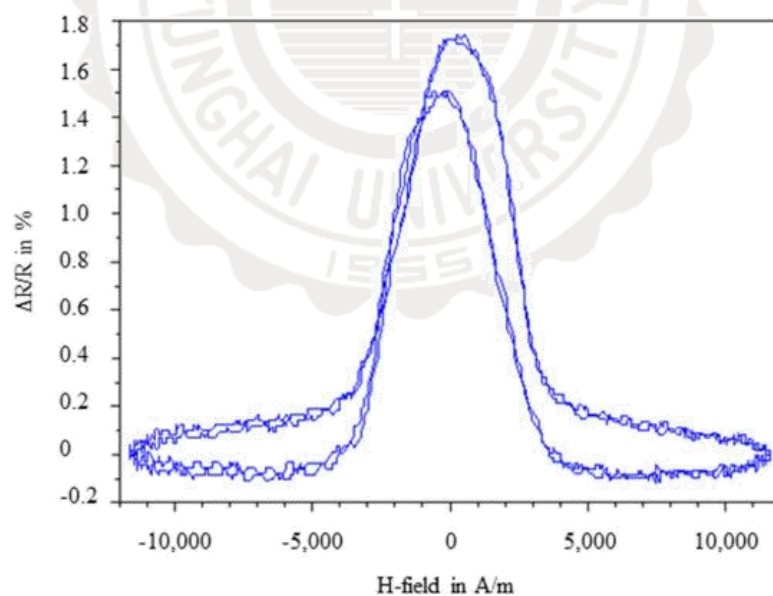


圖 1-5 柔性 AMR 感測器之 AMR 值隨磁場變化之曲線

圖 1-6 為使用柔性基板製作而成的讀取頭，其特性由圖 1-7 顯

示，並與矽基板製作而成之讀取頭做比較，可以看出利用柔性基板讀取時會有兩個峰出現，而這會造成訊號的判讀錯誤，因此這部分還需要優化。

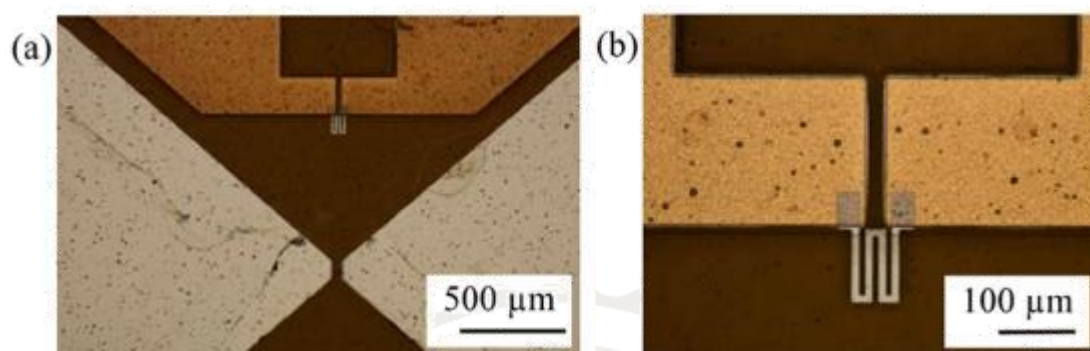


圖 1-6 由柔性基板製作而成的讀取頭

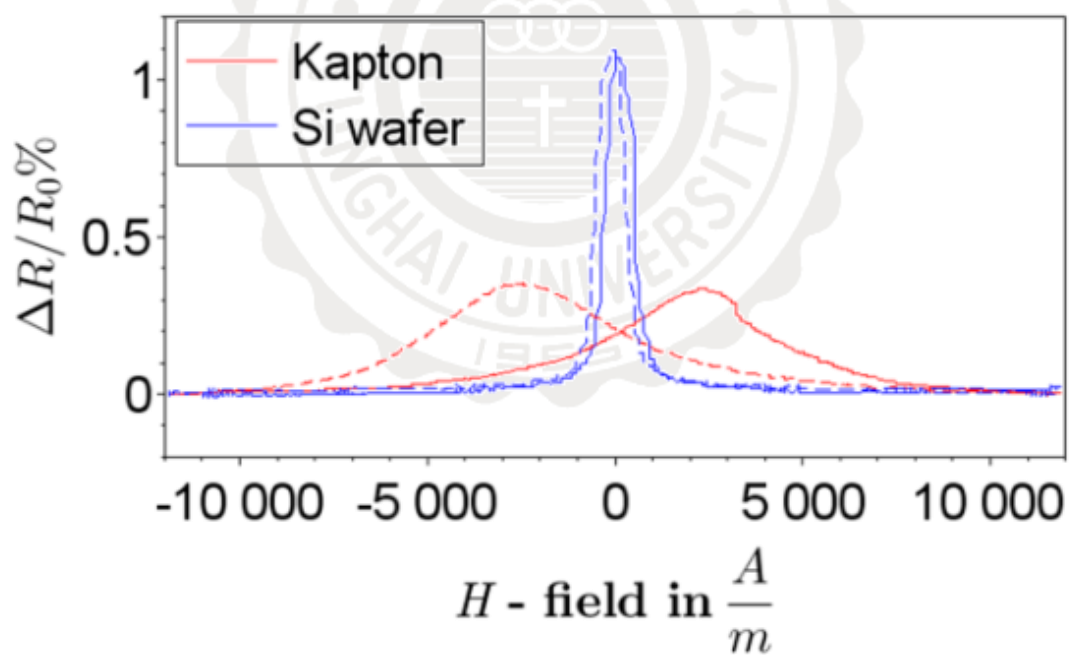


圖 1-7 柔性與剛性矽基板製作而成的讀取頭之 AMR 值隨磁場變化曲線之比較

而 Zhiguang Wang 團隊[5]也在隔年提出柔性基版的相關應用，其製程之膜層結構如圖 1-8。

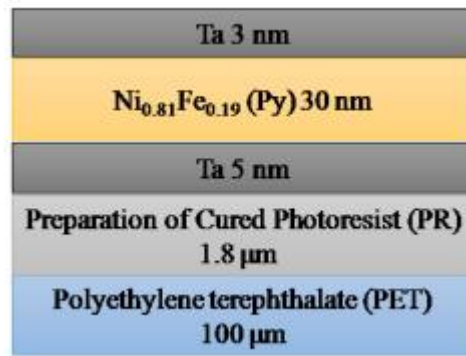


圖 1-8 AMR 感測器製備於 PET 基材上之膜層結構

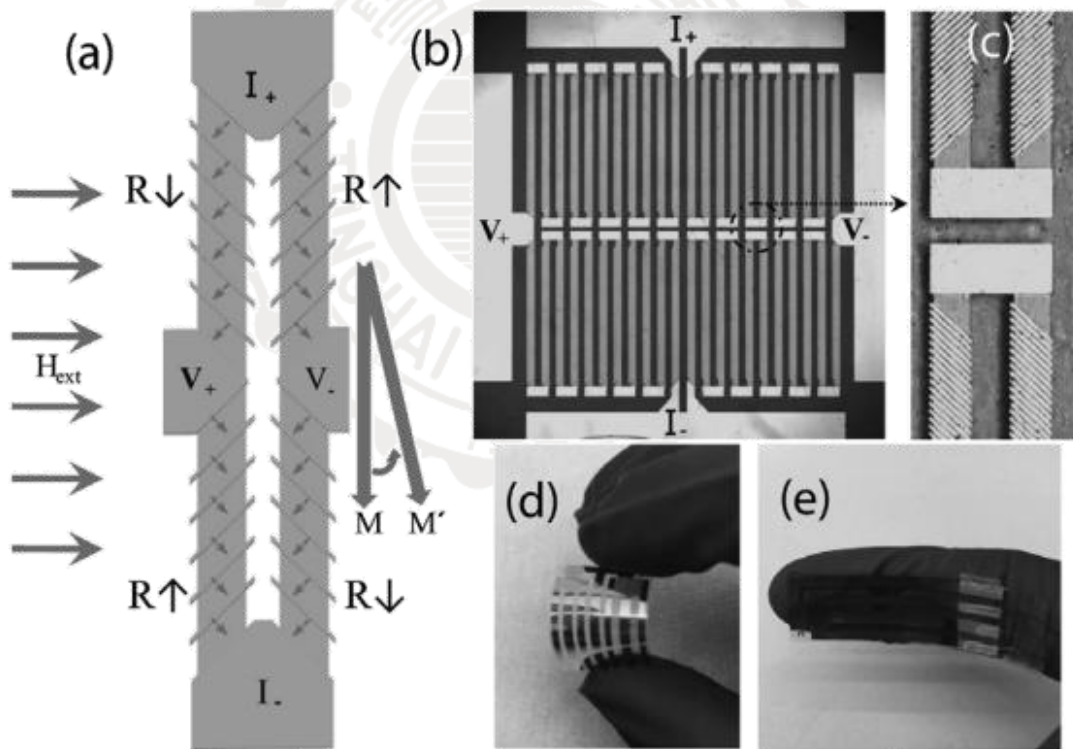


圖 1-9 PET 基材之柔性 AMR 感測器實體

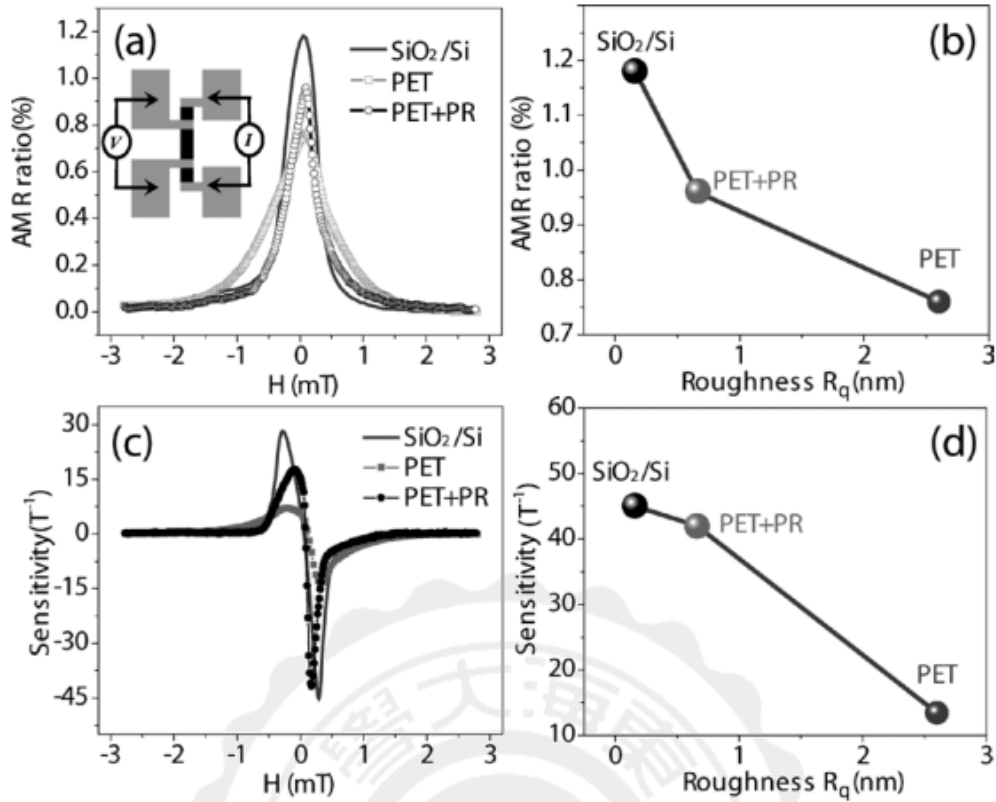


圖 1-10 不同基板之 AMR 特性之比較

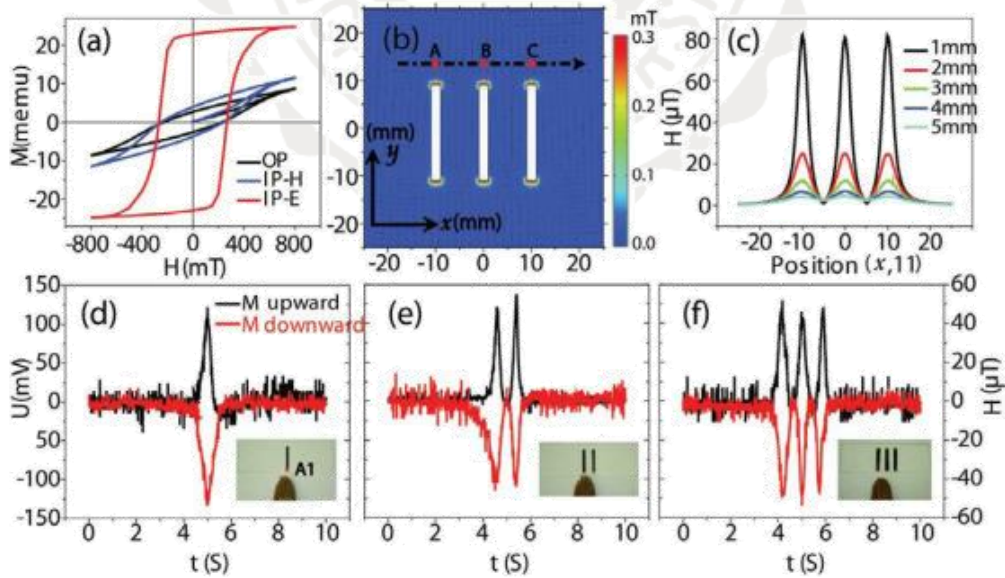


圖 1-11 (a)(b)為磁條感測物之磁性及位置，(c)(d)(e)(f)為 AMR

感測器之感測情形

圖 1-9 為 PET 基材之柔性 AMR 感測器實體。由圖 1-10 可知相較於未加入緩衝層之 AMR 值，加入了緩衝層之膜層結構其 AMR 值有所提高，這是因為在未加入緩衝層時，因介面粗糙，所以造成磁性層之磁疇釘扎，導致 AMR 值略低，而加入緩衝層後使其介面變得較為平坦，其 AMR 值才略為提升，不過相對於使用矽基板之 AMR 值還是有些微差距。值得一提的是加入緩衝層後其感測靈敏度可以提升到與利用矽基板製作而成之 AMR 感測器相近的程度。由圖 1-11 之實測結果也可以看出，此種穿戴式之柔性 AMR 感測器確實可以應用在磁性物體的感測上。



1.2.2 用於 NiFe 膜的電鍍液

□ 硫酸鹽和氯化物浴[14-22]

由於電解液中加入氯化鎳，使得溶液中存在 Cl^- ，導致陽極的 Ni 溶解，增加溶液的電導率。而電解液中存在氯化物會導致薄膜的內應力增加。而硫酸鹽浴與氯化物浴對於內應力及晶粒大小的影響如表 1-1 所示。

表 1-1 硫酸鹽浴與氯化物浴對內應力及晶粒大小之影響

	Sulfate baths	Chloride bath
Grains size	Large	Small
Internal stress	Small	Large

□ 氟硼酸浴[23-24]

氟硼酸浴具有高沉積速率的優點，但其同時具有成本較高以及具有腐蝕性的缺點。

□ 氨基磺酸鹽浴[25-26]

氨基磺酸鹽浴具有拋光力高、沉積速率高、薄膜內應力低等優點。但在水解過程中會有偶氮二磺酸鹽形成的缺陷，此外，諸如過硫酸鹽、硫酸鹽和亞硫酸鹽的雜質皆有可能在此浴中產生。

□ 非水浴[27-29]

電過程中 H^+ 離子的還原造成氫的形成，是使用水浴時最重要的缺點。因此，利用氫鍵活性比水的鍵結更強的溶劑，如乙二醇溶液用於 NiFe 電鍍上。與水相比，乙二醇具有較低的附著力、更好的潤濕性、適當的表面電荷、更高的黏度和密度。抑或使用 N-二甲基甲酰胺 (DMF)，其是具有最少或不具有活性氫的另一種溶劑，一般用於 NiFe-Si₃N₄ 之電沉積。

1.2.3 添加劑

□ 硼酸[30-36]

硼酸常用於鐵族金屬之氯化物和硫酸鹽浴的電解液中，而在電沉積過程中，部分電流易被消耗，進而形成氫氣。此反應會降低電流效率並導致陰極表面的 pH 值升高，從而影響金屬離子還原反應。而硼酸除了改善電鍍所需的電流密度範圍外，也改善了墊沉積膜的外觀，並降低了薄膜的脆性，且抑制 pH 值升高，並且可以使電鍍過程的所需電位範圍擴大，而不會產生氫氧化物沉積。

□ 檸檬酸[37-39]

檸檬酸是 Fe^{3+} 、 Ni^{2+} 和 Fe^{2+} 離子的複合劑。其產生的絡合物的穩定性 $\text{Fe}^{3+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Fe}^{2+}$ 。在硫酸鹽浴中檸檬酸會使得 pH 值局部增加，導致金屬氫氧化物的形成。

□ L-抗壞血酸(維他命 C)[38, 40]

在電鍍過程中，L-抗壞血酸可以防止 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 氧化。此外，儘管它防止了 Fe^{2+} 離子的氧化，從而阻礙了這些離子濃度的下降，但抗壞血酸仍然對膜的化學組成比例沒有影響。

□ 乙醇酸[37, 41-42]

乙醇酸與檸檬酸鈉一般用於氯化物浴。根據以往文獻的結果，乙醇酸的存在使 NiFe 合金的還原電位向負值變化。此外，成核速率隨著電鍍浴中酸的存在而增加，且乙醇酸的添加可以降低晶粒尺寸和表面粗糙度。

□ 糖精（苯甲酰硫酰亞胺）[24, 42-47]

糖精之化學結構如

圖 1-12 所示，其可以用作為電鍍溶液中的晶粒細化劑和應力釋放劑，如圖 1-13 所示。最重要的特性之一是在陰極表面形成複合化合物，並減少吸附之 Ni 離子的擴散速率，從而增加成核位點。而應力的消除可歸因於晶粒細化和晶界體積的增加，進而導致釋放內應力產生的能量。關於糖精在電鍍浴中濃度的研究表明，在低濃度 ($<3\text{g}$

/1) 下可能由應力釋放和晶粒細化導致奈米尺寸的晶粒產生，因而形成光亮表面。而將糖精濃度提高到更高的濃度則會導致其產生雙繞射峰之尺寸分佈的粗糙表面。

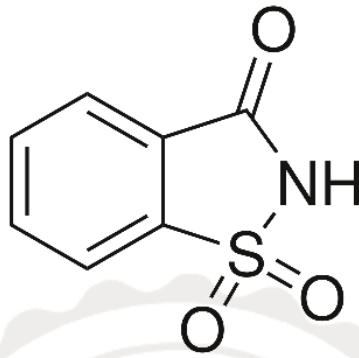


圖 1-12 糖精之化學式[48]

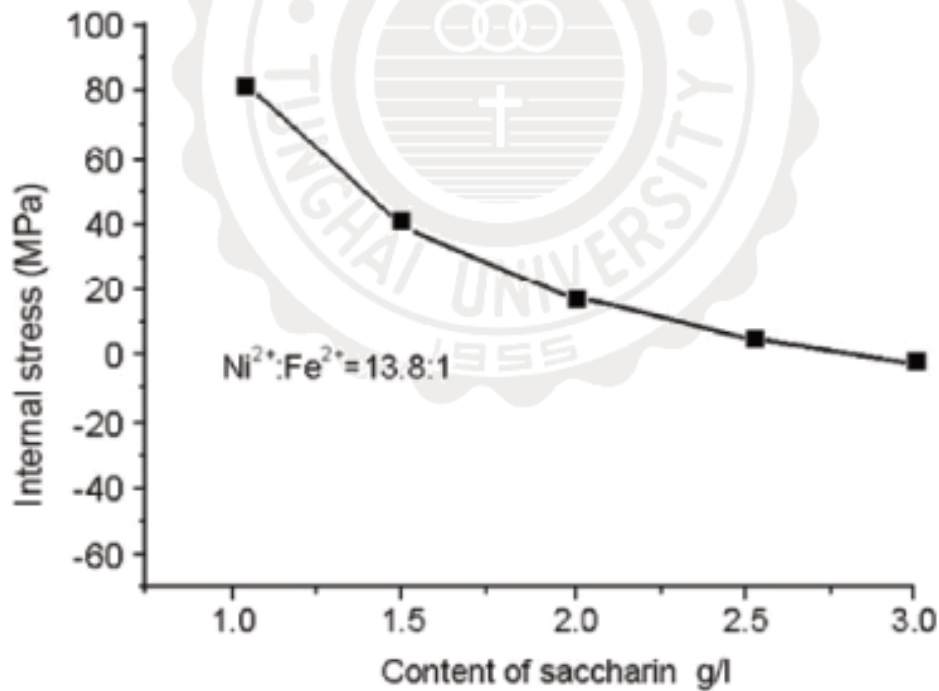


圖 1-13 糖精添加對 Ni-Fe 合金內應力的影響[49]

1.2.4 電鍍法

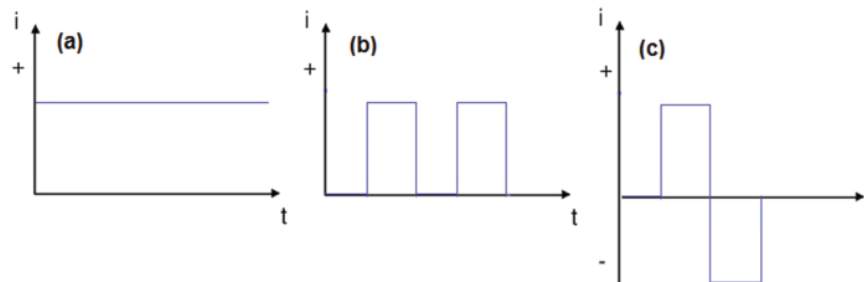


圖 1-14 電鍍的各種模式:(a) DC，(b) PC 和(c) PRC [92]

□ DC 電鍍法

DC 為目前最為常見的電鍍方式。DC 相較於 PC 和 PRC 的主要優點是：(i)簡單的流程且經濟實惠和(ii)足夠的技術知識。

□ PC 電鍍法[50-56]

PC 電鍍法之相關參數計算如下：

$$f = \frac{1}{t_{off} + t_{on}} \text{ ----- (1)}$$

$$d\% = \frac{t_{on}}{t_{off} + t_{on}} \times 100 \text{ ----- (2)}$$

$$I_{avg} = \frac{t_{on}}{t_{off} + t_{on}} \times I_{peak} = d\% \times I_{peak} \text{ ----- (3)}$$

f 為頻率， t_{off} 為電流關閉時間， t_{on} 為電流開啟時間， $d\%$ 為佔空比，

I_{avg} 為平均電流， I_{peak} 為電流開啟時的電流大小。

PC 電鍍法之優點如下:

1. 產生更緊密的結構：

PC 電沉積中的脈衝關閉時間抑制了晶粒生長，並增加了在陰極表面上的成核機率。當一個脈沖完全完成時，下一個脈衝將立即開始，這種情況導致成核速率的增加和生長速率的降低，這導致形成更緊湊的結構。

2. 控制化學成分和微觀結構的能力：

脈衝參數如 I_{peak} ，佔空比和頻率的變化使得 PC 電鍍法擁有控制各種物質的吸附和解吸能力。因此，可以在 PC 電沉積中控制塗層的微觀結構、化學組成和性能。

3. 由於陰極表面上的氧氣和氫氣減少而導致氣孔和裂紋的頻率降低：塗層中氣孔的減少可歸因於兩個因素:

(i) 在電沉積過程中，陰極上釋放的氣體例如氧氣和氫氣有足夠的時間離開陰極表面，因此它們在塗層中陷入的可能性很低。

(ii) 與 DC 電沉積相比，在脈沖開啟時，從水中電解釋放的氣體量非常低。在 PC 電沉積中的脈沖開啟時間內容易形成奈米尺寸的氣泡，但是難以因為氣泡聚集而形成較大的氣泡。然而，在 DC 電沉積過程中這些氣泡較容易聚集，因此較易形成孔隙。

□ PRC 電鍍法[57-61]

PRC 電鍍的極性變化，使陰極表面上發生氧化反應。在這種情況下，陽極電位非常低，而來自陰極的 Fe 的溶解速度高於 Ni 的溶解速率，因此脈衝電沉積法是減少 Fe 異常沉積的有效方法之一。另外，膜表面氫氣的存在和氧化防止了 pH 值的增加，進而導致異常沉積程度的降低。此電流模式對 NiFe 膜內應力的影響如圖 1-15。

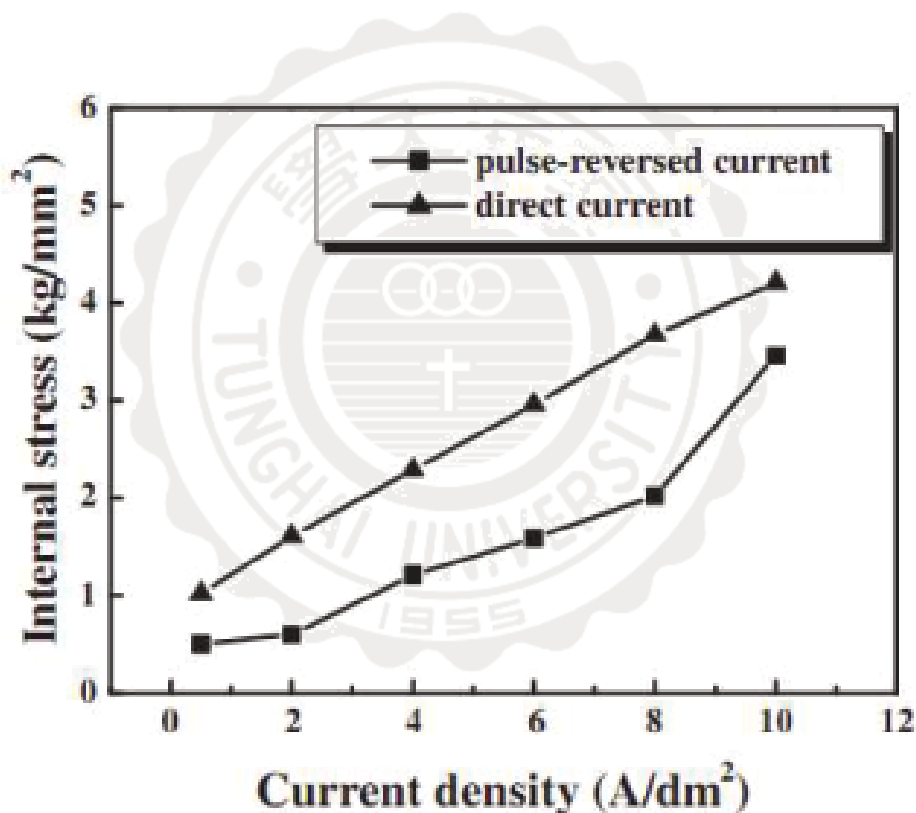


圖 1-15 電流模式對 NiFe 膜內應力的影響[61]

1.3 研究動機與目的

微型磁感測器元件之開發，因為科技的發展而日漸的提上進程。為使感測可以簡易、方便以及大眾化，因此可以使用之磁感測器種類的選擇，也必須具備可以在室溫下運作、可製成為微型元件等優點。如圖 1-16 所示，過去靈敏度較高之磁感測器，像是精準度最高的超導量子干涉儀(SQUID)，由於其運作溫度過低(4 K)，或是通量閘(Flux-Gate)，因靈敏度取決於包覆軟鐵磁芯之線圈截面積大小，而使得在微型電路中佔據太多空間，所以產生無法微型化的問題[11]。

近年來為了解決上述問題，磁阻感測器的應用變得日益重要，例如異向性磁阻(Anisotropic Magnetoresistive, AMR)、巨磁阻(Giant Magnetoresistive, GMR)或是穿隧式磁阻(Tunneling Magnetoresistive, TMR)的各種開發及應用，現在都在如火如荼的進行。在上述磁阻方式的結構當中，鐵磁材料的選擇極為重要。

異向性磁阻(AMR)效應在 1857 年由 William Thomson 率先提出。Thomson 觀察到鐵磁材料的電阻率與其電流方向和磁化方向之間的角度有高度的依賴性，此一特性的發現開啟了 AMR 相關材料的研究及應用。

在微觀上，引起磁異向性的原因大致可分為[4]：

- I. 磁晶異向性：因材料的晶體結構，造成磁性性質具有方向性。
- II. 形狀異向性：由樣品的外部形狀導致磁性性質具方向依賴性。
- III. 磁彈性異向性：因張力使樣品改變其磁性行為。(在如矽基板等剛性基板時可以忽略其影響，但在柔性基板時不可忽略。)
- IV. 交換異向性：反鐵磁和鐵磁材料之間的相互作用的結果。(因 AMR 感測器並不會用到反鐵磁材料，因此此項可忽略。)

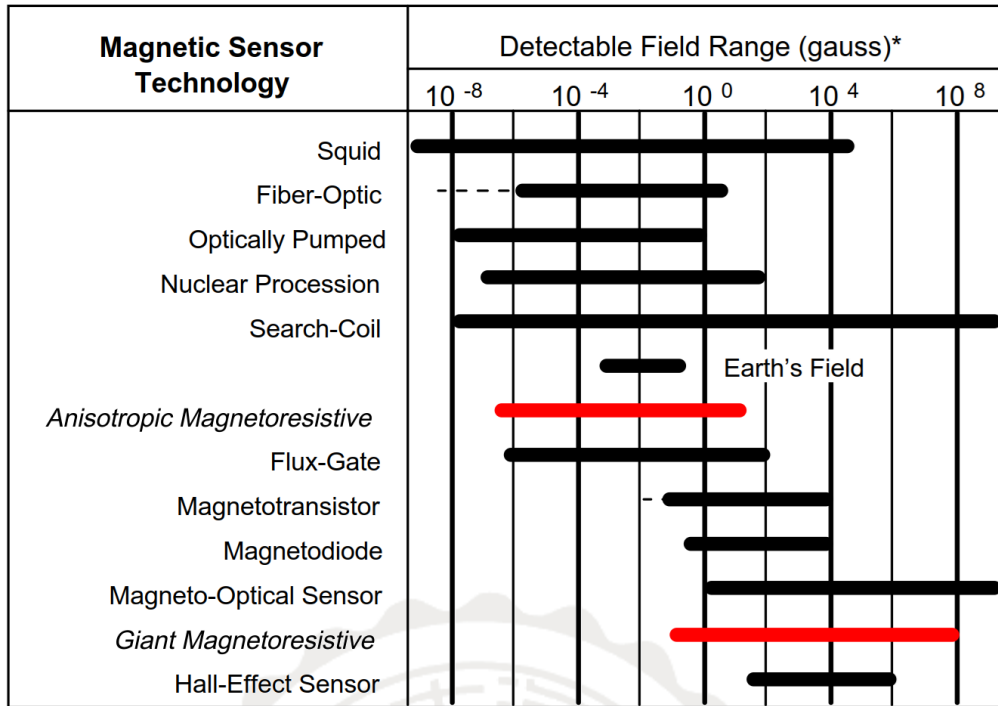
AMR 感測器常被用來作為磁性硬碟中的讀取頭。而最近幾年，由於磁阻 (MR) 感測器可以用在電流感測或位置、速度和角度感測以及地磁感測上。如 Lisa Jogschies 團隊[4]在 2015 提出 AMR 製成在柔性基版的相關製程及應用。而 Zhiguang Wang 團隊[5]也在隔年提出柔性基版的相關應用，藉由將 NiFe 膜以濺鍍法製備在柔性基板上，藉此使用在穿戴式裝置中，而現今市面上也有許多如電子羅盤等等的應用。在 2006 年時 Xiao-Yu Gao 團隊提出了使用電鍍法製備 NiFe 電感之技術[12]，這也使得以電鍍法製作微機電系統受到了新的關注。

上述應用之材料皆是使用 $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ 作為其元件，這是由於相較於 $\text{Ni}_{86}\text{Fe}_{14}$ 、 $\text{Ni}_{70}\text{Co}_{30}$ 等材料其具有幾乎為 0 之磁致伸縮，且具有比 $\text{Ni}_{87}\text{Fe}_8\text{Mo}_5$ 、 $\text{Co}_{65}\text{Fe}_{15}\text{B}_{20}$ 等材料高的磁電阻比值，並且擁有比 $\text{Ni}_{50}\text{Co}_{50}$ 、 $\text{Ni}_{74}\text{Fe}_{10}\text{Co}_{16}$ 等材料低的矯頑磁力(H_c)，以及高耐磨性、抗腐蝕性等等

的良好機械、化學性質，如表 1-2 所示，使其成為候選的材料。並且低成本、高靈敏度、小尺寸以及可靠的機械性質，上述特性皆出現在以 Fe、Co、Ni 形成合金製成之膜中。而利用其製成之磁感測器，常常具有高訊噪比、靈敏度高、易於生產等優點。因此 NiFe 製程在工業、汽車、消費電子或生物技術上都有相關的應用。

NiFe 在室溫下 NiFe 屬於面心立方(F.C.C.)結構，其屬於鐵磁相，其晶格常數為 3.55 Å、673 K 之居理溫度(T_c)等特性，詳如表 1-3、圖 1-17 所示。

與利用物理方法製備 NiFe 膜相比，較少人利用電化學法製備 NiFe 膜，並且量測其磁特性。本研究基於上述許多概念，希望以電鍍法製作出具有好的軟磁特性(低的矯頑磁力， H_c)之電鍍膜。為此本研究以直流電鍍法製備 NiFe 膜，首先透過變化添加劑、雙極距離、電流密度等基礎研究，尋找在何種製程條件下可以獲得具有良好軟磁特性之 NiFe 膜。再變化底電極 Cu 之厚度探討底電極層厚度對於 NiFe 膜特性之影響。最後藉由變化 NiFe 膜厚度觀察在不同度製時間下 NiFe 膜磁特性之變化。藉由以上實驗希望電鍍製程可以應用在磁感測器或是微機電 (如微型電感[12])等系統上。



* Note: 1gauss = 10⁻⁴Tesla = 10⁵gamma

圖 1-16 各種磁感測器技術的感測範圍[11]

表 1-2 不同鐵磁性材料之特性[1]

Alloy composition [%]	$\Delta\rho/\rho$ [%]	ρ [$10^{-8} \Omega\text{m}$]	H_k [A/m]	H_c [A/m]	M_s [10^{-5}A/m]	λ [10^{-6}]
NiFe 81:19	2.2	22	250	80	8.7	≈ 0
NiFe 86:14	3.0	15	200	100	7.6	≈ -12
NiCo 70:30	3.8	26	2500	1500	7.9	≈ -20
NiCo 50:50	2.2	24	2500	1000	10.0	≈ 0
NiFeCo 60:10:30	3.2	18	1900	300	10.3	≈ -5
NiFeCo 74:10:16	2.8	23	1000	250	10.1	≈ 0
NiFeMo 87:8:5	0.7	72	490	170	5.1	≈ 0
CoFeB 65:15:20	0.07	86	2000	15	1.03	≈ 0

表 1-3 室溫下塊材 NiFe 之相關參數

材料	結構	晶格常數 (Å)	居禮溫度 (K)	初始導磁率 (mH/m)	最大導磁率 (mH/m)	電阻率 ($\mu\Omega\cdot\text{cm}$)
NiFe	F.C.C	3.55	673	37.5~125	125~375	60~85

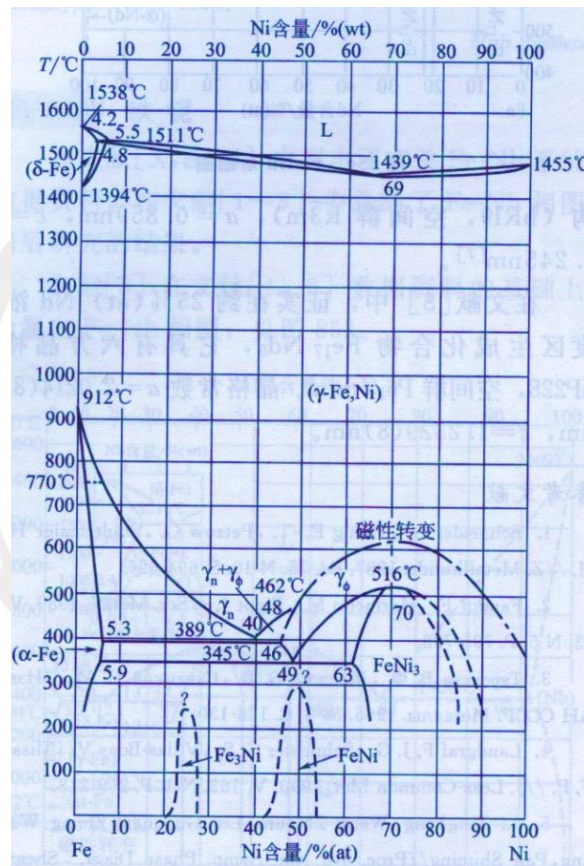


圖 1-17 Fe-Ni 系相圖[13]

第二章 理論基礎

2.1 磁性[62, 63]

物質磁性之起源來自於帶電粒子的運動，因此其磁矩之來源就必定會提及電子的自旋、繞核運動以及原子核之自旋，但是由於原子核質量遠大於電子質量，導致其所產生之磁矩非常小，所以可以忽略，故一般而言討論磁矩時僅討論電子運動所產生之磁矩，其可細分為：

I. 電子繞核公轉產生之磁矩: $\mu_{orbit} = ehn/4\pi mc$ (cgs)

II. 電子自旋產生之磁矩: $\mu_{spin} = eh/4\pi mc$ (erg/Oe or emu, cgs)

其中：

e: 電子所帶之電荷

h: 普朗克常數

n: 主量子數

m: 電子質量

c: 光速

因此，原子之總磁矩來源為上述兩者貢獻磁矩之向量和 ($\mu_{total} = |\overrightarrow{\mu_{orbit}} + \overrightarrow{\mu_{spin}}|$) 其大小與原子外層為填滿之電子各數成正比。而相鄰原子之磁矩會因電子間的交互作用，導致不同的磁矩排列方式，因此形成性質不同之磁性體，分別以磁矩間的交互作用力之強若大致上分為兩類，而在這兩類當中又細分出五大磁性體，分別為交互作用力較弱的順磁(Diamagnetism)、反(抗)磁(Paramagnetism)，以及交互作用力較強的鐵磁(Ferromagnetism)、反鐵磁(Antiferromagnetism) 以及陶(亞)鐵磁(Ferrimagnetism)[64-68]，如圖 2-1 所示。其中本研究探討之材料屬鐵磁體，

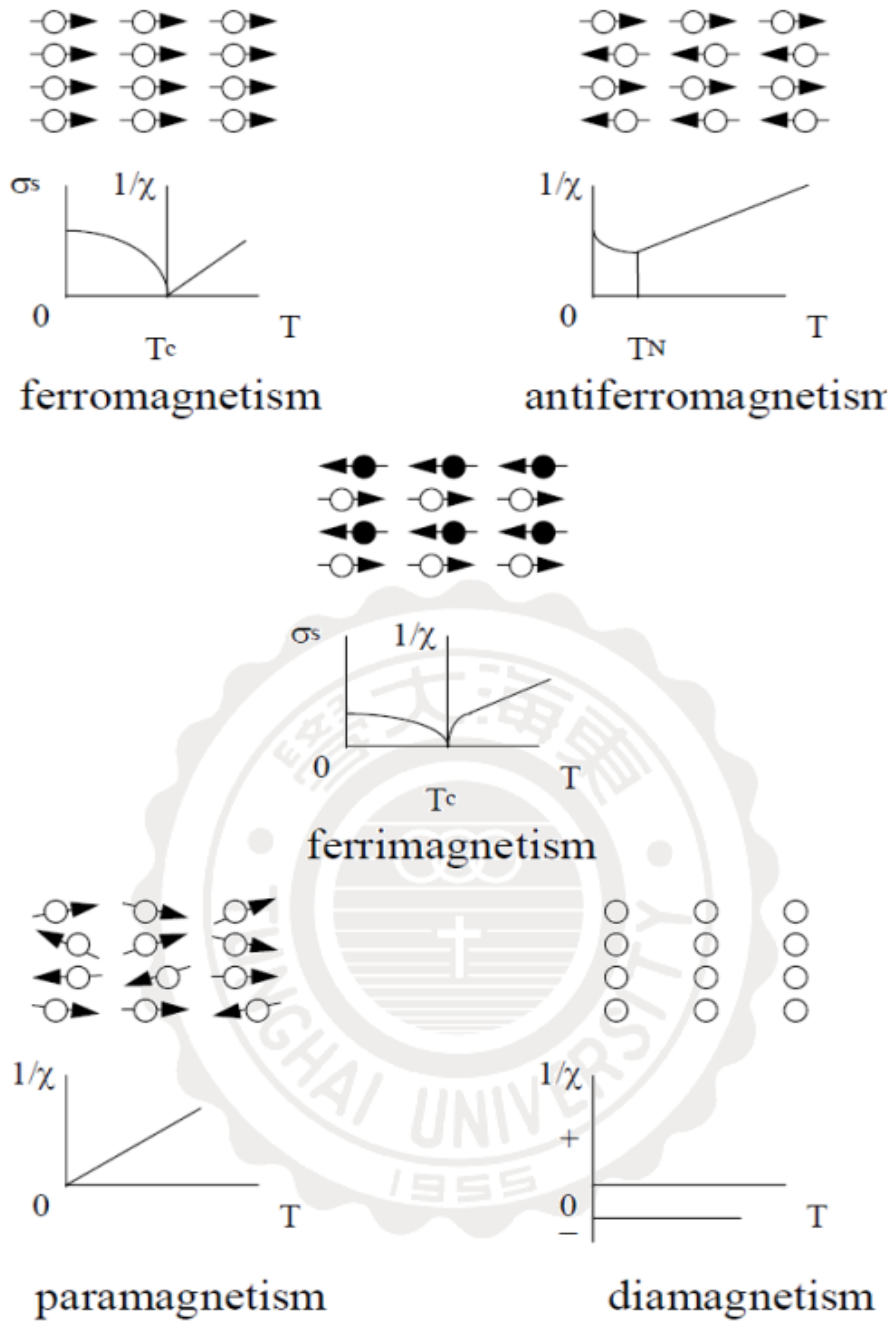


圖 2-1 磁性體之主要種類[63]

2.2 異向性磁阻(Anisotropic Magnetoresistance, AMR)

當電子在材料中運動時，施加外加磁場，材料中的電子傳導路徑受到勞倫茲力影響，進而改變路徑(圖 2-2)，此現象稱之為磁阻(MR)。而當電子在鐵磁性導體內流動時，電阻會隨著電流方向與磁矩排列方向之角度而產生變化，這樣的現象稱之為異向性磁阻(AMR)[69, 70]。由以上敘述可見，異向性磁阻與前述定義之磁阻有相當大的不同。過渡金屬的磁性來源主要是由於原子外層 d 軌域的未填滿電子而來，由於電子自旋-軌道角動量耦合 (spin-orbital coupling) 以及晶格的對稱性影響，造成 d 軌域的電子因電子之上下自旋所導致之能量不同外，亦使得電子在不同磁場方向下之傳導運動也會有能量上的不同，進而造成在平行與垂直磁場方向上電阻值的差別。而其電阻值對應磁化向量與電流方向之夾角(θ)所歸納出之關係式為：

$$R(\theta) = R_{\perp} + \Delta R_{AMR} \cos^2 \theta$$

其中 $\Delta R_{AMR} = R_{\parallel} - R_{\perp}$ ，而當磁場與電流夾角為 90 度時，擁有最大之磁阻變化率，即稱其為異向性磁阻(AMR)，其定義為：

$$AMR = (R_{\parallel} - R_{\perp})/R_{\perp}$$

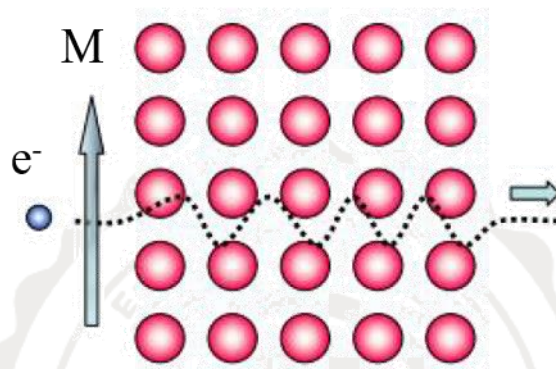
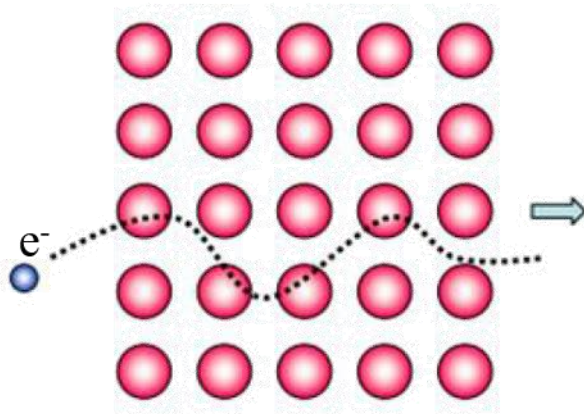


圖 2-2 電子在材料中傳遞之示意圖[70]

2.3 真空中薄膜沉積原理

薄膜的生長過程會直接的影響到薄膜的結構以及特性，因此薄膜的沉積原理就顯得特別的重要。一般而言，真空中薄膜的生長是由鍍製時所轟擊出的氣體分子、原子或者是離子沉積於基板表面，接者可經由基板加熱、紫外光的照射等方法提供更多的能量來增加原子動能使其更容易進行表面的擴散，而後再經由物理(凡德瓦爾力)或化學(鍵結形成)吸附(Absorption)、擴散(Diffusion)、成核(Nucleation)、脫附(Desorption)及成長團聚等等的過程，並且在這些生長過程中不斷重複吸收與釋放熱能直至熱力學平衡，最後形成薄膜，如圖 2-3、圖 2-4 所示。

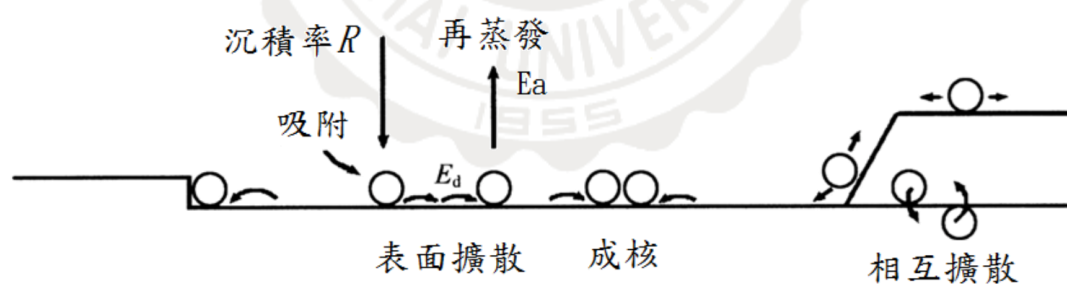


圖 2-3 原子沉積時初始狀態[71]

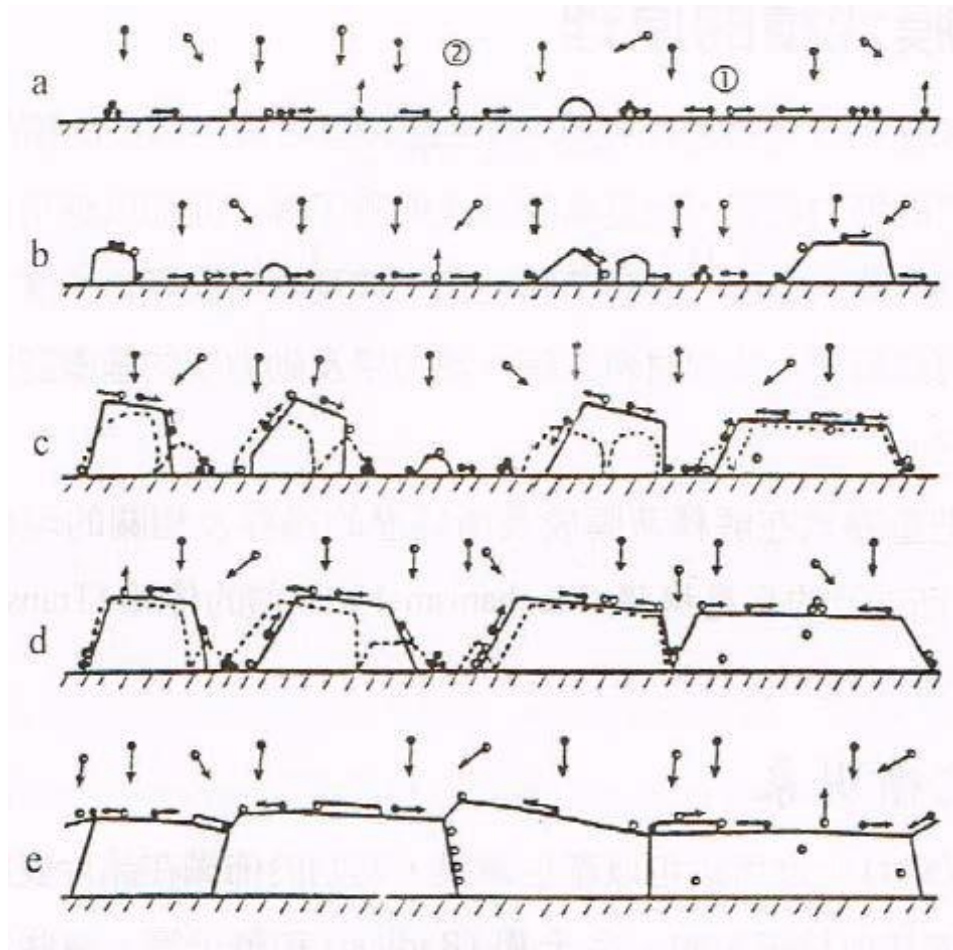


圖 2-4 薄膜沉積過程(a)吸附與擴散成核(b)晶粒成長(c)晶粒聚集
(d)縫道填補(e)薄膜成長[72]

2.4 射頻濺鍍法原理

一般物理氣相沉積法分為直流濺鍍法、射頻濺鍍法、磁控濺鍍法，以上幾種方式皆為利用物理過程，像是熱蒸發現象(蒸鍍)或者物質表面原子受到離子撞擊的濺射現象(濺鍍)。這些方法皆為經過原子轉換的過程而成薄膜。由於本實驗以濺鍍法為主要之製程方式，故在此僅介紹濺鍍原理。

當待鍍物為絕緣體時，以直流濺鍍法製備薄膜會因為帶正電之離子撞擊靶材時，離子被困於靶材表面或者內部，造成無法導出，而當這些離子慢慢累積最終平衡了陰極電位時將導致電漿消失，因此無法使用。所以待鍍物為絕緣體時通常會使用射頻濺鍍法(Ratio Frequency Sputtering) 或者磁控濺鍍法。

射頻濺鍍之原理[73-74]是於靶材與基板兩電極間接上次頻電源，在射頻電源的交變電場作用下使得電極附近的電子產生震盪，此時通入的氣體分子受到此震盪電子的碰撞而電離。

射頻濺射的陰極電位為一恆定負電位加上隨頻率改變的弦波電位，利用電子與陰極的排斥的作用，且電子跑得比正離子快，因此在射頻的正半週期時，電子已飛向靶面中和了負半週期所累積的正電荷，由於頻率變換相當快，所以正離子一直留在電漿區，這也使得靶材(陰

極) 仍維持相當高的正電位, 進而解決使用直流濺鍍法時造成的電荷累積現象, 使其可以達到濺鍍的功能。射頻濺鍍系統示意圖如圖 2-5。

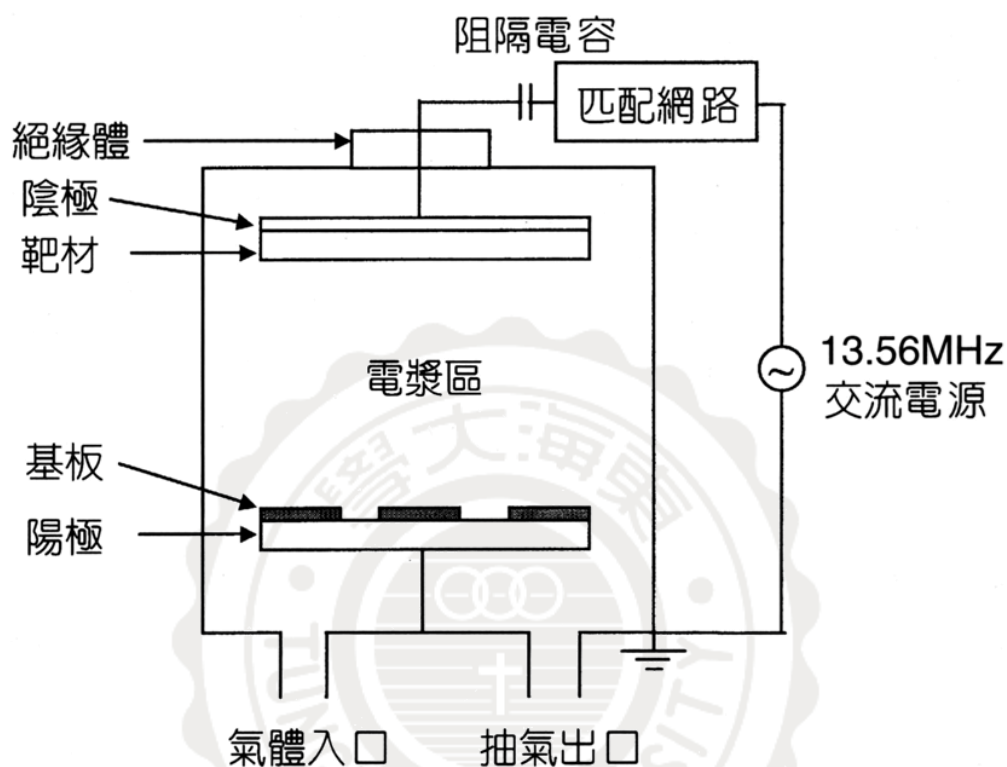


圖 2-5 射頻濺鍍系統示意圖[73]

為了改善沉積速率過慢等問題, 因此發展出了磁控濺鍍的濺鍍方式。磁控濺鍍是在陰極處靶材外圍加一封閉磁場, 磁力線由靶心向外穿出, 如圖 2-6。二次電子受到電場與磁場作用下, 運動軌道會呈螺旋狀, 如圖 2-7, 此運動方式會增加電子在空間中的移動距離, 進而增加電子與氣體分子之碰撞機率而提升沉積速率。

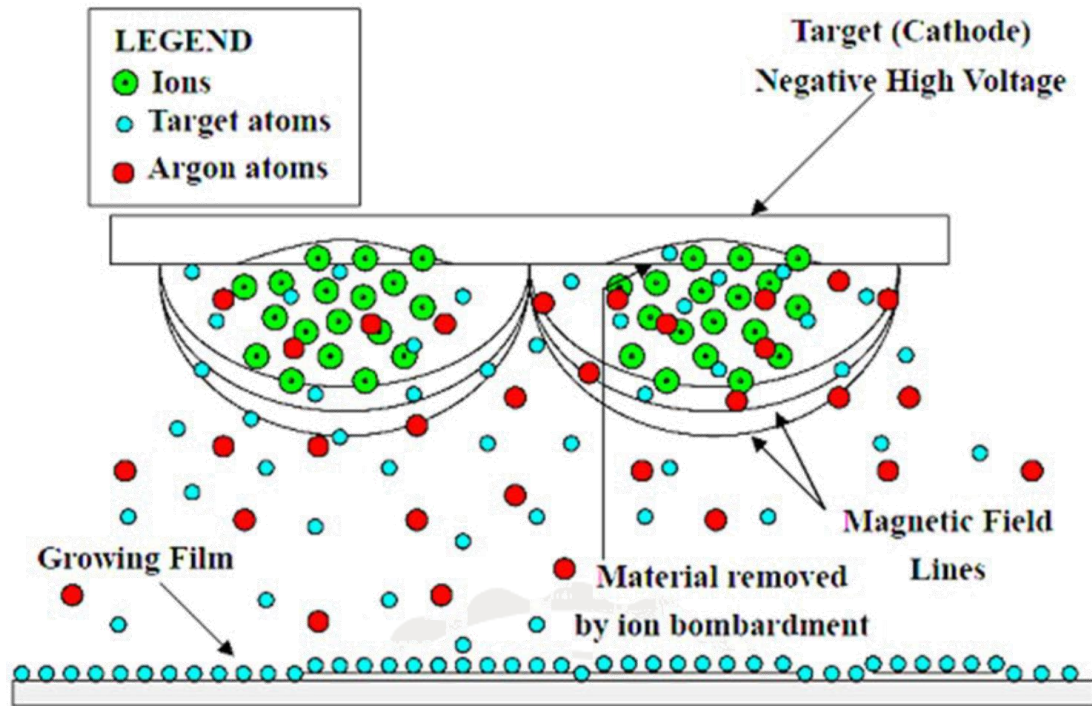


圖 2-6 磁控濺鍍示意圖[73]



圖 2-7 電子受磁場作用下之運動軌跡圖[74]

2.5 NiFe 電鍍原理

在電鍍 NiFe 當中，由於 Fe 的活性比 Ni 高，因此在電鍍液當中，若 Ni 與 Fe 的比例相同時，Fe 的沉積比例會遠大於 Ni，如圖 2-8 所示。

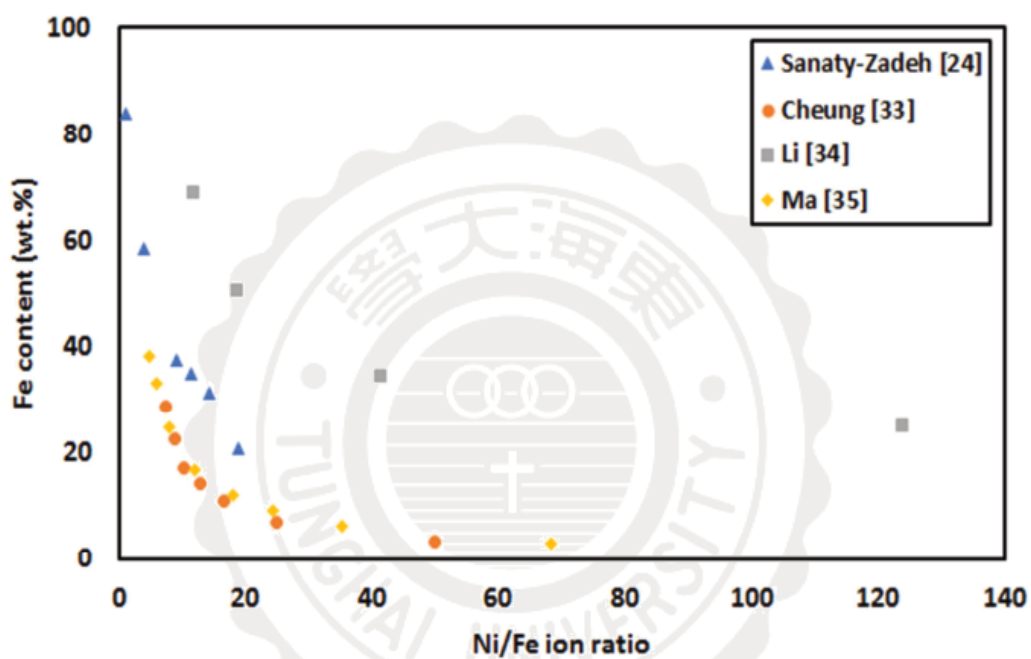
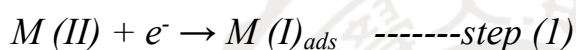


圖 2-8 電解液中 Ni / Fe 離子比與 Fe 含量的函數[75-78]

而對於薄膜上元素的沉積方式有兩種解釋:

I. 在早期研究中，由於陰極表面的 H^+ 離子還原，導致了局部 pH 值增加，而這樣的現象，使得金屬氫氧化物的含量上升，其中 $Fe(OH)_2$ 的含量多於 $Ni(OH)_2$ ，而 $Ni(OH)_2$ 又會抑制 Ni 離子的沉積，因此在薄膜中 Fe 的沉積速率較高，但這現象通常在 pH 值較低的情況才會發生[79-81]。

II. 近年來，開始有人由動力學來解釋，把沉積分為兩個步驟[82-85]:



在 *step(1)* 中， Fe^{2+} 被還原為 Fe^+ ，同樣的 Ni^{2+} 也被還原為 Ni^+ ，在這一階段，兩者的還原速度相似，因此離子的沉積速度是由 *step(2)* 來控制，而在這一階段 Fe^+ 離子的減少率大於 Ni^+ ，因此 Fe 的沉積速率大於 Ni，而在此反應當中，氫的產出以及 pH 值的上升皆屬於不必要的能量消耗。

第三章 研究方法

3.1 實驗流程

本實驗使用 Ta 以及 Cu 之純元素靶材，以磁控濺鍍法在玻璃基板上製備 Ta/Cu 之底層，部分樣品再以 NiFe 合金靶鍍製 NiFe 種子層，而後再利用電鍍法在底層上沉積 NiFe 膜。並使用不同的雙極距、電流密度、糖精之添加比例，以及不同的底層，也以不同之鍍製時間，藉以研究其結構、表面形貌，以及磁特性，其步驟如下圖 3-1。

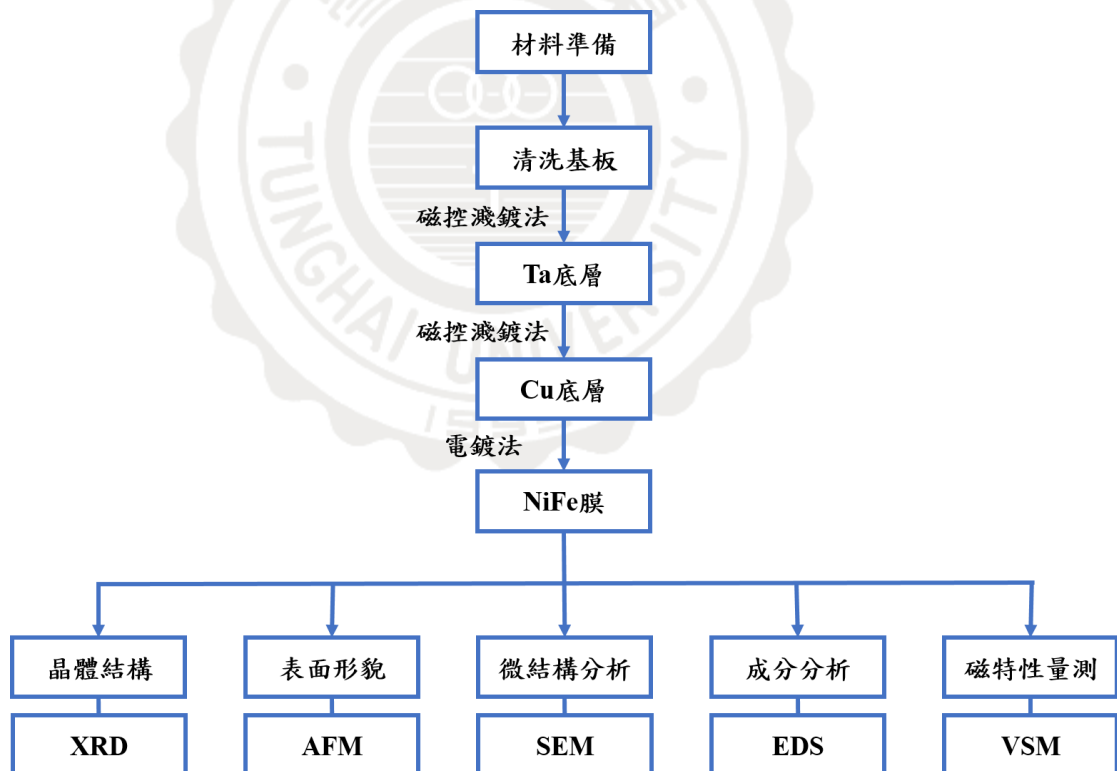


圖 3-1 實驗流程圖

3.2 實驗製備及參數

3.2.1 實驗材料

本實驗之相關材料及其來源如下表 3-1 所示。

表 3-1 實驗之相關材料

	品項	來源
基板	玻璃	康寧玻璃
靶材	Ta 靶(純鍍 99.95%)	台灣格雷蒙公司
	Cu 靶(純鍍 99.95%)	台灣格雷蒙公司
工作氣體	高純度氬氣(純度 99.97%)	東洋氣體股份有限公司
電解液原料	硫酸鎳($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	百聚股份有限公司
	氯化鎳($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)	百聚股份有限公司
	硫酸鐵($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)	百聚股份有限公司
	碳酸鎳(Ni_2CO_3)	百聚股份有限公司
	硼酸(H_3BO_3)	華興化學原料有限公司
	糖精($\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$)	百聚股份有限公司
	L-抗壞血酸($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$)	信安儀器

3.2.2 基板清洗流程

在製作樣品時，若基板有殘留之雜質，會對薄膜在成長時有所影響，進而使得其特性改變。因此，為了將基板切割、研磨、拋光時所殘留的油漬、蠟或有機物以及碎屑跟灰塵等雜質去除，需要經過有機化合物之浸泡及清洗，其步驟如下圖 3-2 所示。

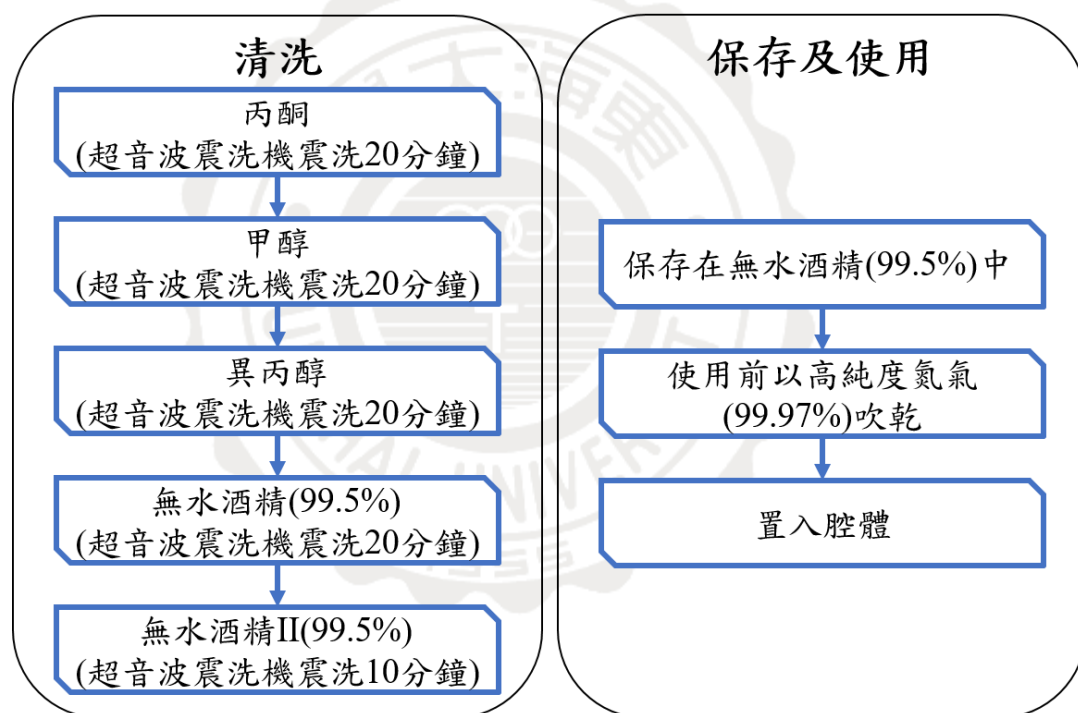


圖 3-2 基板之清洗步驟及保存

3.2.3 濺鍍法製程(Sputtering)

在副腔體放入清洗完畢並且吹乾後的玻璃基板後，初步抽離腔體內的氣體，達到一定的真空度，再經由 load-lock 將放置基板之 Holder 放入主腔體內，而後透過渦輪分子幫浦(Turbo Molecular Pump)將腔內壓力抽至所需要的真空值，並在通入氬氣達到工作壓力後開啟電源供應器導出電漿，進而將元素沉積在基板上。在這當中，背景壓力以及工作壓力是以高真空計量測，並且使用質流控制器(Mass Flow Controller)控制通入的氬氣，膜層結構以及製程參數如下圖 3-3 及表 3-2 所示。

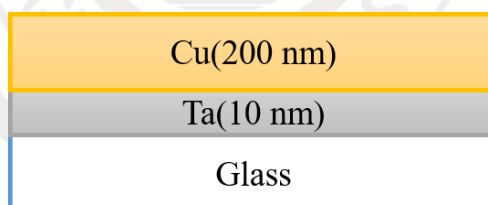
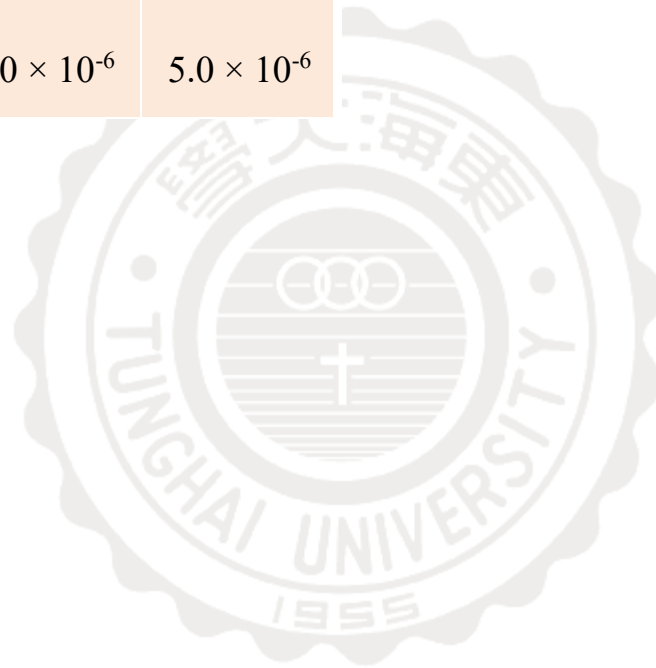


圖 3-3 底層之膜層結構示意圖

表 3-2 底層之製程參數

待沉積薄膜	Ta	Cu	待沉積薄膜	Ta	Cu
基板	Glass	Ta/Glass	濺鍍功率	100 W	100 W
背景壓力(Torr)	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-7}	沉積溫度	RT	RT
工作距離	5 cm	5 cm	薄膜厚度	20 nm	200 nm
工作壓力(Torr)	5.0×10^{-6}	5.0×10^{-6}			



3.2.4 電鍍製程(Electroplating)

不論是物理製程或是化學製程，合金原料的組成比例對於成膜後的合金組成都是很重要的，而在電鍍製程當中，電解液內的離子均勻度也是需要考量的範圍。為此，本實驗使用 DC 直流電源供應器，電鍍槽之幾何形狀示意圖如圖 3-4 所示，鍍液之組成如表 3-3 所示，加入原料後再加入去離子水，並且使用磁石攪拌器將其加熱攪拌至少 12 小時，使離子能夠均勻的分布在溶液中，而後再將配置好之溶液倒入電鍍槽中，並利用石英加熱器將鍍液加熱至 60 °C，且撲氣予以攪拌。鍍液配置好後，將鍍製好底層之樣品放入銅製 Holder 裡，再浸入鍍液中，調整雙極之距離以及電流大小，開始電鍍。鍍製完後之膜層結構如下圖 3-5。

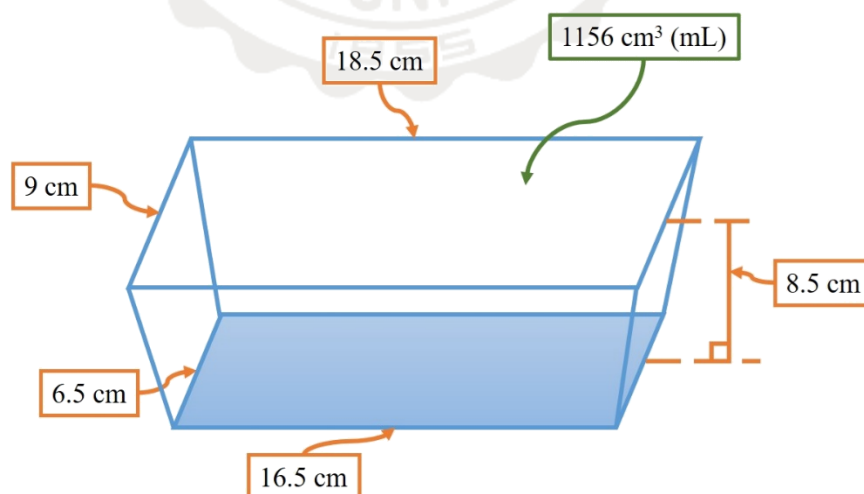


圖 3-4 電鍍槽之幾何形狀示意圖

表 3-3 本實驗之鍍液成分及比例

鍍液成分	添加比例	鍍液成分	添加比例
$\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	110 g/L	H_3BO_3	45 g/L
$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	60 g/L	$\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_3\text{S}$	2 g/L
$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	50 g/L	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$	2 g/L
Ni_2CO_3	10 g/L		

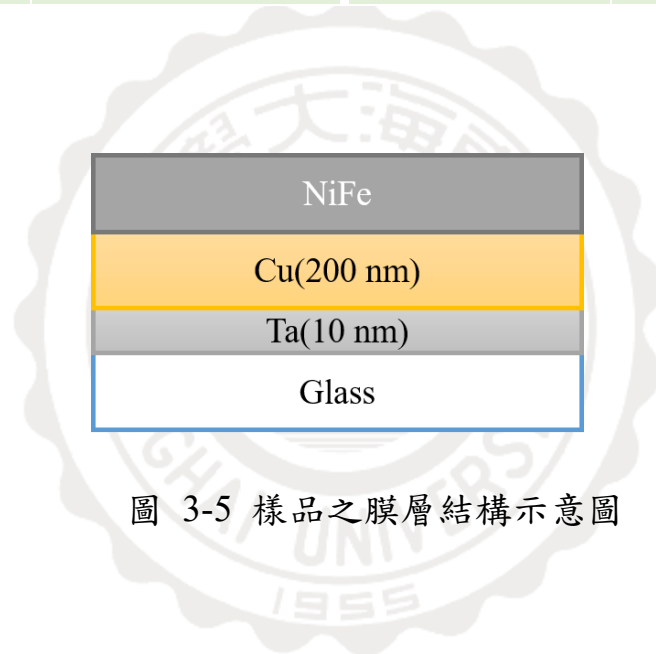


圖 3-5 樣品之膜層結構示意圖

3.3 特性與結構之分析儀器

3.3.1 晶體結構之分析

本實驗材用 X 光繞射儀 (X-ray Diffraction) 之型號為 PHILIPS X'Pert Pro MPD，輸出電壓及電流分別為 45 kV 以及 40 mA，光源之使用為波長大約在 1.5418 \AA 左右的 CuK_α 射線。在材料晶體結構中，結晶面間之距離與 X 光波長為同一個數量級，因此可以達到繞射條件，並且 X 光射線同時具有穿透力強、空間解析度高等特點，而可以達到非破壞性之晶體結構分析，並可用來分析較大區域的結構特性。因此，許多研究都利用來做檢測分子中原子的距離、材料晶體結構等鑑定以及一些醫學和非破壞性檢測上[86]。

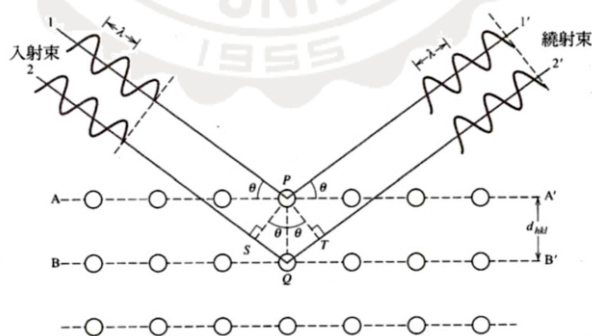


圖 3-6 布拉格繞射示意圖[86]

當 X 光入射在一組平行結晶面 (hkl) 上時，若兩鄰近平行晶面在入射光及繞射光的光程差為波長的整數倍，則會產生建設性干涉，而

此現象符合布拉格公式(Bragg's law)的關係式，如下：

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

公式中， d 為相鄰之平行結晶面(hkl)的距離， n 為任意整數， λ 為 X 光源之波長， θ 為入射光與平面的夾角，如圖 3-6 所示。

3.3.2 掃描式電子顯微鏡(Scanning Electron Microscopy, SEM)

SEM 的主要是利用高電壓加速電子，電子束打到樣品後產生二次訊號，並利用其分析樣品，其內部結構如圖 3-7 所示，主要結構為電子槍、電子腔體、真空系統以及樣品室，分別負責加速電壓、利用電磁透鏡及遮蔽孔徑來控制電子束之聚焦及尺寸、將鎗體維持在超高真空避免電子與氣體分子撞擊而散射、裝置二次電子和背向散射電子以及樣品處，本實驗所使用之掃描式電子顯微鏡型號為 JEOL JSM-6500F。電子之訊號有許多種，依照電子束撞擊物質時不同的交互作用有不同的分類，其中 SEM 之訊號來源主要為二次電子以及背向散射電子，如圖 3-8 所示。而訊號的種類主要分為下列幾種[86]:

□ 入射電子：

由電子槍經過高電壓所產生用來撞擊樣品的電子，又稱一次電子。

□ 二次電子：

入射電子進入樣品表面深度約 5~50 nm 所激發出的電子。其能量約為 0~50 eV。二次電子所激發之能量會隨著入射電子的能量增加而增加，達到某定值後接著減弱，原因為隨入射電子能量增加，電子的穿透深度變深，而生成的二次電子至樣品表面的路徑變大，不易達到樣品表面，故其激發能量漸減。二次電子為低能量電子，所以對樣品的表面形貌非常敏感，因此藉由收集二次電子，能有效的觀察出樣品之表面形貌。

□ 背向散射電子：

入射電子在試片內，受到核散射作用，形成大角度散射後，逸出表面的電子為背向散射電子。由於在散射的過程中並無太多能量散失，故其屬於高能量的電子。此類電子之強度隨著試片組成元素之原子序大小增加而增大，故常用以觀測不同元素之組成及元素分佈情形。此外背向散射電子影像對比效果良好，能充分反應出樣品表面高低落差。

穿透電子：當樣品厚度較薄時，入射電子可穿透樣品，此電子稱為穿透電子。為穿透式電子顯微鏡(TEM)使用。

□ X光與Auger電子：

當原子的內層電子受到外來能量的激發而脫離原子時，外層電子躍遷到內層電子的空位並釋出能量。被釋放的能量可能以X光的形式釋出，或者轉而激發另一外層電子使其脫離原子。前者為元素的特徵X光射線，常見的波長散佈分析儀(WDS)、能量散佈分析儀(EDS)就是分析此X光射線以測定樣品成份；被激發而脫離原子束縛的電子再次撞擊鄰近電子，而被撞擊離開樣品表面的電子為Auger電子，Auger電子同樣具有代表原子特性的能量，因此分析Auger電子也可獲得材料成份資訊。

□ 陰極螢光：

入射電子打擊樣品，在樣品表面發生能量變化而放出波，稱為陰極螢光，其波長介於紅外光與可見光之間。

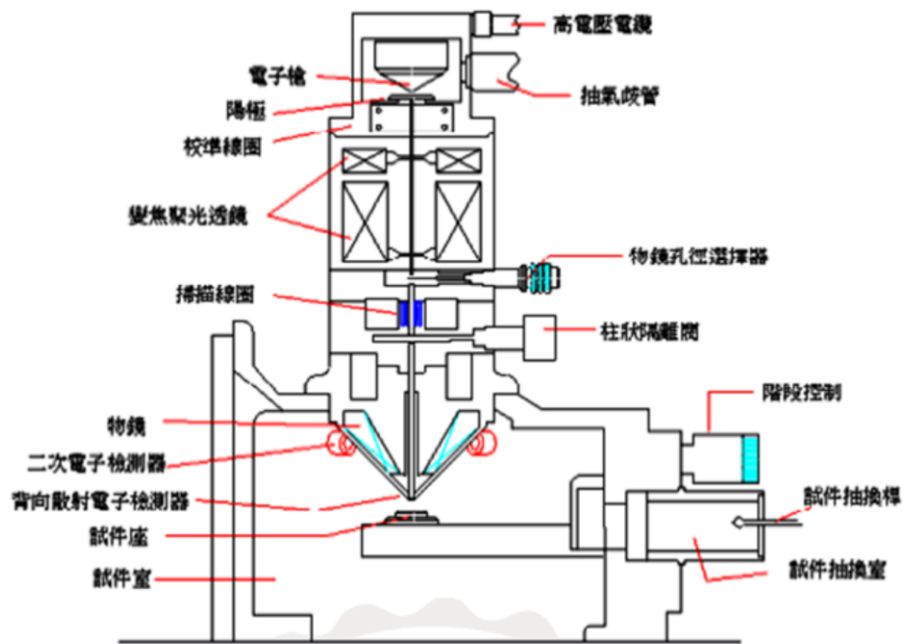


圖 3-7 SEM 構造之示意圖[86]

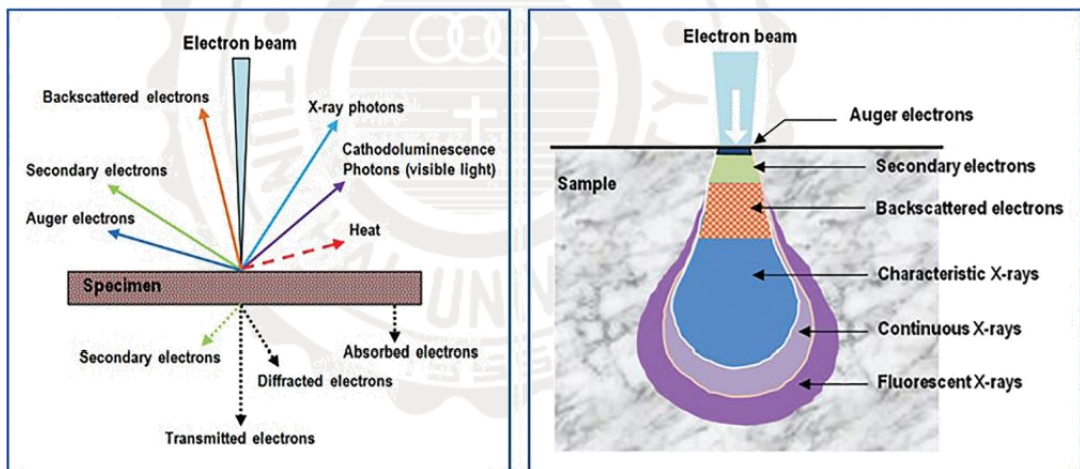


圖 3-8 二次訊號之示意圖[87]

3.3.3 能量散佈儀(Energy Dispersive Spectrometer, EDS)

如上所述，固態樣品在接受到外在能量時會激發出各種不同的作用來源之電子，而EDS主要就是利用被激發出來的特性X光進行樣品的定性及定量之成分分析，其優點為可以同時偵測不同能量之光譜，且其操作簡易。可對於能量解析度較差，偵測之極限 $>0.1\%$ [89]。

3.3.4. 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy, AFM)

原子力顯微鏡(Atomic Force Microscopy)，主要是利用原子之間的凡德瓦爾力 (Van Der Waals Force) 作用來測量樣品的表面特性。當兩原子很接近時，原子之電子雲之間的排斥力作用會大於原子核與電子雲之間的吸引力作用，所以淨力表現為排斥力；反之兩原子分開一定距離時，其電子雲排斥力的作用小於兩原子核與電子雲之間的吸引力作用，故淨力為吸引力。AFM 依據探針與樣品間的距離分為三種操作模式[89]：

□ 接觸式 (contact mode)：

針尖原子之電子雲與樣品表面原子之電子雲之間，因凡德瓦爾力的作用，使其電子雲之間的排斥力大於電子雲與原子核的吸引力，因此淨力表現為排斥力。而利用此變化，使得探針懸臂簧片的有微小的偏折，

此形變量透過光學偵測法將訊號輸入到電腦，進而產生表面輪廓的方式稱為接觸式，其排斥力的能量與原子間距倒數的十二次方成正比，不過因為是接觸性的緣故，因此可能造成樣品表面受損傷，並且探針也較容易受損壞。

□ 非接觸式 (non-contact mode) :

由於原子與原子之間離得較遠，因此針尖與樣品表面原子之電子雲與原子核的吸引力會大於兩原子電子雲之間的排斥力，因此淨力表現為吸引力。而利用此變化，透過光學偵測法，進而產生表面輪廓的方式稱為非接觸式，其吸引力的大小主要與原子間距倒數的六次方成正比。因為探針和樣品沒有接觸，所以樣品不易被損壞，但也因為如此，其呈像之空間解析度較差，為其缺點。

□ 半接觸式 (semi-contact mode) :

半接觸式 (semi-contact mode) 或稱作敲擊模式 (tapping mode) 為介於接觸式與非接觸式的操作模式，其原理是讓懸臂上下擺動並輕拍於物體表面，藉由振幅的改變而成像，其作用力同時受到吸引力及排斥力的交互作用。優點為解析度介於接觸式與非接觸式間，且不受橫向力的干擾，且減少表面吸附現象。適用於表面較軟的材料或是液樣中掃描的樣本可以降低水層的干擾或是毛細現象的產生。

3.3.5. 磁特性之量測

本實驗之磁性測量採用震動樣品磁量儀(Vibrating Sample Magnetometer, VSM)，其型號為DMS-1660，量測方法為使用鎳片校正後，將樣品固定在VSM之石英震動棒上，利用施加磁場震動樣品時，量測樣品之磁通量變化，進而得到其磁化量，並由此畫出磁滯曲線(M-H loop)，並由此獲得矯頑磁力(H_c)、殘餘磁化量(M_r)、飽和磁化量(M_s)等重要參數。如圖 3-9所示 [90]。

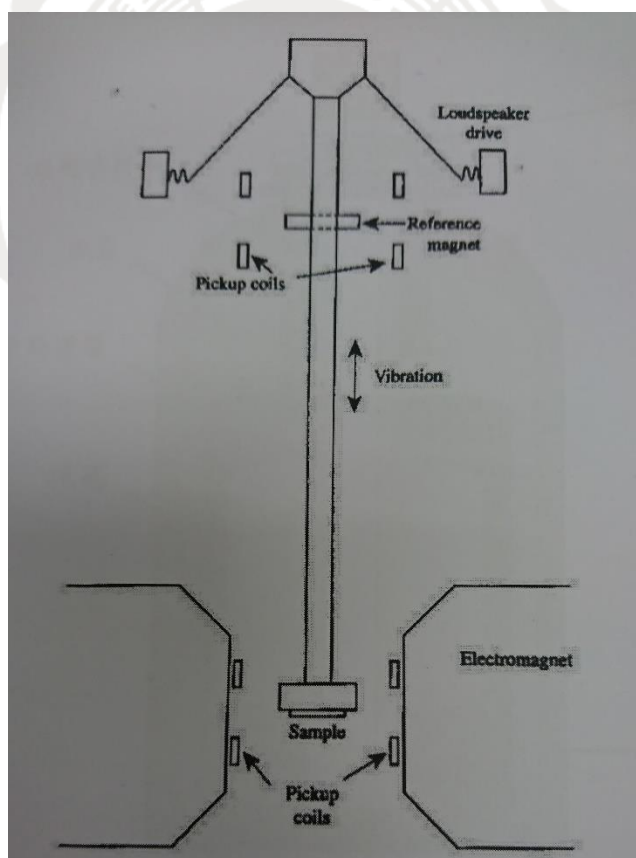


圖 3-9 震動樣品測磁儀簡圖[90]

3.3.6. 磁電阻量測儀

本實驗之磁電阻量測，是通過兩電磁鐵所產生之磁場，配合兩電磁鐵夾縫中的四點探針量測所測得(如圖 3-10(a))，其最大外加磁場可以達到 3 kOe。此量測儀分為兩個部分，分別為將線圈纏繞在軟磁鐵上的電磁鐵，此部分可以透過將線圈施加不同大小的電流，並藉由線圈所產生之磁場磁化軟磁鐵，藉此控制磁場大小，並在兩電磁鐵之夾縫間產生均勻之磁場。而在電磁鐵間之四點探針(如圖 3-10(b)所示)量測則為第二部分，藉由 keithley 2400 之電錶量測其在不同磁場下之電阻值，藉以求得所需之磁電阻變化率。

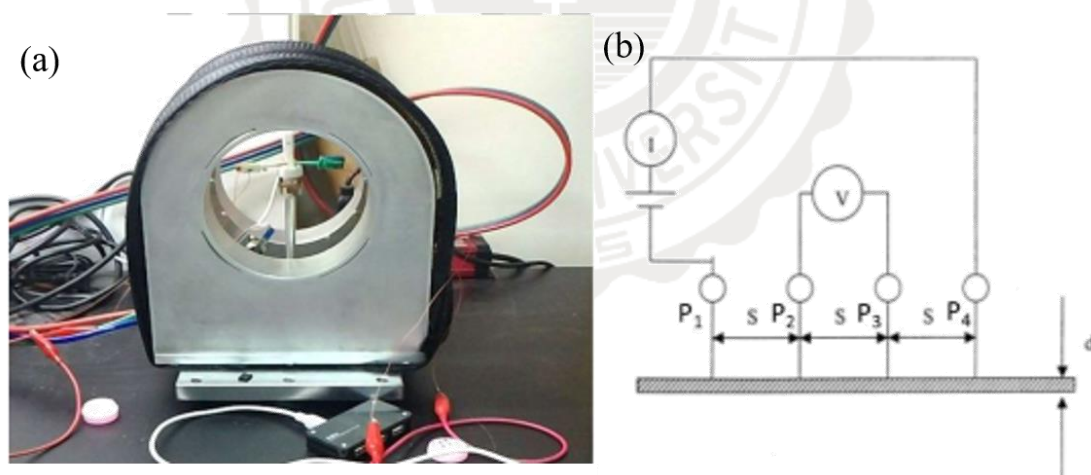


圖 3-10 (a)電磁鐵(b)四點量測示意圖 [91]

第四章 研究結果

本實驗以玻璃為基板，為防止底電極 Cu 膜剝落，以濺鍍法製備 Ta 膜於其上，再藉由改變 Cu 底層厚度及各種 NiFe 電鍍參數，如添加劑糖精的變化、電流密度及雙極的距離等，研究以上效應對 NiFe 膜的微結構、表面形貌以及磁特性之影響。實驗結果分五個部分做討論：

1. 不同糖精之添加量對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響。
2. 改變雙極距(8-12 cm)效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響。
3. 改變電流密度(0.25-1 A/dm², ASD) 效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響。
4. 不同 Cu 底層厚度效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響。
5. 變化 NiFe 電鍍層厚度之組成、結構、微結構、表面形貌及磁性之研究。

4.1 不同糖精之添加量對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響

許多研究指出電鍍 Ni 基膜易形成大的拉伸應力[66-68]，即使其膜形成分層、剝落、劈裂等現象。為降低薄膜應力，通常會在電鍍浴中加入含硫之添加劑。而糖精(鄰苯甲醯磺醯亞胺， $C_7H_5NO_3S$)已被證實為可有效地降低 Ni 基膜應力之添加劑之一。本實驗固定電流密度 $0.5 A/dm^2$ 以及雙電極之距離 12 cm，並透過變化糖精添加量由 1 g/L 至 5 g/L，並探討其添加量對 NiFe 膜結構、表面形貌及磁特性之影響。本節討論所使用之相關參數如下表 4-1。

表 4-1 改變鍍液糖精含量之相關參數

材料	製程方式	厚度	鍍液糖精含量
Ta	磁控濺鍍	20 nm	
Cu	磁控濺鍍	200 nm	
NiFe	電鍍	24 μm	1-5 g/L

4.1.1. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之微結構分

析

圖 4-1 為在電鍍液中加入不同糖精量所製成 NiFe 膜之 XRD 圖。由圖可知，在添加糖精量為 1 g/L 以及 2 g/L 時，NiFe 膜擁有面心立方(F.C.C.)(111)優選方位取向之繞射峰。並發現糖精添加量提升至 3-5 g/L 時，其同時擁有面心立方(F.C.C.)(200)以及體心立方(B.C.C.)(110)兩相共存之繞射峰。而此種結構會隨著糖精的添加量增加而增加。因此繞射峰由 F.C.C.結構朝向 B.C.C.結構發展的趨勢，其可能是由於在結晶中硫化物殘留之故，此結果與 S.-H. Kim 等人[93]所發表的結果相符。

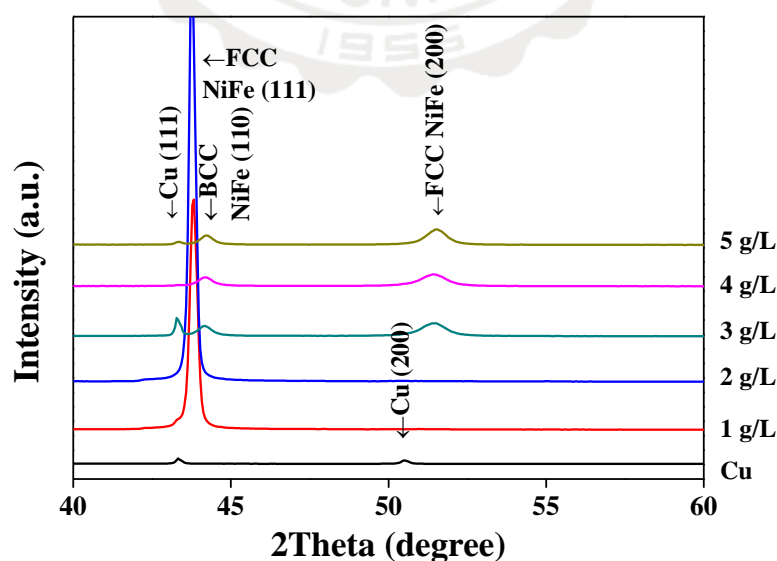


圖 4-1 電鍍液中加入不同糖精量所製成 NiFe 膜之 XRD 圖

4.1.2. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之表面形貌

分析

一般電鍍法製成膜之表面相較於其他製程會顯得更為粗糙，其粗糙度約在數 nm 到 40 nm[94]。圖 4-2 為電鍍液中不同糖精添加量所製成 NiFe 膜表面之 AFM 圖，由圖可知，其呈現較為平坦之表面形貌。

圖 4-3 為電鍍液中不同糖精添加量與所製成 NiFe 膜之表面粗糙度變化圖。可以看到其粗糙度隨著糖精添加量增加，皆呈現較為平坦之表面形貌，並從添加量為 1 g/L 時的 15 nm 降至添加量為 4 g/L 時的 5 nm，並且在添加量為 5 g/L 時上升至的 22 nm。這樣的現象在 Abhinav Bhandari 等人發表之電鍍 Ni 的文獻中曾經提及，其粗糙度降低可能是因為糖精含量增加，而造成的晶粒細化之效果[95]，但也可在添加過量時轉變為 B.C.C. 相的比例上升，導致表面粗糙度的增加。

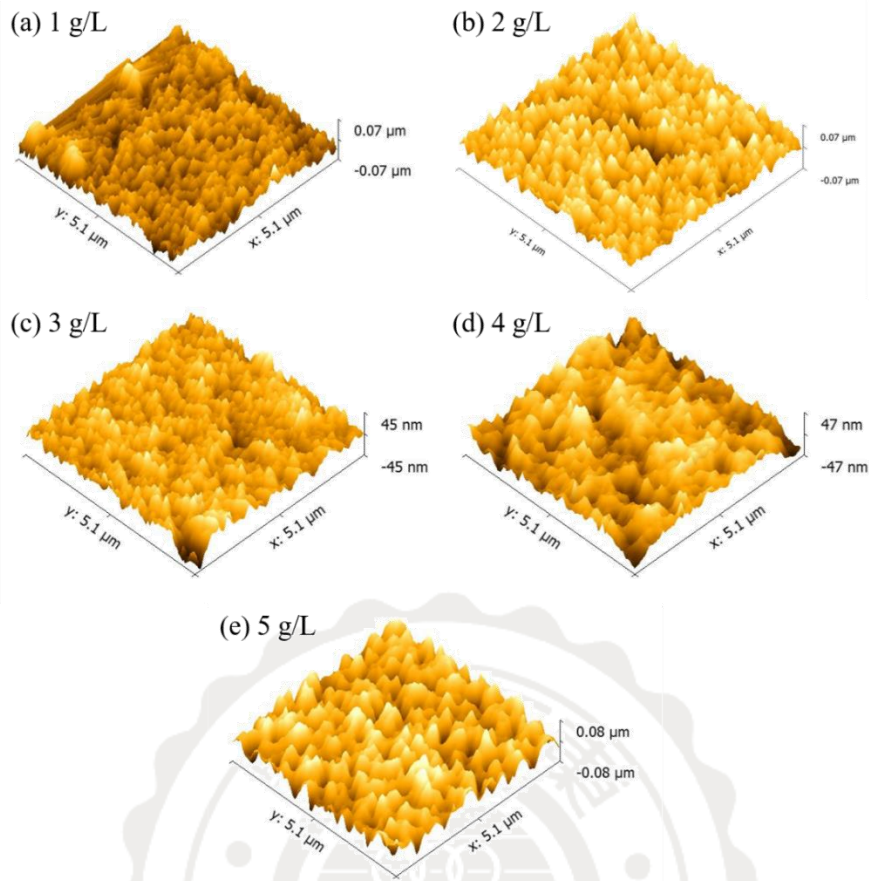


圖 4-2 電鍍液中添加不同糖精量之 AFM 圖

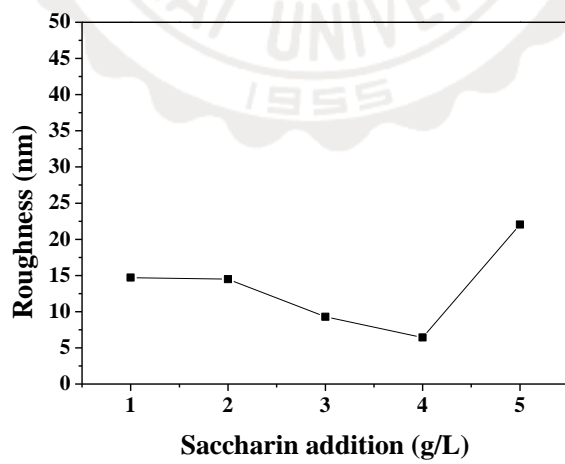


圖 4-3 電鍍液中添加不同糖精量與表面粗糙度之關係圖

4.1.3. 電鍍液中不同糖精添加量對電鍍 NiFe 膜之

磁特性分析

圖 4-4 為電鍍液中不同糖精添加量之 NiFe 磁滯曲線圖。由圖可知，糖精添加 1-2 g/L 時，因其粗糙度下降，其矯頑磁力自 4.06 Oe 下降至 3.78 Oe。並在糖精之添加量為 3 g/L 開始，曲線出現雙肩曲線 (two-shoulder loop)，這是因為當糖精含量在 3 g/L 以上時，NiFe 開始擁有兩項共存的情形。由於當由 0 磁場開始施加一正磁場時，F.C.C. 相的磁矩先被翻轉，在更大的磁場時 B.C.C. 相的磁矩才被翻轉，因而導致此現象。並且在糖精添加量超過 3 g/L 後，因第二相的產生導致其 H_c 較 2 g/L 高，並在添加 3-4 g/L 時其 H_c 隨著表面粗糙度下降，自 8.4 Oe 降至 7.3 Oe。而在添加量為 5 g/L 時又因粗糙度上升，而使得其 H_c 升至 9.23 Oe，如圖 4-5 所示。

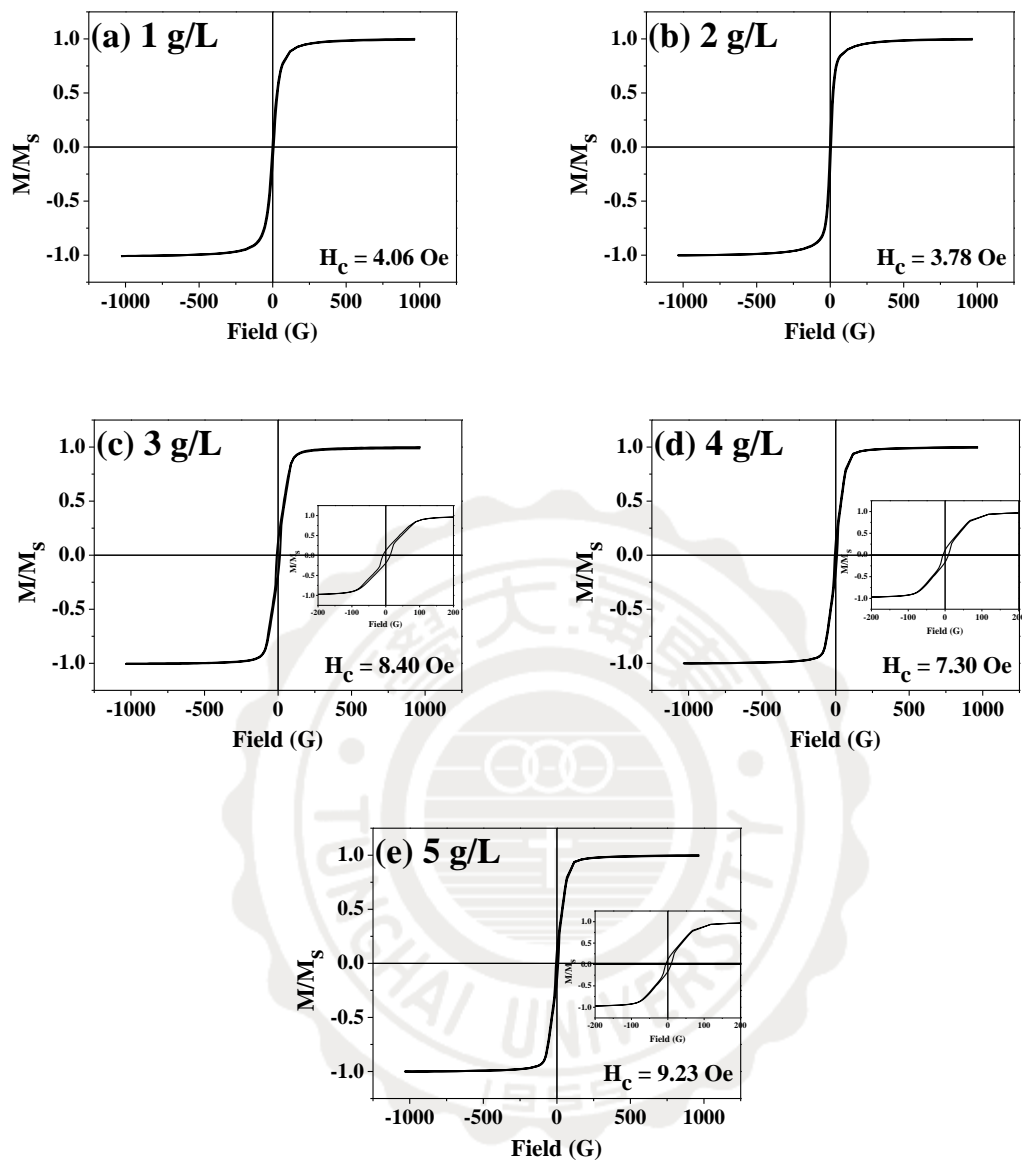


圖 4-4 電鍍液中不同糖精添加量之 NiFe 磁滯曲線圖

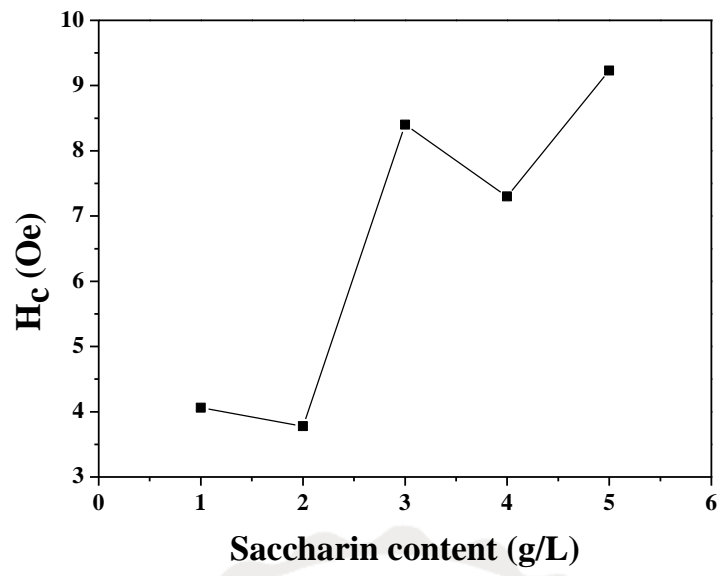


圖 4-5 電鍍液中不同糖精添加量與 NiFe 矯頑磁力之關係圖



4.1.4. 小結

本節透過變化不同糖精添加量之電鍍液，發現隨著糖精的添加量增加，NiFe 膜之表面粗糙度有由添加 1 g/L 時的 15 nm 降低至添加 4 g/L 的 5 nm 之效果，並在添加至 5 g/L 時上升至 22 nm [70]。而糖精之添加量超過 3 g/L 時，會造成電鍍 NiFe 膜之結構會有 F.C.C. 與 B.C.C. 兩相共存的現象。糖精添加 1-2 g/L 時，因其粗糙度下降，其矯頑磁力自 4.06 Oe 下降至 3.78 Oe。而當糖精添加量增加時，會有因 F.C.C. 與 B.C.C. 兩項共存而導致的雙肩曲線出現，並且在糖精添加量超過 3 g/L 後，因第二相的產生導致其 H_c 較 2 g/L 高，並在添加 3-4 g/L 時其 H_c 隨著表面粗糙度下降，自 8.4 Oe 降至 7.3 Oe。而在添加量為 5 g/L 時又因粗糙度上升，而使得其 H_c 升至 9.23 Oe。

4.2 改變雙極距(8-12 cm)效應對 NiFe 電鍍膜之結構、

表面形貌以及磁特性之影響

在電鍍中的陰陽極分布情形是影響成膜後之結晶性的因素之一，而雙極距離會影響電解質中的電力線分布，使得電鍍時改變其結晶情形。故本節利用固定糖精添加量 2 g/L，以及固定電流密度 0.5 A/dm²，藉由改變陰陽雙極距離(8-12 cm)，觀察其微結構、表面形貌以及磁特性之變化。其相關參數如下表 4-2。

表 4-2 改變雙電極距之相關參數

材料	製程方式	厚度	雙極距離
Ta	磁控濺鍍	20 nm	
Cu	磁控濺鍍	200 nm	
NiFe	電鍍	24 μm	8-12 cm

4.2.1. 雙電極距離對 NiFe 膜之微結構分析

圖 4-6 為變化 8-12 cm 雙極距之 XRD 圖(由於電鍍槽限制最大距離為 12 cm)，由圖可知在雙極距為 8 cm 時 NiFe 膜具有 F.C.C.與 B.C.C.兩個相，而當雙極距離增加時轉變為單相 F.C.C.結構，呈現高度的(111)方位取向，並且在極距為 12 cm 時有較好的結晶性。這可能是因為在極距較近的時候電力線分布較密集，造成 NiFe 之組成比例變化所致。在圖中其 NiFe (111)繞射峰由低角度往高角度偏移，這代表其晶格面較窄，可能為成分之變化以及在距離較遠時累積之拉伸應力較小導致。

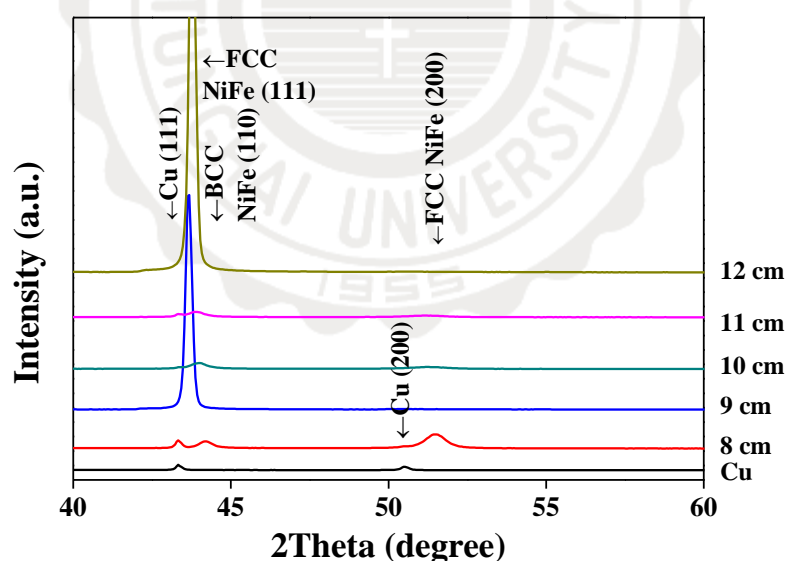


圖 4-6 變化不同雙極距之 XRD 圖

4.2.2. 雙電極距離對 NiFe 膜之表面形貌分析

圖 4-7 為變化不同雙極距之 AFM 圖，在變化不同極距下電鍍 NiFe 膜之表面粗糙度皆介於 5-30 nm 之間。圖 4-8 為變化不同雙極距與表面粗糙度之關係圖，在雙極距為 8-10 cm 時，其粗糙度有自 11 nm 上升至 29 nm，而在 11 cm 時下降至 6.24 nm，後又升至約 15 nm 之趨勢。並由圖 4-9 變化不同雙極距之 SEM 圖得出，在極距 9-10 cm 時 NiFe 之結晶性較差，而在極距為 12 cm 時其晶粒大小約為 500 nm，這樣的現象可能是由於其成分在極距為 12 cm 時結晶性較好之故。

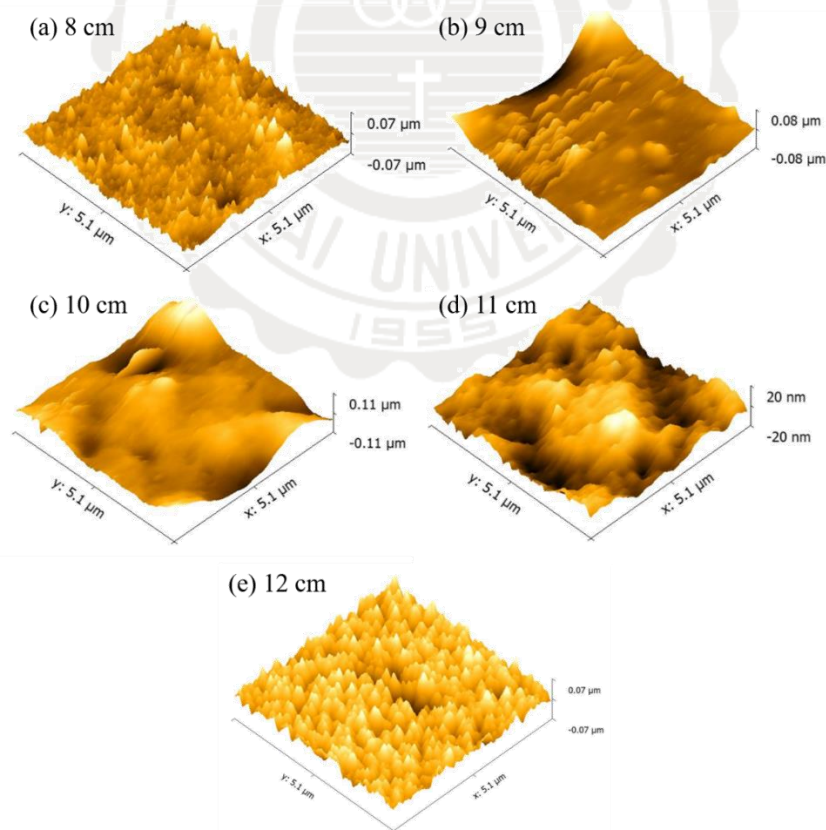


圖 4-7 變化不同雙極距之 AFM 圖

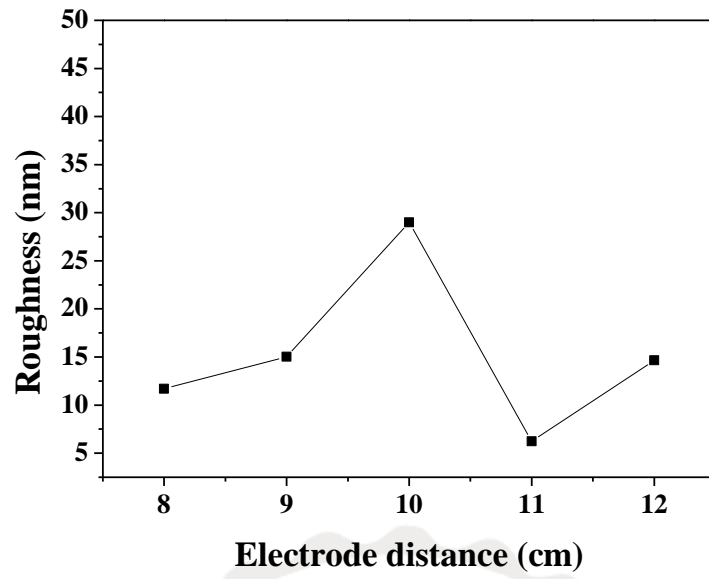


圖 4-8 變化不同雙極距與表面粗糙度之關係圖

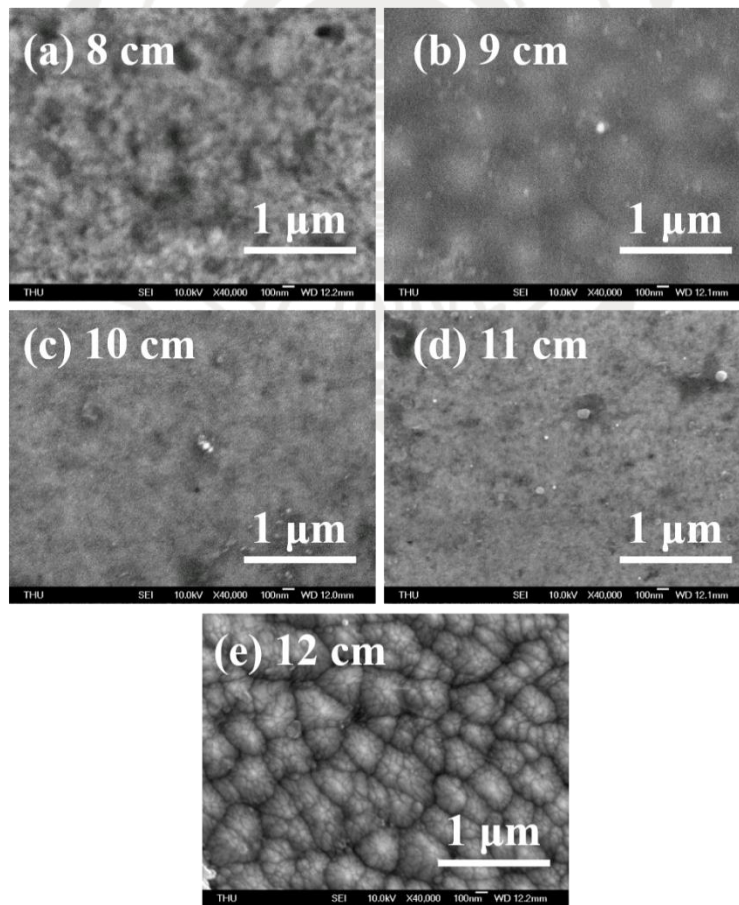


圖 4-9 變化不同雙極距之 SEM 圖

4.2.3. 雙電極距離對 NiFe 膜之磁特性分析

圖 4-10 為變化不同雙極距之磁滯曲線圖。在雙極距為 8 cm 時展現了雙肩曲線，這是由於 NiFe 膜擁有兩相共存的結構導致。當雙極距離越來越遠時，NiFe 膜之 H_c 自極距為 8 cm 時的 15.18 Oe 下降至 12 cm 時之 3.78 Oe。這樣的趨勢，在圖 4-11 變化不同雙極距與 NiFe 矯頑磁力之關係圖也可見。其可能為成分之變化以及如圖 4-6 之 XRD 圖所示，在距離較遠時累積之拉伸應力較小導致。



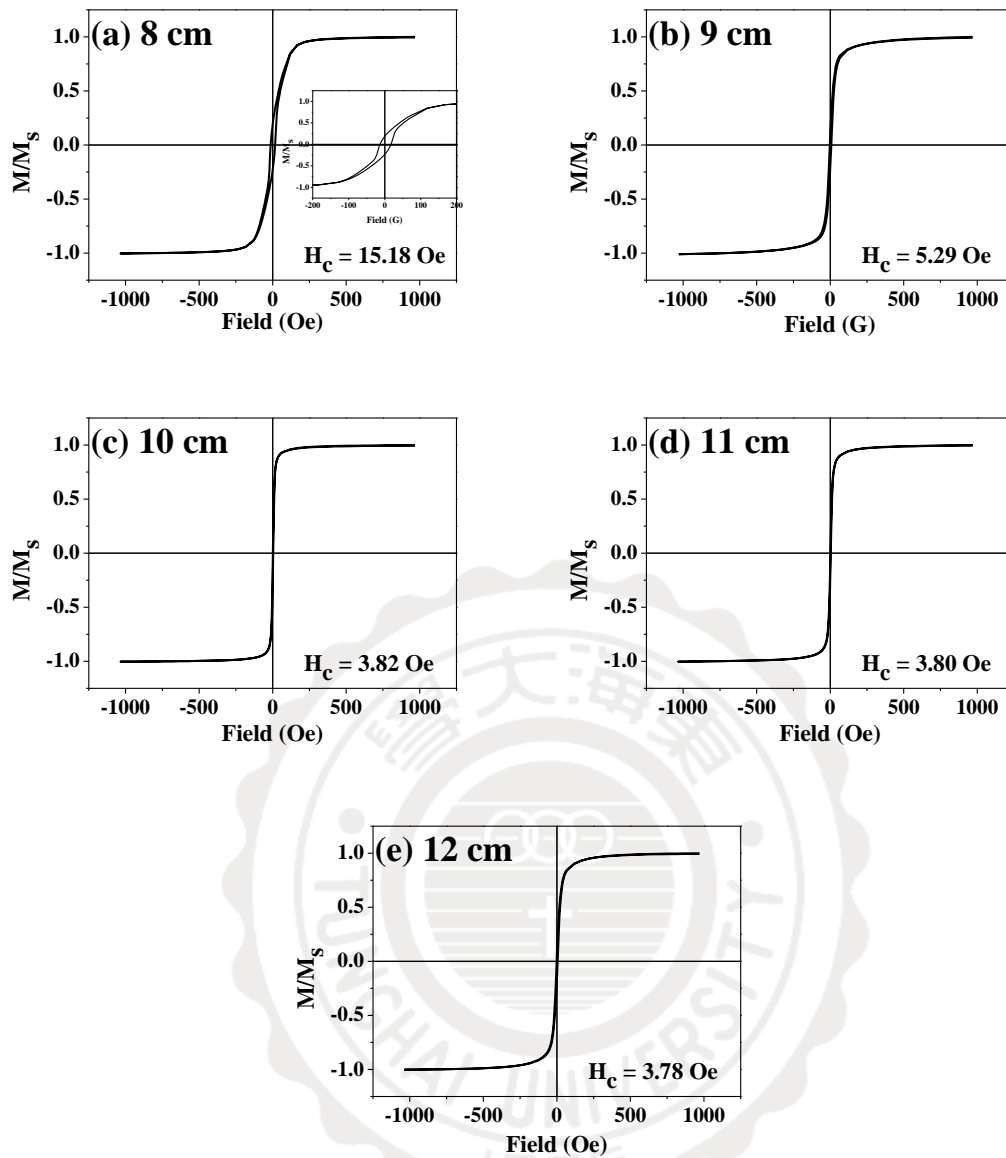


圖 4-10 變化不同雙極距之磁滯曲線圖

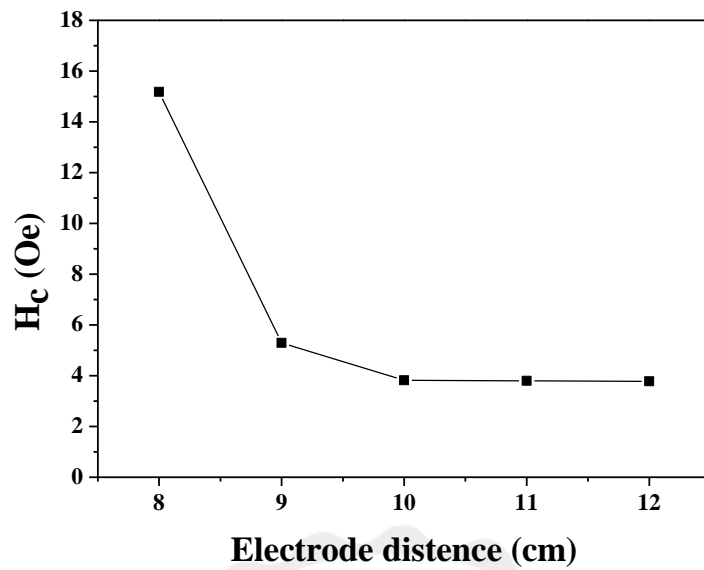


圖 4-11 變化不同雙極距與 NiFe 矯頑磁力之關係圖

4.2.4. 小結

在雙極距為 8 cm 時 NiFe 膜具有 F.C.C.與 B.C.C.兩個相，這也導致了雙肩曲線產生，而當雙極距離增加時轉變為單相 F.C.C.結構，呈現高度的(111)方位取向，並且在極距為 12 cm 時有較好的結晶性。當雙極距離越遠時其 H_c 越小，而在雙極距為 12 cm 時其 H_c 達到最小之 3.78 Oe。而 NiFe (111)繞射峰由低角度往高角度偏移，其可能為成分之變化以及在距離較遠時累積之拉伸應力較小導致。

4.3 改變電流密度(0.25-1 A/dm², ASD) 效應對 NiFe 電

鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響

由 4.1 以及 4.2 節之結果呈現出在糖精添加量為 2 g/L、雙極距離為 12 cm 時擁有較小的矯頑磁力。在電沉積技術中，電流密度可以控制沉積速率，這也間接影響了膜的應力大小。本節要討論的是電流密度對於 NiFe 膜的影響，藉由改變電流密度(0.25-1 A/dm², ASD)來探討其微結構、表面形貌以及磁特性。而改變電流密度之相關參數如下表 4-3。

表 4-3 改變電流密度之相關參數

材料	製程方式	雙極距離
Ta	磁控濺鍍	
Cu	磁控濺鍍	
NiFe	電鍍	8-12 cm

4.3.1. 電流密度對 NiFe 膜之微結構分析

圖 4-12 為變化不同電流密度之 XRD 圖，由圖所見在電流密度為 0.25 A/dm^2 時其結構為 B.C.C. 結構之 (110) 方位取向主導。而電流密度高於 0.25 A/dm^2 的參數，皆呈現高度 F.C.C. 結構之 (111) 優選方位取向，並且隨著電流密度增加，繞射峰有朝著低角度偏移的趨勢，這可能是因為鍍製速度變快而產生了拉伸應力，導致其晶格面被拉伸所致。並且在電流密度為 1 A/dm^2 時發生 NiFe 膜劈裂的情形，這也是應力過大所致。

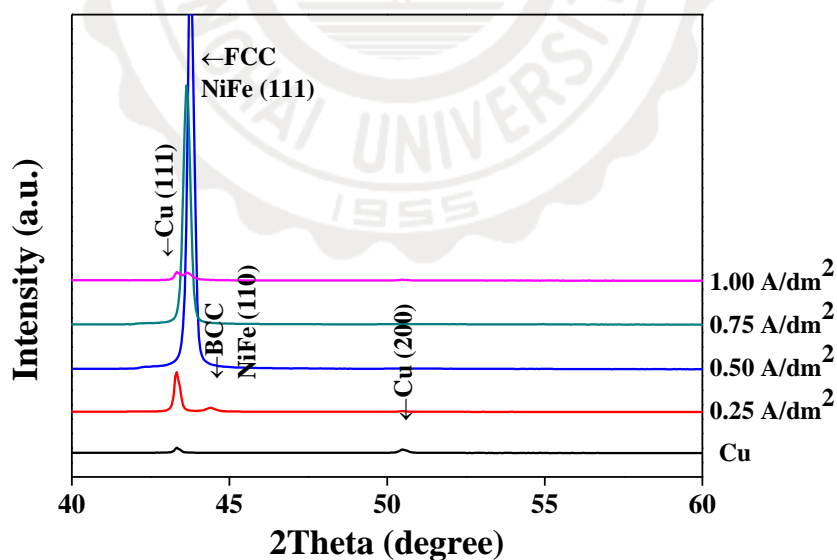


圖 4-12 變化不同電流密度之 XRD 圖

4.3.2. 電流密度對 NiFe 膜之表面形貌分析

圖 4-13 為變化電流密度之 AFM 圖，當電流密度變大時，其表面粗糙度由 18 nm 上升至 34 nm，有明顯變粗糙的趨勢，由圖 4-14 之變化電流密度與粗糙度之關係圖可證之。這可能是因為其在電流密度增加時，晶粒會快速的成長，這由圖 4-15 電流密度 0.5 A/dm^2 之約 500 nm 上升至 0.75 A/dm^2 之約 650 nm 的 SEM 圖可證，這導致了表面形貌變得較為粗糙。

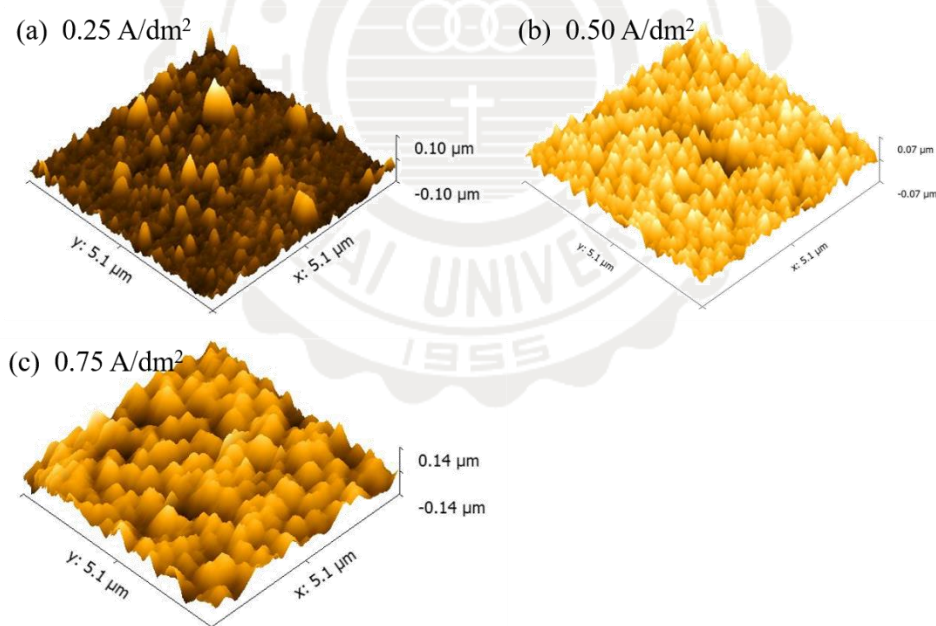


圖 4-13 變化電流密度之 AFM 圖

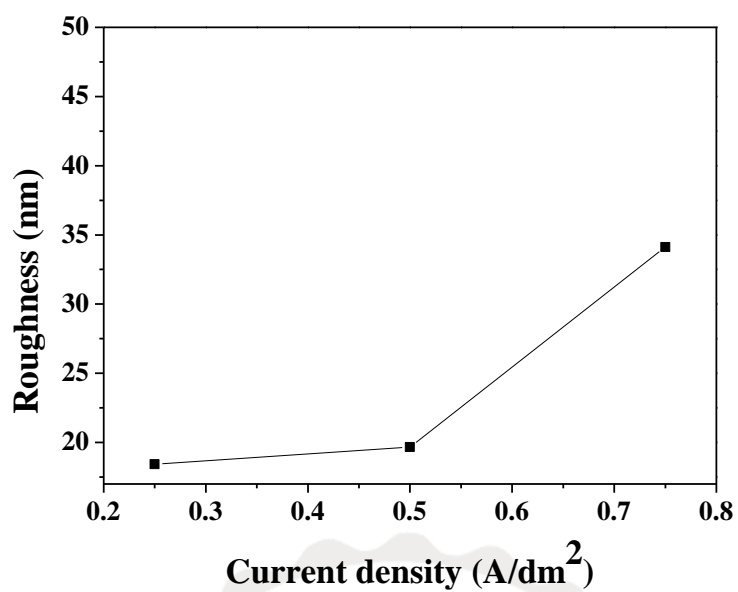


圖 4-14 變化電流密度與粗糙度之關係圖

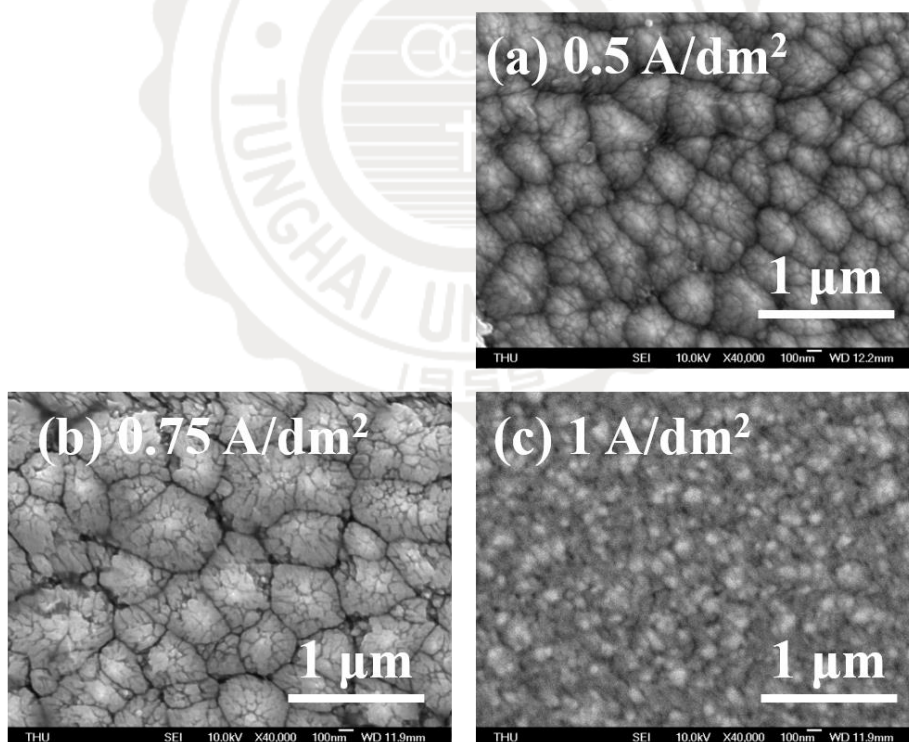


圖 4-15 變化電流密度之 SEM 圖

4.3.3. 電流密度對 NiFe 膜之磁特性分析

圖 4-16 為變化電流密度之磁滯曲線圖，其中矯頑磁力從電流密度為 0.5 A/dm^2 時的 3.78 Oe ，上升至電流密度為 1 A/dm^2 時的 8.75 Oe ，可能是因膜內拉伸應力增加導致，由前述之圖 4-12XRD 圖的 NiFe (111)繞射峰向低角度偏移可證之。而在電流密度為 0.25 A/dm^2 時，其矯頑磁力異常的大，這可能是因其電流密度太小使得 Ni 與 Fe 原子的沉積速率變化影響其成分，因此影響其磁特性。而由圖 4-17 之趨勢圖得之，在電流密度的選擇上，當電流密度為 0.5 A/dm^2 時可以得到較小之矯頑磁力。

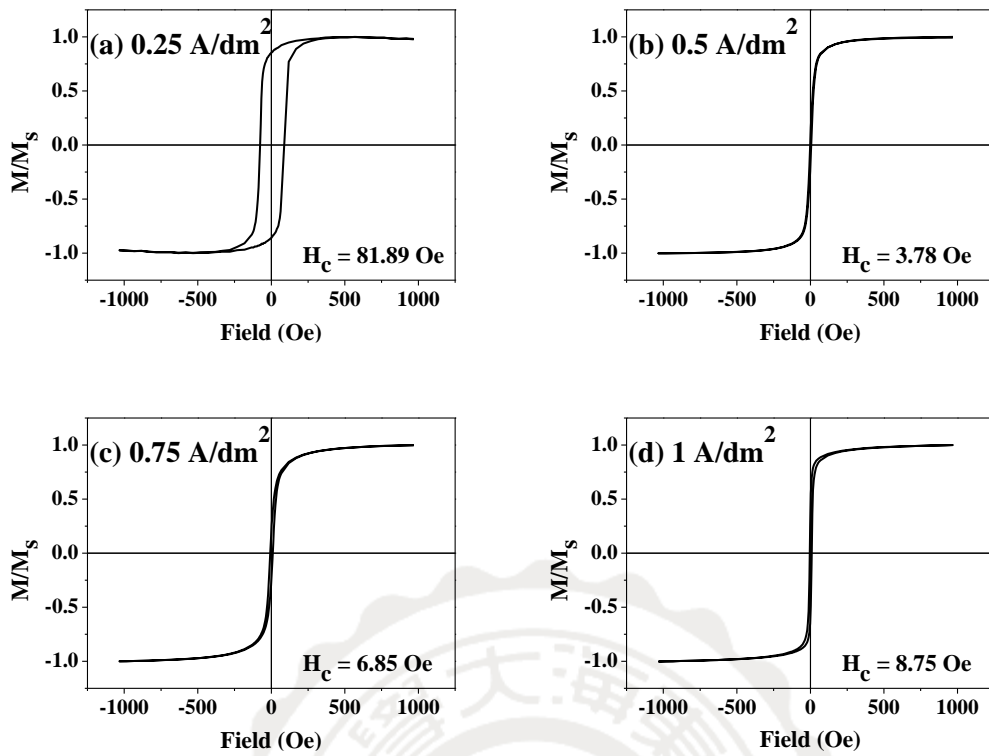


圖 4-16 變化電流密度之磁滯曲線圖

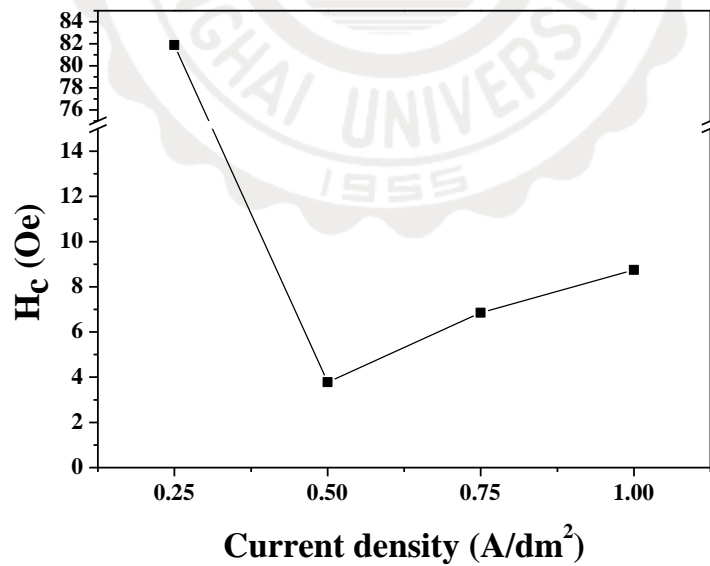


圖 4-17 變化不同電流密度與 NiFe 矯頑磁力之關係圖

4.3.4. 小結

電流密度為 0.25 A/dm^2 時其結構為 B.C.C.結構之(110)方位取向主導。電流密度高於 0.25 A/dm^2 的參數，皆呈現高度 F.C.C.結構之(111)優選方位取向，並且隨著電流密度增加，繞射峰有朝著低角度偏移的趨勢，這可能是因為鍍製速度變快而產生了拉伸應力所導致，這也使得在電流密度達到 1 g/L 時發生了劈裂的現象。並且其矯頑磁力從電流密度為 0.5 A/dm^2 時的 3.78 Oe ，上升至電流密度為 1 A/dm^2 時的 8.75 Oe ，這可能是由於上述之膜內拉伸應力增加所導致。而在電流密度為 0.25 A/dm^2 時，其矯頑磁力異常的大，可能是因其電流密度太小使得 Ni 與 Fe 原子的沉積速率變化導致影響其成分，因此改變了其磁性。

4.4 不同 Cu 底層厚度效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響

在玻璃基板上電鍍需要一層導電層，而 Cu 為一種良好的導電性材料，且也擁有 F.C.C.結構，因此選擇 Cu 作為此導電層，但由於直接將 Cu 鍍製在玻璃基板上非常容易剝落，因此在中間加入了 20 nm 之 Ta 層。而本節實驗藉由改變 Cu 底層厚度觀察 NiFe 膜之微結構、表面形貌以及磁特性。其相關參數如下表 4-4 所示。

表 4-4 改變陰陽雙極距之相關參數

材料	製程方式	厚度
Ta	磁控濺鍍	20 nm
Cu	磁控濺鍍	50-300 nm
NiFe	電鍍	24 μm

4.4.1. 底層厚度對 NiFe 膜之磁特性分析

圖 4-18 為底層電極之 XRD 圖，沉積在玻璃基板上之 Cu/Ta，由於其晶格常數之差異，導致其結構受到應力的影響，使其繞射峰與單純銅的哈氏片(Hull Cell Cathodes)相比，有往高角度偏移的趨勢。並且隨著厚度的增加，其結晶性也隨之增加。

圖 4-19 為改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 XRD 圖，在底層為哈氏片、50、100 nm 時 NiFe 膜皆擁有(111)以及(200)方位取向，而當底層厚度上升至 200、300 nm 時 NiFe 膜呈現高度的(111)優選方位取向，這可能是因為其底層之(111)方位取向之結晶性較好之故。

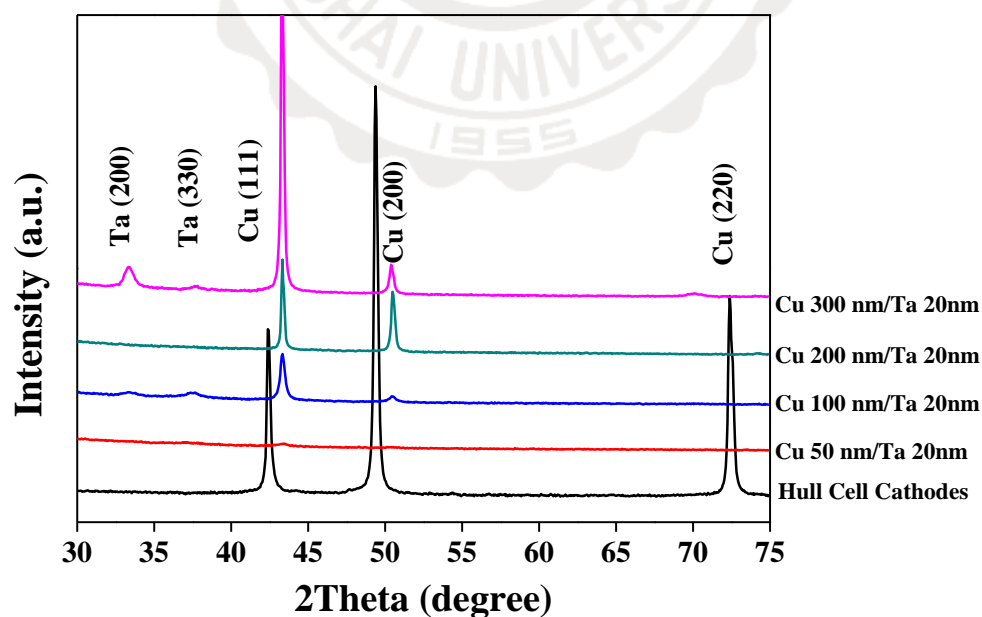


圖 4-18 底層電極之 XRD 圖

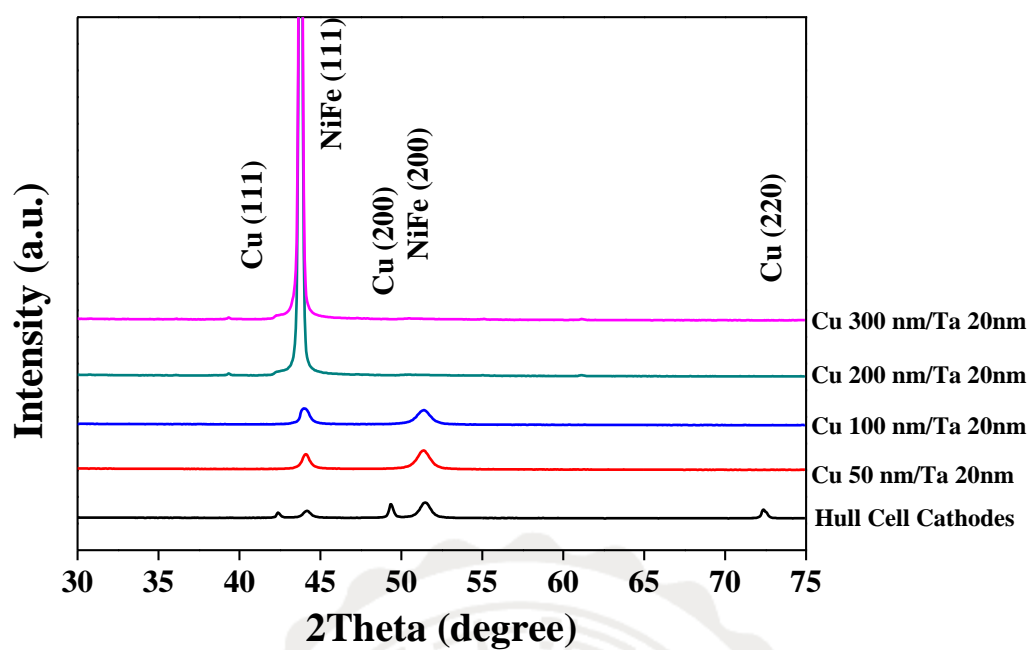


圖 4-19 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 XRD 圖

4.4.2. 底層厚度對 NiFe 膜之表面形貌分析

圖 4-20 為改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 AFM 圖，由圖可知在底層厚度大於 100 nm 時，其粗糙度由 12 nm 上升至 300 nm 之 21 nm，這由圖 4-21 之趨勢圖也可看出，並且利用哈氏片鍍製之 NiFe 膜具有 12.65 nm 的粗糙度。圖 4-22 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 SEM 圖，可以看出在 Cu 底層 50-100 nm 時，其結晶性較差，而在底層厚度 200 nm 時有好的結晶性(晶粒約 500 nm)，而厚度 300 nm 晶粒成長至約 700 nm。

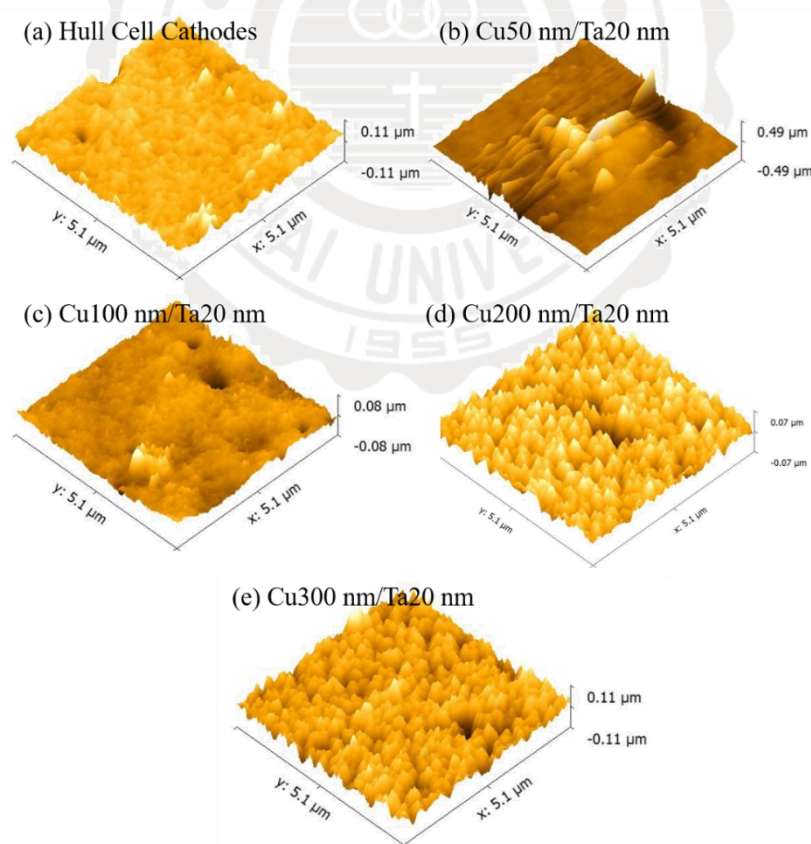


圖 4-20 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 AFM 圖

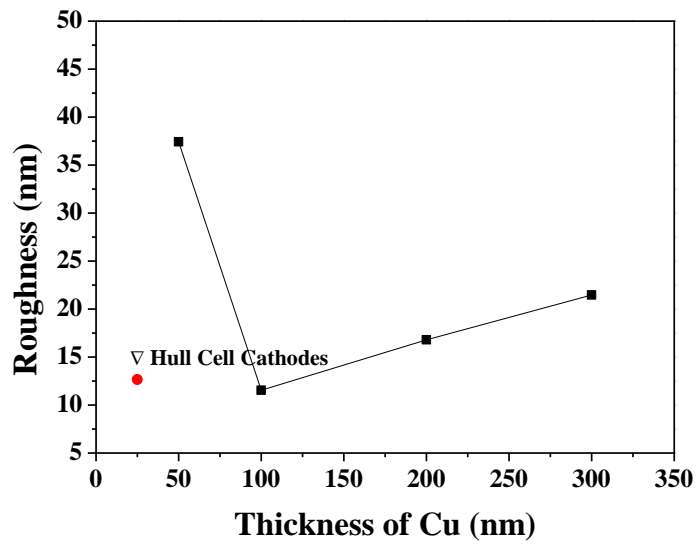


圖 4-21 改變不同底層厚度與粗糙度之關係圖

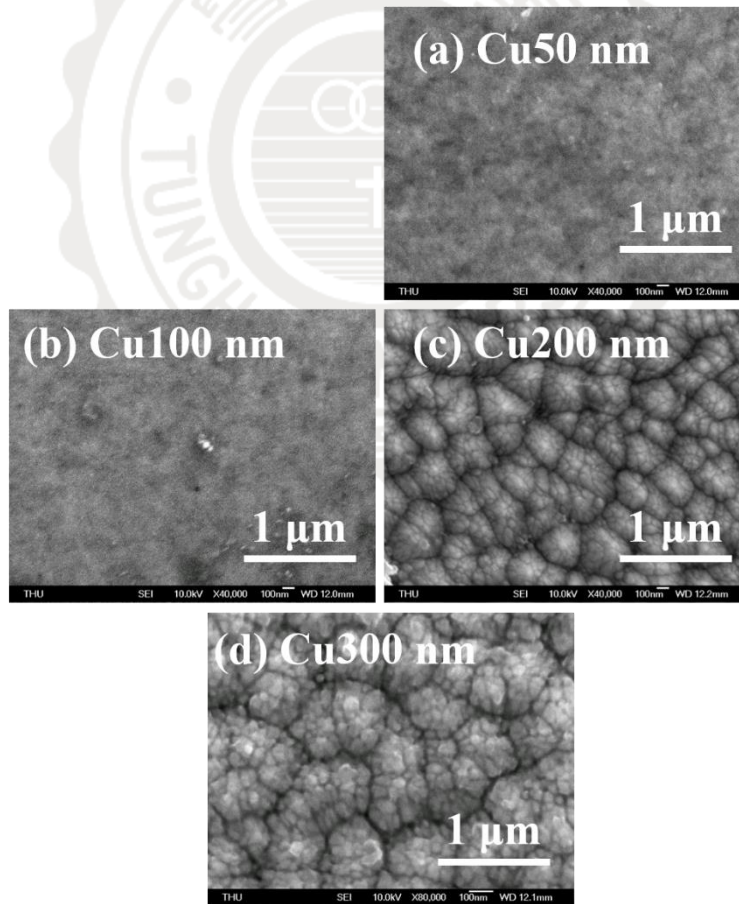


圖 4-22 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之 SEM 圖

4.4.3. 底層厚度對 NiFe 膜之磁特性分析

圖 4-23 為改變不同底層厚度之 NiFe 膜之磁滯曲線圖，從圖 4-19 之 XRD 圖可以看出哈氏片之繞射峰為等方性，並且擁有較強的(200)峰，因此在鍍製成膜後可能會有其他相產生，且在 Cu 厚度為 50-100 nm 時也有類似的情形發生，這也造成上述樣品皆有雙肩曲線的出現，並且擁有較大之 H_c 。由圖 4-24 所示，當改變底層厚度時，NiFe 膜之矯頑磁力隨著底層厚度增加而下降，這可能是因為當膜後變厚時 NiFe 膜(111)方位取向之結晶較好之故。

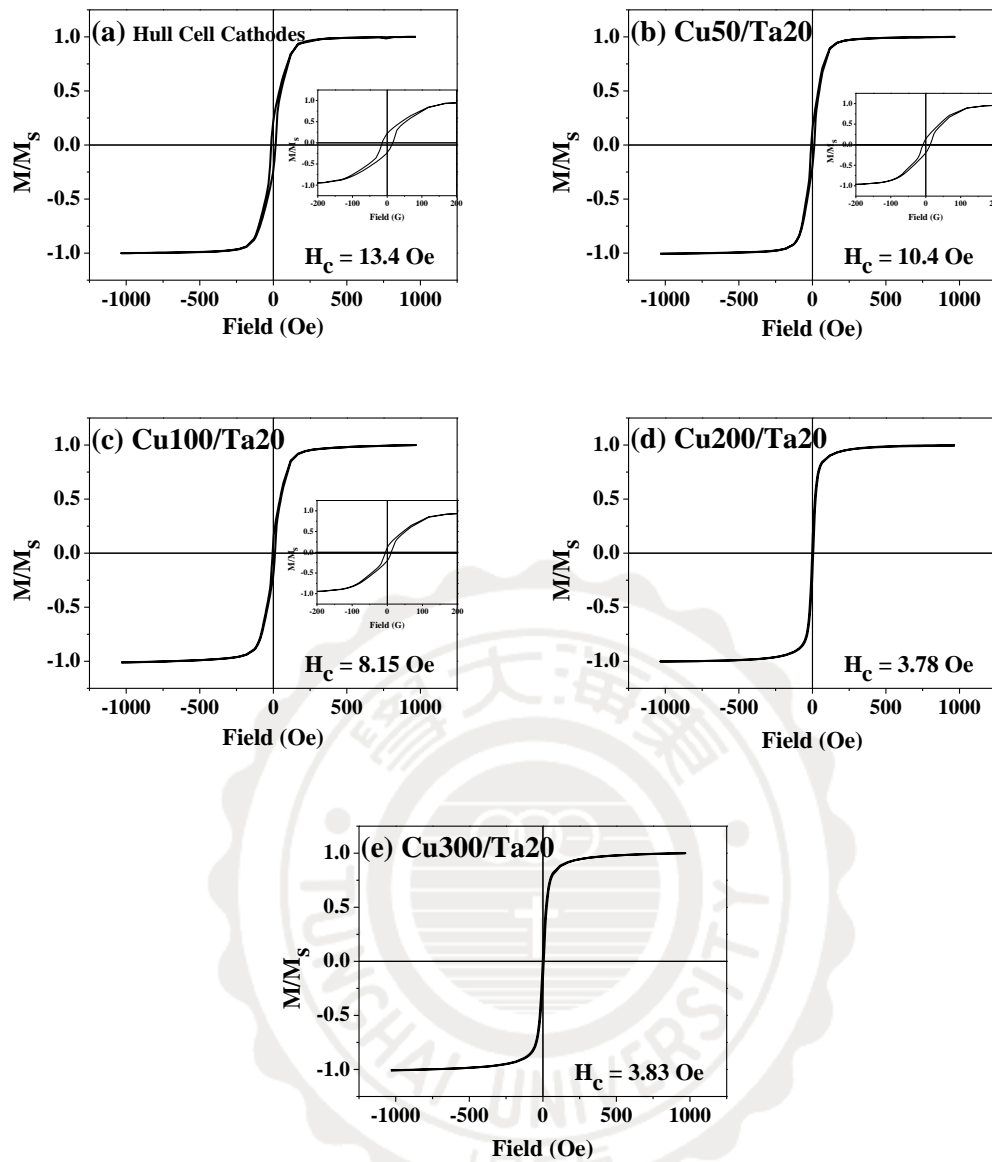


圖 4-23 改變不同底層厚度之 NiFe 膜之磁滯曲線圖

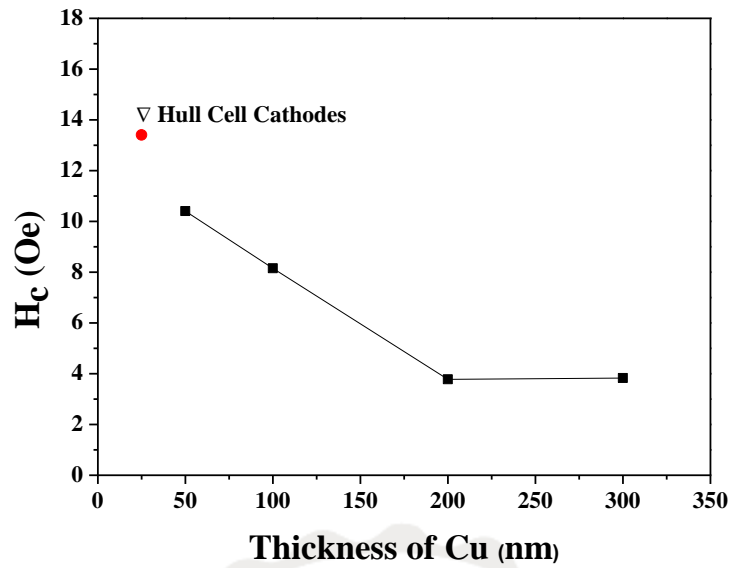


圖 4-24 改變不同底層厚度與 NiFe 矯頑磁力之關係圖

4.4.4. 小結

由哈氏片與銅薄膜之 XRD 圖可以看出，NiFe 膜生長在哈氏片與 Cu 薄膜厚度為 50、100 nm 時，擁有(200)方位取向之繞射峰，而在 Cu 薄膜厚度上升至 200~300 nm 時，則具有高度的(111)優選方位取向，另外由於哈氏片與生長在玻璃基板上之銅薄膜所受之應力不同，所以有繞射峰偏移的現象。而由這些底層為電極所鍍製之 NiFe 膜，皆擁有較為平坦之表面形貌。但在底電極為哈氏片以及 50~100 nm 時，由於擁有第二相的產生，因此其磁滯曲線會有雙肩曲線的現象產生。並且當底層 Cu 膜厚度上升時， H_c 有從底層厚度為 50 nm 時的 10.4 Oe 下降的趨勢，並在底層厚度為 200 nm 時有最小之 H_c (3.78 Oe)。

4.5 變化 NiFe 電鍍層厚度之組成、結構、微結構、表

面形貌及磁性之研究

在本篇研究過程中發現，溶液配方在未加 Ni_2CO_3 時，所製備之 NiFe 膜擁有較理想之矯頑磁力，因此本節討論在未加 Ni_2CO_3 時，固定 2 g/L 之糖精添加量，利用 0.5 A/dm^2 之電流密度以及 12 cm 之雙極距作為鍍製條件，並固定底層之厚度 200 nm，最後再透過控制鍍製時間來掌握膜之成長情形，進而了解電鍍法在成膜過程中的微結構、表面形貌、成分以及磁特性之變化。其相關參數如下表 4-5。

表 4-5 電鍍 NiFe 成長情形之相關參數

材料	製程方式	厚度
Ta	磁控濺鍍	20 nm
Cu	磁控濺鍍	200 nm
NiFe	電鍍	0.4-24 μm

4.5.1. 不同厚度的 NiFe 膜之微結構分析

圖 4-25 為不同厚度 NiFe 膜之 XRD 圖。不同厚度膜皆屬於面心立方(F.C.C.)之結構，當膜厚約為 0.4-0.8 μm 時，從 XRD 圖難以看出其 NiFe 繞射峰，而後(111)方位取向之繞射峰主導其膜之生長至 2.4 μm ，最後到 14.4 μm 之生長皆由(111)以及(200)方位取向共同生長。

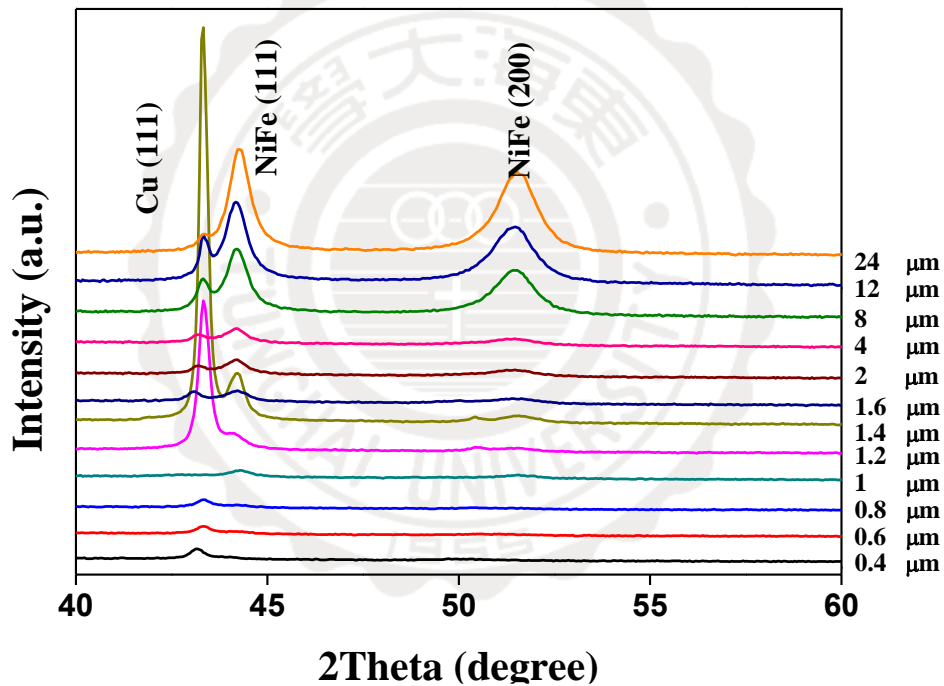


圖 4-25 不同厚度 NiFe 膜之 XRD 圖

4.5.2. 不同厚度的 NiFe 膜之表面形貌分析

由圖 4-26(a)-(c)之 AFM 圖，對照圖 4-19(a)-(c)之 SEM 圖，可以看出在膜厚為 0.4-0.6 μm 時，其表面形貌擁有較多孔洞。在圖 4-26(a)所示，在膜厚為 0.4 μm 時，膜面因有較多孔洞，因此其粗糙度約在 12.17 nm。當膜厚增至 0.6 μm 時，表面之粗糙度也隨之上升至 16.17 nm。當膜厚上升至 0.8 μm 時，其表面形貌較為緻密，因此粗糙度也隨之下降至 6.36 nm。

由圖 4-26(d)-(h)與圖 4-27(d)-(h)可以看到 NiFe 膜在厚度由 1 μm 上升至 2 μm 時，由於表面形貌越來越緻密。由圖 4-28 之趨勢圖所示，在此範圍內之表面形貌皆相較平坦。而隨著膜厚變厚至 24 μm ，其表面粗糙度逐漸提升至接近 20 nm。

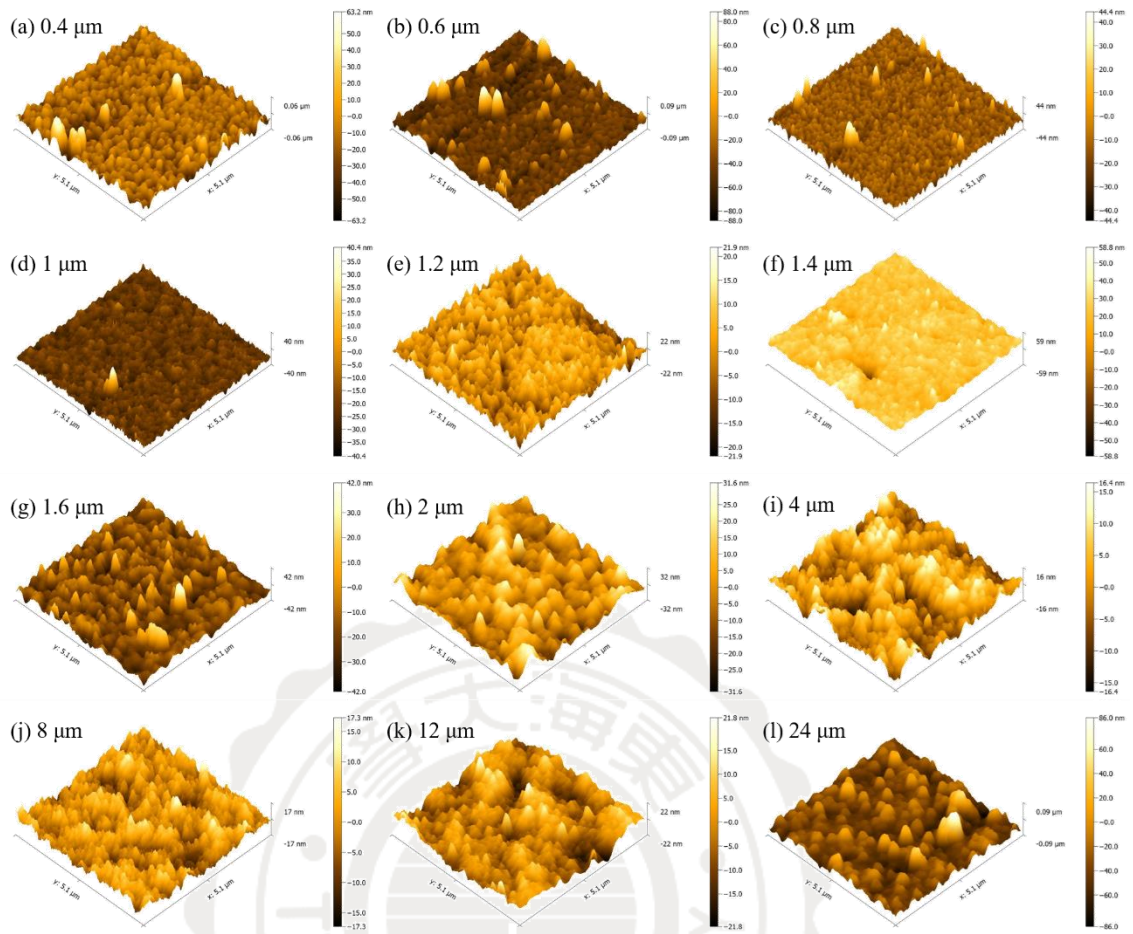


圖 4-26 不同厚度 NiFe 膜之 AFM 圖

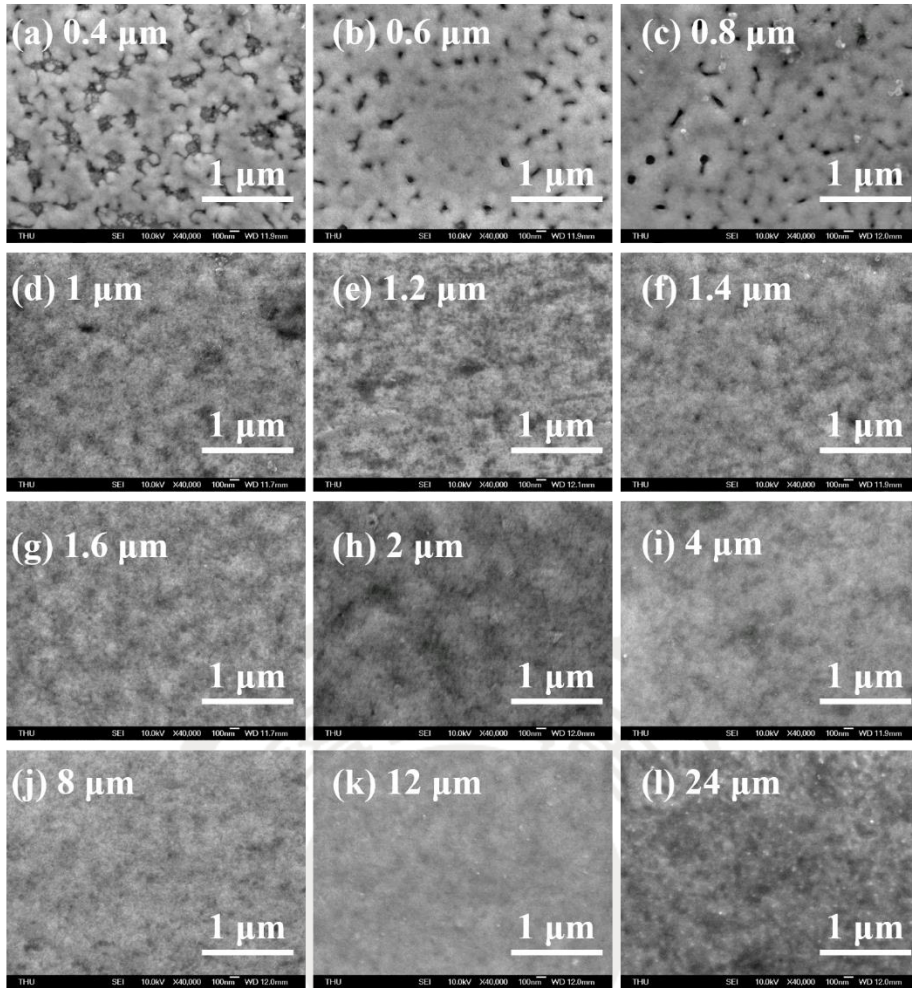


圖 4-27 不同厚度 NiFe 膜之 SEM 圖

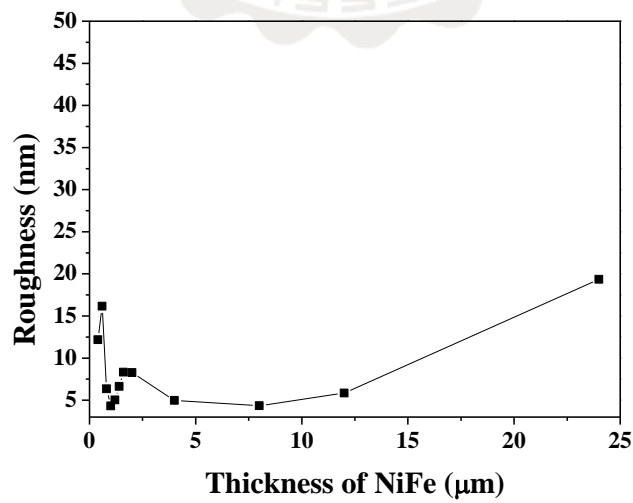


圖 4-28 NiFe 膜厚度與粗糙度之關係圖

4.5.3. 不同厚度的 NiFe 膜之成分及磁特性分析

圖 4-30 為不同厚度 NiFe 膜之磁滯曲線圖，由圖可見在膜厚小於 1.2 μm 時其 H_c 較大，其原因是由於其成分之不同導致，當 Ni 含量自約 60 % 上升至約 80 % 時，其 H_c 有明顯的下降(圖 4-32)。如圖 4-29 所示，在膜後為 1.2 μm 以下時，隨著厚度的提升，其 Ni 之含量也會隨之提升(60-80%)，這可以歸因於初始狀態下 Ni 與 Fe 在電鍍過程中沉積速率不同所致。如圖 4-31 所示，由於在 1.2 μm 後 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 膜之成分趨於穩定，並且隨著厚度的提高， H_c 由 1.2 μm 之 3.85 Oe 持續下降至 8 μm 之 0.23 Oe，而在厚度 8-24 μm 時其 H_c 由 0.23 Oe 逐漸提升至 1.1 Oe，這是由於膜之表面粗糙度變大所致。

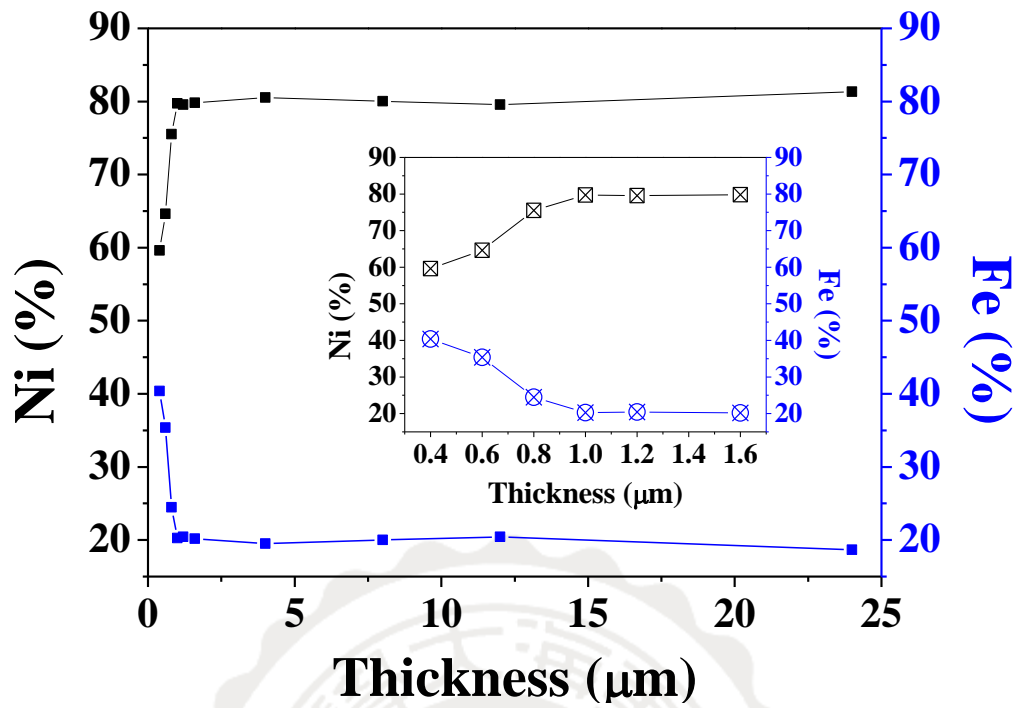
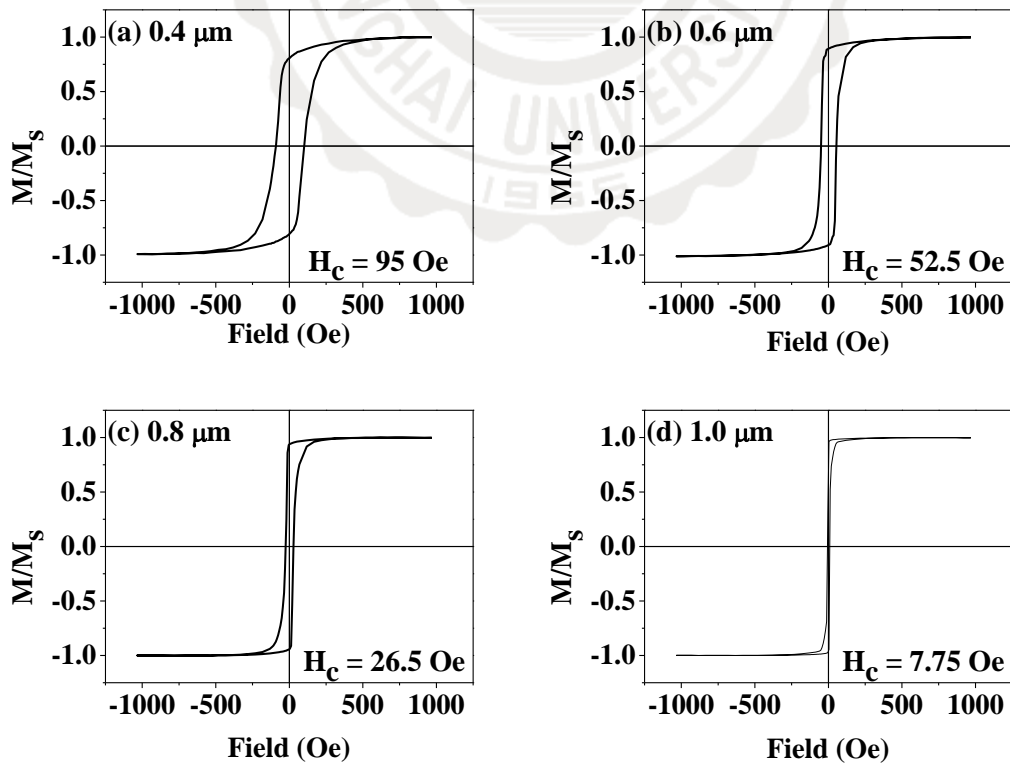


圖 4-29 不同厚度 NiFe 膜之成分分析圖



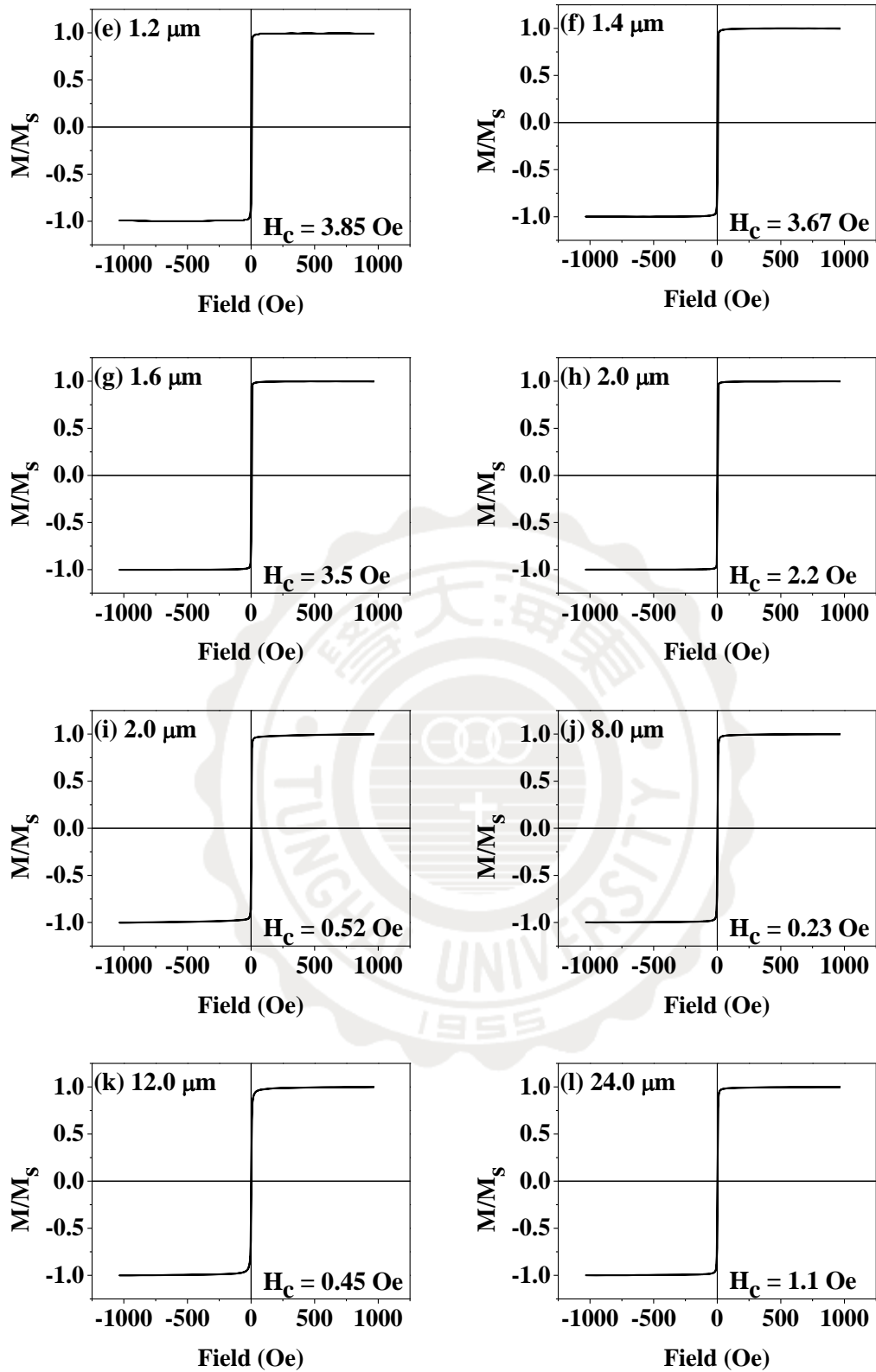


圖 4-30 不同厚度 NiFe 膜之磁滯曲線圖

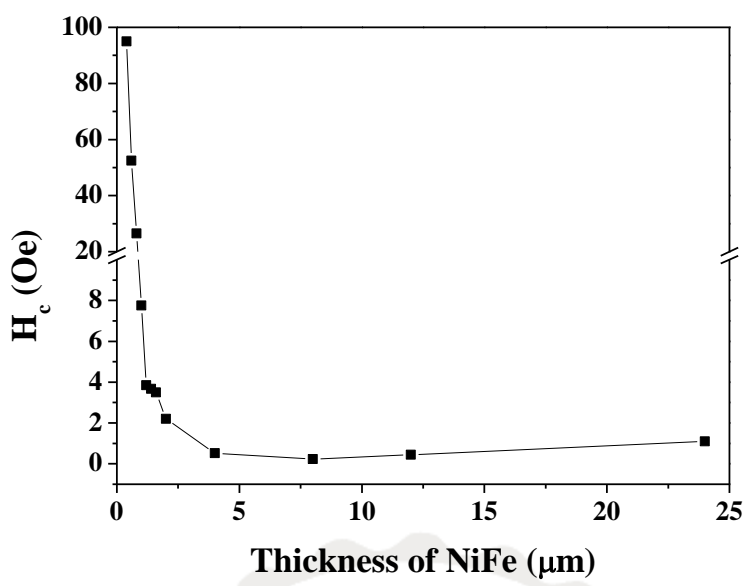


圖 4-31 不同厚度 NiFe 膜之矯頑磁力趨勢圖

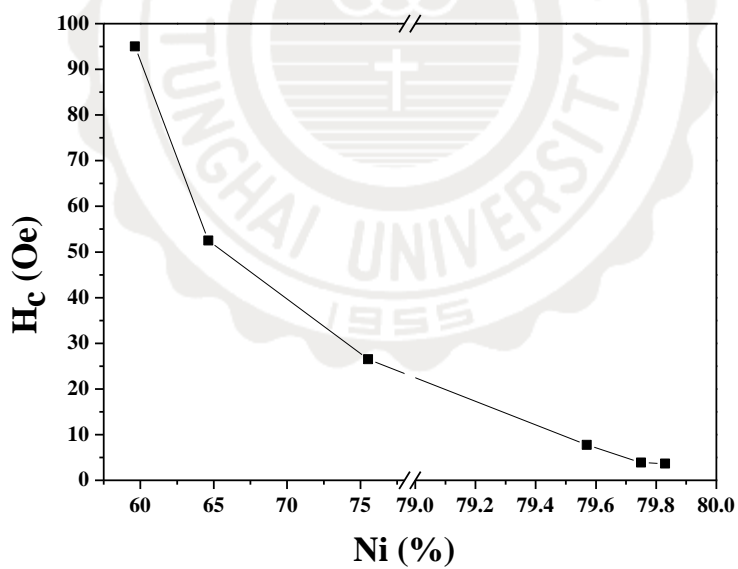


圖 4-32 Ni 含量對矯頑磁力之影響

4.5.4. 不同厚度的 NiFe 膜之磁阻特性分析

由圖 4-33 不同厚度 NiFe 膜之 AMR 曲線可知，在厚度為 2-8 μm 時，其 AMR Ratio 由 0.6 % 上升至 1.1 %，這是由於在 2-8 μm 時，粗糙逐漸下降，這導致了 AMR Ratio 之提升。而在 NiFe 厚度 12-24 μm 時，由於粗糙度逐漸上升之故，因此導致其 AMR Ratio 自 1.1 % 下降至 0.9 %。

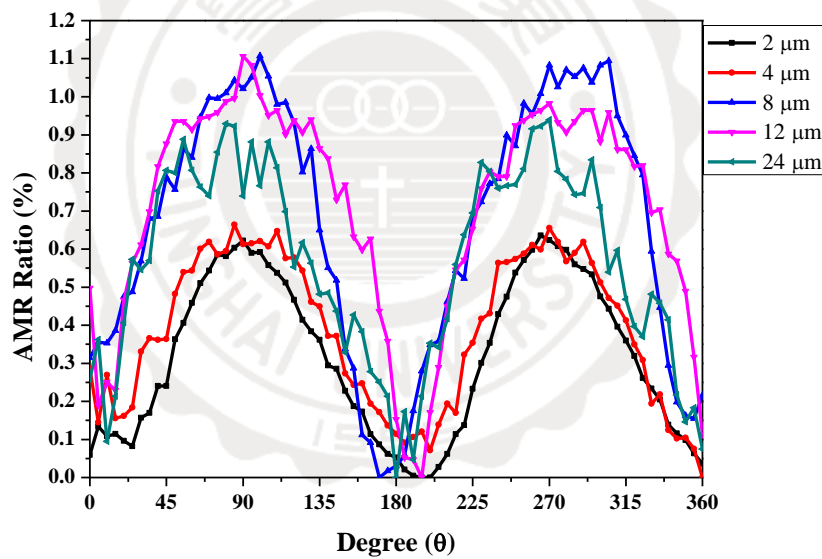


圖 4-33 不同厚度 NiFe 膜之 AMR 曲線

4.5.5. 小結

在膜後的變化過程中其結構皆屬於面心立方(F.C.C.)，當膜厚約為 0.4-0.8 μm 時，從 XRD 圖難以看出其 NiFe 繞射峰，而後(111)方位取向之繞射峰主導其膜之生長至 2.4 μm ，最後到 14.4 μm 之生長皆由(111)以及(200)方位取向共同生長。

當膜厚為 0.4 μm 時，因有較多孔洞之影響，因此其粗糙度約為 12.17 nm。膜厚增至 0.6 μm 時，表面之粗糙度也隨之上升至 16.17 nm。而膜厚上升至 0.8 μm 時，其表面形貌較為緻密，因此粗糙度也隨之下降至 6.36 nm。在 NiFe 膜在厚度由 1 μm 上升至 2 μm 時，由於表面形貌越來越緻密。在此範圍內之表面形貌皆相較平坦。但隨著膜厚變厚至 24 μm ，其表面粗糙度逐漸提升至接近 20 nm。

在膜厚為 1.2 μm 以下時，隨著厚度的提升，其 Ni 之含量也會隨之提升(60-80%)，這可以歸因於初始狀態下 Ni 與 Fe 在電鍍過程中沉積速率不同所致。而由於在 1.2 μm 後 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 膜之成分趨於穩定，並且隨著厚度的提高， H_c 由 1.2 μm 之 3.85 Oe 持續下降至 8 μm 之 0.23 Oe，而在厚度 8-24 μm 時其 H_c 由 0.23 Oe 逐漸提升至 1.1 Oe，這是由於膜之表面粗糙度變大所致。

在厚度為 2-8 μm 時，AMR Ratio 由 0.6 % 上升至 1.1 %，這是由

於在 2-8 μm 時，粗糙度逐漸下降導致 AMR Ratio 之提升。而在 NiFe 厚度 12-24 μm 時，粗糙度逐漸上升導致了其 AMR Ratio 自 1.1 % 下降至 0.9 %。



第五章 討論

1. 不同糖精之添加量對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響

本實驗以玻璃為基板，為防止底電極 Cu 膜剝落，以濺鍍法製備 Ta 膜於其上，在藉由傳統 DC 電鍍法，鍍製 NiFe 膜於 Cu 電極上。實驗結果顯示透過在電鍍液中增加糖精添加量，NiFe 膜之表面粗糙度有由約 15 nm 降低至約 5 nm 的效果，而添加量超過 3 g/L 時，電鍍 NiFe 膜之結構會有 F.C.C.與 B.C.C.兩相共存的現象。當糖精含量增至 5 g/L 時，其粗糙度上升至約 22 nm。糖精添加 1-2 g/L 時，因其粗糙度下降，其矯頑磁力自 4.06 Oe 下降至 3.78 Oe。而因 F.C.C.與 B.C.C.兩項共存而導致的雙肩曲線出現，並且在糖精添加量超過 3 g/L 後，因第二相的產生導致其 H_c 較 2 g/L 高，並在添加 3-4 g/L 時其 H_c 隨著表面粗糙度下降，自 8.4 Oe 降至 7.3 Oe。而在添加量為 5 g/L 時又因粗糙度上升，而使得其 H_c 升至 9.23 Oe。

2. 改變雙極距(8-12 cm)效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形

貌以及磁特性之影響

雙極距為 8 cm 時 NiFe 膜具有 F.C.C.與 B.C.C.兩個相，這也導致了雙肩曲線產生，當極距增加時轉變為單相 F.C.C.結構，呈現高度的(111)方位取向，並且在 12 cm 時有較好的結晶性。而 NiFe (111)繞射峰由低角度往高角度偏移，其可能為成分之變化以及在距離較遠時累積之拉伸應力較小導致。因此當雙極距離越遠時其 H_c 越小，而在雙極距為 12 cm 時其 H_c 達到最小之 3.78 Oe。

3. 改變電流密度(0.25-1 A/dm², ASD) 效應對 NiFe 電鍍膜

之結構、表面形貌以及磁特性之影響

電流密度為 0.25 A/dm² 時其結構為 B.C.C.結構之(110)方位取向主導，且矯頑磁力異常的大，這可能是因其電流密度太小使得 Ni 與 Fe 原子的沉積速率變化導致影響其成分，因此改變了其磁特性。電流密度高於 0.25 A/dm² 的參數，皆呈現高度 F.C.C.結構之(111)優選方位取向，並且隨著電流密度增加，繞射峰有朝著低角度偏移的趨勢，這可能是因為鍍製速度變快而產生了拉伸應力所導致，這也使得在電流

密度達到 1 g/L 時發生了劈裂的現象。並且其矯頑磁力從電流密度為 0.5 A/dm² 時的 3.78 Oe，上升至電流密度為 1 A/dm² 時的 8.75 Oe，這可能是由於上述之膜內拉伸應力增加所導致。

4. 不同 Cu 底層厚度效應對 NiFe 電鍍膜之結構、表面形貌以及磁特性之影響

由哈氏片與銅薄膜之 XRD 圖可以看出，NiFe 膜生長在哈氏片與 Cu 薄膜厚度為 50、100 nm 時，擁有(200)方位取向之繞射峰，而在 Cu 薄膜厚度上升至 200~300 nm 時，則具有高度的(111)優選方位取向，另外由於哈氏片與生長在玻璃基板上之銅薄膜所受之應力不同，所以有繞射峰偏移的現象。而由這些底層為電極所鍍製之 NiFe 膜，皆擁有較為平坦之表面形貌。但在底電極為哈氏片以及 50~100 nm 時，由於擁有第二相的產生，因此其磁滯曲線會有雙肩曲線的現象產生。並且當底層 Cu 膜厚度上升時，H_c 有從底層厚度為 50 nm 時的 10.4 Oe 下降的趨勢，並在底層厚度為 200 nm 時有最小之 H_c (3.78 Oe)。

5. 變化 NiFe 電鍍層厚度之組成、結構、微結構、表面形貌

及磁性之研究

在本篇研究過程中發現，溶液配方在未加 Ni_2CO_3 時，所製備之 NiFe 膜擁有較理想之矯頑磁力，此配方下其膜厚不同 NiFe 厚度之結構皆屬於面心立方(F.C.C.)，當膜厚約為 0.4-0.8 μm 時，從 XRD 圖難以看出其 NiFe 繞射峰，而後(111)方位取向之繞射峰主導其膜之生長至 2.4 μm ，最後到 14.4 μm 之生長皆由(111)以及(200)方位取向共同生長。當膜厚為 0.4 μm 時，因有較多孔洞之影響，因此其粗糙度約為 12.17 nm。膜厚增至 0.6 μm 時，表面之粗糙度也隨之上升至 16.17 nm。而膜厚上升至 0.8 μm 時，其表面形貌較為緻密，因此粗糙度也隨之下降至 6.36 nm。在 NiFe 膜在厚度由 1 μm 上升至 2 μm 時，由於表面形貌越來越緻密。在此範圍內之表面形貌皆相較平坦。但隨著膜厚變厚至 24 μm ，其表面粗糙度逐漸提升至接近 20 nm。NiFe 厚度 1.2 μm 以下時，隨著厚度的提升，其 Ni 之含量也會隨之提升(60-80%)，這可以歸因於初始狀態下 Ni 與 Fe 在電鍍過程中沉積速率不同所致。而由於在 1.2 μm 後 $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ 膜之成分趨於穩定，並且隨著厚度的提高， H_c 由 1.2 μm 之 3.85 Oe 持續下降至 8 μm 之 0.23 Oe，而在厚度 8-24 μm 時其 H_c 由 0.23 Oe 逐漸提升至 1.1 Oe，這是由於膜之表面

粗糙度變大所致。NiFe 厚度為 2-8 μm 時，其 AMR Ratio 由 0.6 % 上升至 1.1 %，這是由於在 2-8 μm 時，粗糙度逐漸下降導致 AMR Ratio 之提升。而在 NiFe 厚度 12-24 μm 時，粗糙度逐漸上升導致了其 AMR Ratio 自 1.1 % 下降至 0.9 %。

表 6 與其他團隊之結果比較

	Rate	Current density	Coercivity (H_c)	Ref.
R. Pereira			0.4	Surface & Coatings Technology S0257-8972(16)31376-7 (2016)
Y. D. Yu		0.0004 A/dm ²	約 35 Oe	Surface Engineering 2012 VOL 28 NO 1
Eitaro Kubo	300 nm/min	500 A/dm ²	約 0.5 Oe	JJAP. 49 (2010) 04DB17
This study	400 nm/min	0.5 A/dm ²	0.23 Oe	

參考文獻

1. 盧志權，AMR 磁感測器設計，台灣磁性技術協會會刊 (2010)
2. Honeywell SENSOR PRODUCTS, “APPLICATIONS OF MAGNETIC POSITION SENSORS”
3. Nathan A. Stutzke, Stephen E. Russek, David P. Pappas, and Mark Tondra, “Low-frequency noise measurements on commercial magnetoresistive magnetic field sensors”, Journal of Applied Physics 97, 10Q107 (2005)
4. Lisa Jogschies, Daniel Klaas, Rahel Kruppe, Johannes Rittinger, Piriya Taptimthong, Anja Wienecke, Lutz Rissing and Marc Christopher Wurz, “Recent Developments of Magnetoresistive Sensors for Industrial Applications”, Sensors 2015, 15, 28665-28689
5. Zhiguang Wang, Xinjun Wang, Menghui Li, Yuan Gao, Zhongqiang Hu, Tianxiang Nan, Xianfeng Liang, Huaihao Chen, Jia Yang, Syd Cash, and Nian-Xiang Sun, “Highly Sensitive Flexible Magnetic Sensor Based on Anisotropic Magnetoresistance Effect”, Adv. Mater. 2016, DOI: 10.1002/adma.201602910
6. P. Dimitrova, S. Andreev, L. Popova, “Thin film integrated AMR sensor for linear position measurements”, Sensors and Actuators A 147, 387–390 (2008)
7. Andra’s Barto’k a, Laurent Daniel a,b,n, Adel Razek, “A multiscale model for thin film AMR sensors”, Journal of Magnetism and Magnetic Materials 326 116–122 (2013)

8. Yunhui Xu, V. Dworak, A. Drechsler, and U. Hartmann, “Anisotropic low-field magnetoresistance of polycrystalline manganite sensors”, *Applied Physics Letters* 74, 2513 (1999)
9. Yue Guo, Junyi Wang, Robert M. White, and Shan X. Wang, “Reduction of magnetic 1/f noise in miniature anisotropic magnetoresistive sensors”, *APPLIED PHYSICS LETTERS* 106, 212402 (2015)
10. J. Včelák, P. Ripka, J. Kubík, A. Platil, P. Kašpar, “AMR navigation systems and methods of their calibration”, *Sensors and Actuators A* 123–124 (2005) 122–128
11. Michael J. Caruso, Dr. Carl H. Smith, Tamara Bratland, Robert Schneider, “A New Perspective on Magnetic Field Sensing”
12. Xiao-Yu Gao, Ying Cao, Yong Zhou, Wen Ding, Chong Lei, Ji-An Chen, “Fabrication of solenoid-type inductor with electroplated NiFe magnetic core”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 305 207–211(2006)
13. 二元相圖
14. G.A. Di Bari, Electrodeposition of nickel, *Modern Electroplating*, 5 (2000) 79-114
15. A.O. Gezerman, B.D. Corbacioglu, Analysis of the Characteristics of Nickel-Plating Baths, *International Journal of Chemistry*, 2 (2010) 124
16. A. Ispas, H. Matsushima, A. Bund, B. Bozzini, A study of external magnetic-field effects on nickel–iron alloy electrodeposition, based on

- linear and non-linear differential AC electrochemical response measurements, *J. Electroanal. Chem.*, 651 (2011) 197-203
17. A. Ramazani, V. Asgari, A.H. Montazer, M. Almasi Kashi, Tuning magnetic fingerprints of FeNi nanowire arrays by varying length and diameter, *Current Applied Physics*, 15 (2015) 819- 828
 18. J. Horkans, Effect of plating parameters on electrodeposited NiFe, *J. Electrochem. Soc.*, 128 (1981) 45-49
 19. I. Tabakovic, J. Gong, S. Riemer, V. Venkatasamy, M. Kief, Stress evolution in $\text{Co}_x\text{Fe}_{1-x}$ ($x= 0.33\text{--}0.87$) electrodeposited films, *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 9035-9041
 20. A. Vicenzo, Structure and Mechanical Properties of Electrodeposited Nanocrystalline Ni-Fe Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) D570-D577
 21. Y.-h. Zhang, G.-f. Ding, Y.-l. Cai, H. Wang, B. Cai, Electroplating of low stress permalloy for MEMS, *Mater. Charact.*, 57 (2006) 121-126.
 22. N.V. Myung, K. Nobe, Electrodeposited iron group thin-film alloys: structure-property relationships, *J. Electrochem. Soc.*, 148, C136-C144 (2001)
 23. M. Yusrini, Y.I. Idris, Dispersion of Strengthening Particles on the Nickel-Iron-Silicon Nitride Nanocomposite Coating, *Advanced Materials Research*, 647 (2013) 705-710
 24. I. Tabakovic, V. Inturi, J. Thurn, M. Kief, Properties of $\text{Ni}_{1-x}\text{Fe}_x$ ($0.1 < x < 0.9$) and Invar ($x=0.64$) alloys obtained by electrodeposition,

Electrochim. Acta, 55 (2010) 6749-6754

25. M.H. Seo, D.J. Kim, J.S. Kim, The effects of pH and temperature on Ni–Fe–P alloy electrodeposition from a sulfamate bath and the material properties of the deposits, *Thin Solid Films*, 489 (2005) 122-129
26. D.J. Kim, Y.M. Roh, M.H. Seo, J.S. Kim, Effects of the peak current density and duty cycle on material properties of pulse-plated Ni–P–Fe electrodeposits, *Surf. Coat. Technol.*, 192 (2005) 88-93
27. A.K. Chaudhari, V.B. Singh, Studies on Electrodeposition, Microstructure and Physical Properties of Ni-Fe/In₂O₃ Nanocomposite, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) D341-D349
28. A.K. Chaudhari, V. Singh, Structure and Properties of Electro Co-Deposited Ni-Fe/ZrO₂ Nanocomposites from Ethylene Glycol Bath, *Int. J. Electrochem. Sci*, 9 (2014) 7021-7037
29. M.K. Tripathi, D.K. Singh, V. Singh, Microstructure and properties of electrochemically deposited Ni-Fe/Si₃N₄ nanocomposites from a DMF bath, *J. Electrochem. Soc.*, 162 (2015) D87-D95
30. Y. Tsuru, M. Nomura, F.R. Foulkes, Effects of boric acid on hydrogen evolution and internal stress in films deposited from a nickel sulfamate bath, *J. Appl. Electrochem.*, 32 (2002) 629-634
31. Y. Wu, D. Chang, D. Kim, S.-C. Kwon, Influence of boric acid on the electrodepositing process and structures of Ni–W alloy coating, *Surf. Coat. Technol.*, 173 (2003) 259-264

32. A. Dolati, M. Ghorbani, A. Afshar, The electrodeposition of quaternary Fe–Cr–Ni–Mo alloys from the chloride-complexing agents electrolyte. Part I. Processing, *Surf. Coat. Technol.*, 166 (2003) 105-110
33. A. Saedi, M. Ghorbani, Electrodeposition of Ni–Fe–Co alloy nanowire in modified AAO template, *Mater. Chem. Phys.*, 91 (2005) 417-423
34. R. Oriňáková, A. Turoňová, D. Kladeková, M. Gálová, R.M. Smith, Recent developments in the electrodeposition of nickel and some nickel-based alloys, *J. Appl. Electrochem.*, 36 (2006) 957-972
35. S. Gadad, T.M. Harris, Oxygen Incorporation during the Electrodeposition of Ni, Fe, and Ni-Fe Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 3699-3703
36. N. Zech, D. Landolt, The influence of boric acid and sulfate ions on the hydrogen formation in Ni-Fe plating electrolytes, *Electrochim. Acta*, 45 (2000) 3461-3471
37. M. Ghorbani, A. Dolati, A. Afshar, Electrodeposition of Ni–Fe Alloys in the Presence of Complexing Agents, *Russ. J. Electrochem.*, 38 (2002) 1173-1177
38. V.C. Kieling, Parameters influencing the electrodeposition of Ni-Fe alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 96 (1997) 135-139
39. A. Afshar, A. Dolati, M. Ghorbani, Electrochemical characterization of the Ni–Fe alloy electrodeposition from chloride–citrate–glycolic acid solutions, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 352-358

40. H. Dahms, I. Croll, The Anomalous Codeposition of Iron-Nickel Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 112 (1965) 771-775
41. A. Afshar, A. Dolati, M. Ghorbani, Electrochemical characterization of the Ni-Fe alloy electrodeposition from chloride-citrate-glycolic acid solutions, *Mater. Chem. Phys.*, 77 (2003) 352-358
42. C.-J. Chen, K.-L. Lin, Internal stress and adhesion of amorphous Ni-Cu-P alloy on aluminum, *Thin Solid Films*, 370 (2000) 106-113
43. A. Bhandari, S.J. Hearne, B.W. Sheldon, S.K. Soni, Microstructural origins of saccharin-induced stress reduction in electrodeposited Ni, *J. Electrochem. Soc.*, 156 (2009) D279-D282
44. D. Mockute, G. Bernotiene, The interaction of additives with the cathode in a mixture of saccharin, 2-butyne-1,4-diol and phthalimide during nickel electrodeposition in a Watts-type electrolyte, *Surf. Coat. Technol.*, 135 (2000) 42-47
45. F.R. Bento, L.H. Mascaro, Electrocrystallisation of Fe-Ni alloys from chloride electrolytes, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 1752-1756.
46. S.H. Kim, H.J. Sohn, Y.C. Joo, Y.W. Kim, T.H. Yim, H.Y. Lee, T. Kang, Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe-36 wt.% Ni alloy, *Surf. Coat. Technol.*, 199 (2005) 43-48
47. J.-k. Yu, M.-z. Wang, Q. Li, J. Yang, L. Liu, Effects of saccharin on microstructure and property of electro-deposited Ni-Fe alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19 (2009) 805-809

48. <https://zh.wikipedia.org/wiki/%E7%B3%96%E7%B2%BE>
49. Y.-h. Zhang, G.-f. Ding, Y.-l. Cai, H. Wang, B. Cai, Electroplating of low stress permalloy for MEMS, *Mater. Charact.*, 57 (2006) 121-126
50. M. Sajjadnejad, A. Mozafari, H. Omidvar, M. Javanbakht, Preparation and corrosion resistance of pulse electrodeposited Zn and Zn–SiC nanocomposite coatings, *Appl. Surf. Sci.*, 300 (2014) 1-7
51. S. Mohajeri, A. Dolati, S. Rezagholibeiki, Electrodeposition of Ni/WC nano composite in sulfate solution, *Mater. Chem. Phys.*, 129 (2011) 746-750
52. A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, Fabrication of Sn nanostructures by template assisted pulse electrodeposition, *Surf. Eng.*, (2015) 1743294415Y.0000000091
53. A. Sharma, S. Bhattacharya, S. Das, K. Das, A Study on the Effect of Pulse Electrodeposition Parameters on the Morphology of Pure Tin Coatings, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45 (2014) 4610-4622
54. A. Sohrabi, A. Dolati, M. Ghorbani, A. Monfared, P. Stroeve, Nanomechanical properties of functionally graded composite coatings: Electrodeposited nickel dispersions containing silicon micro- and nanoparticles, *Mater. Chem. Phys.*, 121 (2010) 497-505
55. S. Sanjabi, A. Shirani, The morphology and corrosion resistance of electrodeposited CoTiO₂ nanocomposite coatings, *Mater. Corros.*, 63 (2011) 695-702

56. S. Spanou, E.A. Pavlatou, Pulse electrodeposition of Ni/nano-TiO₂ composites: effect of pulse frequency on deposits properties, *J. Appl. Electrochem.*, 40 (2010) 1325-1336
57. C.-C. Hu, A. Bai, The inhibition of anomalous codeposition of iron-group alloys using cyclic voltammetry, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) C615-C622
58. H. Schultz, M. Pritzker, Modeling the Galvanostatic Pulse and Pulse Reverse Plating of Nickel-Iron Alloys on a Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 2033-2042
59. F. Giro, K. Bedner, C. Dhum, J. Hoffmann, S. Heussler, L. Jian, U. Kirsch, H. Moser, M. Saumer, Pulsed electrodeposition of high aspect-ratio NiFe assemblies and its influence on spatial alloy composition, *Microsystem technologies*, 14 (2008) 1111-1115
60. D. Flynn, M.P. Desmulliez, Influence of pulse reverse plating on the properties of Ni-Fe thin films, *Magnetics, IEEE Transactions on*, 46 (2010) 979-985
61. Y.-M. Yeh, C.-S. Chen, M.-H. Tsai, Y.-C. Shyng, S.-Y. Lee, K.-L. Ou, Effect of PulseReverse Current on Microstructure and Properties of Electroformed Nickel–Iron Mold Insert, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 44 (2005) 1086-1090
62. B. D. Cullity, C. D. Graham, “Introduction to Magnetic Materials 2 nd Edition”, Wiley (2008)
63. 江旻宗，鈿底層及旋轉濺鍍法對鐵錳/鎳鐵薄膜磁性之影響，國立

台北科技大學機電整合研究所碩士論文(2015)

64. C. Kittel, "Introduction of Solid State Physics" 8th Ed, John Wiley, Sons inc. (1972)
65. 李景明、張慶瑞，磁性技術手冊-第二章，中華民國磁性技術協會 (2002)
66. Robert C. OHandley Modern Magnetic Materials: Principles and Applications Wiley inc. (1999)
67. Knight, Jones, Field, "College Physics" (2007)
68. Boyer, Timothy H, "The Force on a Magnetic Dipole", American Journal of Physics. 56 (8), 688 (1988)
69. 陳立翰，磁性技術手冊-第三十二章，中華民國磁性技術協會(2002)
70. 陳柏源，多層膜磁性奈米線之製備及其特性分析，國立台灣師範大學光電 科技研究所碩士論文(2007)
71. 黃筱琪，國立中正大學碩士論文，(2005)
72. 莊達人著，VLSI 製造技術，高立圖書股份有限公司，P146-160 (1995)
73. 原著麻蒔立男、陳國榮等人譯，薄膜製備技術基礎(原著第 4 版)，化學工業出版社(2009)
74. 郭晉昇，國立中正大學碩士論文，(2009)

75. A. Sanaty-Zadeh, K. Raeissi, A. Saidi, Properties of nanocrystalline iron–nickel alloys fabricated by galvano-static electrodeposition, *J. Alloys Compd.*, 485, 402-407(2009)
76. C. Cheung, F. Djuanda, U. Erb, G. Palumbo, Electrodeposition of nanocrystalline Ni-Fe alloys, *Nanostruct. Mater.*, 5, 513-523(1995)
77. H. Li, F. Ebrahimi, Synthesis and characterization of electrodeposited nanocrystalline nickel–iron alloys, *Materials Science and Engineering: A*, 347, 93-101(2003)
78. L. Ma, L. Zhang, X.-b. Li, Z.-y. Li, K.-c. Zhou, Fabrication and characterization of electrodeposited nanocrystalline Ni–Fe alloys for NiFe₂O₄ spinel coatings, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 25, 146-153(2015)
79. S. Hessami, C.W. Tobias, A Mathematical Model for Anomalous Codeposition of Nickel-Iron on a Rotating Disk Electrode, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 3611-3616 (1989)
80. P. Andricacos, C. Arana, J. Tabib, J. Dukovic, L. Romankiw, Electrodeposition of Nickel-Iron Alloys I. Effect of Agitation, *J. Electrochem. Soc.*, 136, 1336-1340 (1989)
81. W.C. Grande, J. Talbot, Electrodeposition of Thin Films of Nickel--Iron, *Metal Deposition and Dissolution*, 62-73 (1992)
82. M. Matlosz, Competitive Adsorption Effects in the Electrodeposition of Iron-Nickel Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 140, 2272-2279 (1993)
83. C.-C. Hu, A. Bai, The inhibition of anomalous codeposition of iron-

- group alloys using cyclic voltammetry, *J. Electrochem. Soc.*, 149, C615-C622(2002)
84. Á. Llavona, L. Pérez, M.C. Sánchez, V. de Manuel, Enhancement of anomalous codeposition in the synthesis of Fe–Ni alloys in nanopores, *Electrochim. Acta*, 106, 392-397 (2013)
85. B.C. Baker, A.C. West, Electrochemical Impedance Spectroscopy Study of Nickel-Iron Deposition I. Experimental Results, *J. Electrochem. Soc.*, 144, 164-169 (1997)
- 86.
87. 李文慶，東海大學碩士論文，(2010)
88. Ameer A. Hilal “High Performance Concrete Technology and Applications”, Chapter 1, *Microstructure of Concrete* (2016)
89. 周孟勳，國立彰化師範大學碩士論文，(2015)
90. 原子力顯微鏡（一），物理，現代科技簡介 *Introductory Modern Technology*, 現代科技簡介 *Introductory Modern Technology*, (2009)
91. 陳翔竣，國立中正大學碩士論文，(2010)
92. 詹明哲，國立台北科技大學碩士論文，(2016)
93. V. Torabinejad, M. Aliofkhaezai, S. Assareh, M.H. Allahyarzadeh, A. Sabour, “Rouhaghdam Electrodeposition of Ni–Fe alloys, composites, and nano coatings- A review”, *Journal of Alloys and Compounds*

(2016)

94. S.-H. Kima, H.-J. Sohn, Y.-C. Joo, Y.-W. Kim, T.-H. Yim, H.-Y. Lee, T. Kang, “Effect of saccharin addition on the microstructure of electrodeposited Fe–36 wt.% Ni alloy”, *Surface & Coatings Technology* 199 (2005) 43 – 48
95. R.Balachandran¹, H.K.Yow, B.H.Ong, K.B.Tan, K.Anuar, H.Y.Wong, “Surface Morphology and Electrical Properties of Pulse Electrodeposition of NiFe Films on Copper Substrates in Ultrasonic Field”, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 6 (2011) 3564 – 3579
96. Abhinav Bhandari, Sean J. Hearne, Brian W. Sheldon,^a and Sumit K. Soni, “Microstructural Origins of Saccharin-Induced Stress Reduction in Electrodeposited Ni”, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (8) D279-D282 (2009)
97. C.-W. Su, E.-L. Wang, Y.-B. Zhang, F.-J. He, Ni_{1-x}Fe_x (0.1 < x < 0.75) alloy foils prepared from a fluorborate bath using electrochemical deposition, *J. Alloys Compd.*, 474 (2009) 190-194