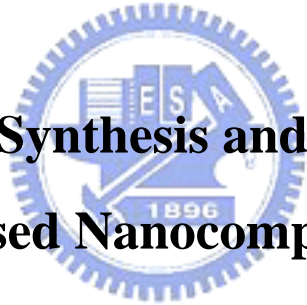


國立交通大學

機械工程學系

博士論文

電化學鎳基奈米複材特性探討與在
微機電系統的應用



**Electrochemical Synthesis and Characterization
of Ni Based Nanocomposites for
MEMS Applications**

研 究 生：蔡 梨 暖

指 導 教 授：徐 文 祥 博 士

鄭 裕 庭 博 士

中 華 民 國 九 十 五 年 六 月

電化學鎳基奈米複材特性探討與在微機電系統的應用

**Electrochemical Synthesis and Characterization of Ni Based
Nanocomposites for MEMS Applications**

研究生：蔡梨暖

Student : Li-Nuan Tsai

指導教授：徐文祥

Advisor : Wen-Syang Hsu

鄭裕庭

Yu-Ting Cheng

國立交通大學

機械工程學系



Submitted to Institute of Mechanical Engineering

Collage of Engineering

National Chiao Tung University

in Partial Fulfillment of the Requirements

for the degree of

Doctor of Philosophy

in

Mechanical Engineering

June 2006

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十五年六月

國立交通大學

論文口試委員會審定書

本校 機械工程 學系博士班 蔡梨暖 君

所提論文(中文) 電化學鎳基奈米複合材特性探討與在微機電系統的應用

(英文) Electrochemical Synthesis and Characterization of Ni Based Nanocomposite for MEMS Applications

合於博士資格水準、業經本委員會評審認可。

口試委員：

胡春光

徐文祥

方維倫

林拓松

許博淵

鄭孔廷

指導教授：

徐文祥

鄭孔廷

系主任：

傅武雄

教授

中華民國九十五年六月二日

電化學鎳基奈米複材特性探討與在 微機電系統的應用


研究生：蔡梨暖

指導教授：徐文祥

鄭裕庭

國立交通大學機械工程學系

摘要



本研究利用添加奈米粒子製作之鎳基奈米複合材料，由於是由兩種或兩種以上性質不同的物質組合而成，常可以彌補單一材料的缺點，產生原來材料所不具備的新特性，目前已成功將奈米鑽石粒子、奈米碳管與二氧化矽加入鎳電鍍液中製作鎳基奈米複合材料的低溫製程(50°C)，且應用在微機電元件中。

藉由量測藉由量測懸臂樑的共振頻率，可以得到鎳鑽石奈米複合材料的揚氏係數對密度的比值高達純鎳的 1.3 倍，鎳基奈米碳管複合材料是純鎳的 1.47 倍。除此之外，奈米壓痕的量測結果指出，在每公升鍍液裡有 2 克的鑽石粒子（平均粒徑 500nm）溶液中鍍出來的鎳基鑽石奈米複合材料薄膜的揚氏係數及硬度值分別提升為 230GPa 及 11.9GPa，其揚氏係數值與硬度值分別大約是純鎳薄膜的 1.2 倍與 2.63

倍，另一方面，鍍液中添加每公升 0.0028 克的奈米碳管，則鎳基奈米碳管複合材料薄膜的楊氏係數值與鎳基鑽石奈米複合材料近似，但硬度值卻是變小的。另外，在熱膨脹係數方面，鎳鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料分別為 $50 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 與 $34.8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ ，其熱膨脹係數分別大約是純鎳薄膜的 2 倍與 1.48 倍。

在電性方面，這兩種材料的電阻率都顯示出比摻雜的複晶矽 ($\sim 10 \times 10^{-6} \Omega\text{-m}$) 還要好的導電性，鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料分別是 $126.56 \times 10^{-9} \Omega\text{-m}$ 與 $156.78 \times 10^{-9} \Omega\text{-m}$ 。以四點探針的量測為基礎，者兩種奈米複合材料的電阻率可以由 Maxwell-Wagner 的兩項混合物模型來描述其特性。所以，由這些機械及物理性質上的優異增強，高頻共振元件的製程應有幫助。

此外，我們以電熱式微致動器作為在此鎳基奈米複合材料的載具，在鎳基奈米複合材料所製作之電熱式微致動器性能量測，在相同的位移量時，鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料製作之電熱式微致動器，所需所需輸入功率比純鎳的微致動器分別減少 73% 與 95%，且擁有更大的操作位移。

Electroplating Synthesis and Characterization of Ni Based Nanocomposites for MEMS Applications

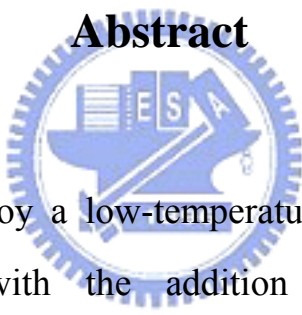
Student : Li-Nuan Tsai

Advisors : Wen-Syang Hsu

Yu-Ting Cheng

**Institute of Mechanical Engineering
National Chiao Tung University**

Abstract



In this study, we employ a low-temperature stress-free electroplated nickel (EL) process with the addition of uniformly dispersed nanoparticles of diamond, CNTs or SiO₂ to investigate “nanocomposite effects” for the first time on the modification of the mechanical properties inclusion thermal expansion coefficient (CTE), of nickel and its correlation to power and reliability improvement of electro-thermal microactuators. By measuring the resonant frequency, the E/ρ ratio of the cantilever beam with Ni-diamond nanocomposite reaches 1.3 times of the pure nickel one and the similar enhancement of the Ni-CNTs nanocomposite is about 1.47 times. In addition, the nano-indentation measurement shows that the Young’s modulus and hardness of the Ni-diamond nanocomposite film electroplated in the bath with 2g/L

diamond can greatly increase up to 230GPa and 11.9GPa, respectively. The Ni-CNTs nanocomposite film electroplated in the bath with 0.028g/L CNTs can greatly increase up to 235GPa and 7.9GPa, respectively. The CTE of the cantilever beam with Ni-diamond nanocomposite reaches 2 times of the pure nickel one and the similar enhancement of the Ni-CNTs nanocomposite is about 1.48 times.

For the electrical property, the resistivities of these two composites, $126.56 \times 10^{-9} \Omega\text{-m}$ for Ni-diamond and $156.78 \times 10^{-9} \Omega\text{-m}$ for Ni-CNTs, respectively, indicate both films have better electrical conductivity than the doped polysilicon ($\sim 10 \times 10^{-6} \Omega\text{-m}$). Based on the 4-point probe measurement, it is found that the intrinsic bulk resistivities of the nanocomposite thin films can be characterized using Maxwell-Wagner model for a two phase mixture. Therefore, with the enhancements both on the mechanical and physical properties, the novel nanocomposites show the potential applications on the MEMS, especially for high-frequency resonant device fabrication.

An electro-thermal microactuator is designed and fabricated using the novel nanocomposites. Device characterization reveals dramatic performance improvements in the electrothermal microactuator that is made of the nanocomposite, including a reduction in the input power requirement and enhancement on operation reliability. In comparison with the microactuator made of pure nickel, the nanocomposite one can save about 73% the power for a $3 \mu\text{m}$ output displacement and have a longer reversible displacement range, which is prolonged from $1.8 \mu\text{m}$ to more than $3 \mu\text{m}$. Measurement results show that the microactuator

plated with CNTs 0.028g/L needs the power requirement less 95% than the pure nickel device at the same output displacement of 3 μ m. The performance improvement of the electrothermal microactuator made of the nanocomposite, including device strength and power efficiency, has shown to be similar to the Ni-diamond nanocomposites.



致 謝

本論文得以順利完成，首先要由衷的感謝指導教授徐文祥博士與鄭裕庭博士，在攻讀博士學位的過程中，不論是在研究工作、論文寫作以及待人處事上諸多啟迪，給予我的耐心指導並提供我良好的研究設備與環境，讓我能順利完成博士學位，浩瀚師恩永銘於心，謹誌於此，以表由衷之感謝與敬意。

感謝博士論文口試委員台灣大學材料系林招松教授、清華大學動機系方維倫教授、同步輻射元件科技組許博淵博士、交通大學材料系朝春光教授提供寶貴的指正與值得深思探討的建議，使得本論文更臻完善。



感謝微機電實驗室的學長林政軒、許鎮鵬、李政璋、鍾君煒在實驗研究上的協助與建議，同學楊涵評與學弟張駿偉、黃家聖、李毅家、葉昌旗、金彥宏...等，感謝你們在我博士班的日子裡，給我很多幫助，使研究得以順利，也讓生活更有樂趣，亦感謝在交通大學求學期間所有教導我的老師，使我在學識的領域上有所成長與突破。

感謝父母親與公婆一直以來在經濟與精神上無盡的付出與支持，使我擁有良好的學習環境，安心的完成學業，感謝姊姊梨雲、梨玲、麗岱，妹妹岱容、惠喻以及小姑怡伶、小菁在作研究的過程中所

給予支持與鼓勵。博士班的日子裡，真的很感謝我最心愛的老公-威伸，在我最低潮的時候有妳陪我一起渡過，最開心的時候有妳跟我一起分享；謝謝我的家人對我所付出的一切，讓我在此致上我最誠摯的感謝。

謹以此論文獻給我最親愛的家人，謝謝您們的關懷、支持與鼓勵。

梨暖

丙戌年於交通大學



目 錄

封面內頁	
簽名頁	
授權書	
中文摘要	i
英文摘要	iii
誌謝	vi
目錄	viii
表目錄	xii
圖目錄	xiii
第一章 緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 文獻回顧	7
1.3 研究目的	10
第二章 電鑄基本原理	11
2.1 電化學反應	11
2.2 複合電鑄沈積之機制	15
第三章 實驗方法	18



3.1	複合電鑄設備	18
3.2	複合鍍層的製備	19
3.2.1	鍍液的化學成分	19
3.2.2	陽極	20
3.2.3	複合電鑄操作條件	20
3.3	懸臂樑之設計概念	20
3.4	鎳基奈米複合材料懸臂樑之製作	21
3.5	複合鍍層表面形貌分析	22
3.5.1	掃描式電子顯微鏡	22
3.5.2	原子力顯微鏡	23
3.5.3	元素分析儀	24
3.6	複合鍍層機械性質量測	25
3.6.1	共振頻率量測	25
3.6.2	楊氏係數與硬度量測	26
3.6.3	熱膨脹係數量測	27
3.7	電性量測	28
3.8	穿透式電子顯微鏡試片製作與觀察	28
第四章	鎳基鑽石奈米複合材料	47
4.1	鎳基鑽石奈米複合材料電鍍液製備	47

4.2	鑽石奈米粒子對鎳基複合材料表面形貌之影響	47
4.2.1	掃描式電子顯微鏡觀察與元素分析	47
4.2.2	原子力顯微鏡觀察與表面粗糙度量測分析	49
4.2.3	成分分析量測分析	50
4.3	鑽石奈米粒子對鎳基複合材料 XRD 頻譜之影響	51
4.4	鑽石奈米粒子對鎳基複合材料機械性質之影響	53
4.4.1	楊氏係數對密度比結果分析	53
4.4.2	楊氏係數與硬度量測結果	55
4.4.3	熱膨脹係數量測結果	57
4.5	鑽石奈米粒子對鎳基複合材料之電性影響	58
第五章	鎳基奈米碳管與鎳基二氧化矽奈米複合材料	78
5.1	鎳基奈米碳管與鎳基二氧化矽奈米複合材料複合材料電鍍液之製備	78
5.2	奈米粒子種類對鎳基複合材料表面形貌之影響	79
5.2.1	掃描式電子顯微鏡觀察與元素分析	79
5.2.2	原子力顯微鏡觀察與表面粗糙度量測結果	80
5.2.3	成分分析量測結果	81
5.3	奈米粒子種類對鎳基複合材料 XRD 頻譜之影響	82
5.4	奈米粒子種類對鎳基複合材料機械性質測試之影響	83

5.4.1 楊氏係數對密度比結果分析	83
5.4.2 楊氏係數與硬度量測結果	85
5.4.3 熱膨脹係數量測結果	88
5.5 奈米碳管對鎳基複合材料之電性影響	89
第六章 鎳基奈米複合材料的應用	109
6.1 電熱式微致動器設計概念	109
6.2 電熱式微致動器之製作流程	109
6.3 電熱式微致動器性能量測結果分析	110
6.4 有限元素分析	112
6.5 穿透式電子顯微鏡試片觀察分析	115
第七章 結論與未來展望	137
7.1 結論	137
7.2 未來展望	138
參考文獻	140
發表著作	


表目錄

表 1.1	常用矽基材料與金屬材料之材料性質	5
表 3.1	鍍液的基本化學組成	30
表 3.2	鍍圓餅化學成分表	31
表 3.3	鍍鎳基奈米複合材料的操作條件	33
表 3.4	離子減薄機使用參數	34
表 4.1	添加不同鑽石粒子濃度，鎳基鑽石奈米複合材料 懸臂樑結構之特徵長度以及共振頻率	68
表 5.1	添加不同奈米碳管濃度，鎳基奈米碳管複合材料 懸臂樑結構之特徵長度以及共振頻率	91
表 6.1	ANSYS 模擬材料性質表	118

圖目錄

圖 1.1	大伸展型致動器之結構示意圖	6
圖 1.2	靜電力驅動的微開關之結構示意圖	6
圖 1.3	(a)鎳微共振器 (b) Ni-cordierite 微共振器	10
圖 2.1	電鍍反應示意圖	17
圖 2.2	兩階段連續吸附示意圖	17
圖 3.1	複合電鍍設備	34
圖 3.2	陽極袋示意圖	35
圖 3.3	陰極板示意圖	35
圖 3.4	通氣系統示意圖	36
圖 3.5	鍍層製備概略流程圖	37
圖 3.6	懸臂樑設計概念示意圖	38
圖 3.7	鎳基奈米複合材料懸臂樑之製作流程	39
圖 3.8	SEM 主要構造示意圖	40
圖 3.9	HITACHI S-3000N 掃描式電子顯微鏡	41
圖 3.10	D3100 原子力顯微鏡	42
圖 3.11	元素分析儀器示意圖	43
圖 3.12	檢測懸臂樑元件動態響應系統圖	44

圖 3.13	奈米壓痕器(Nanoidenter)	45
圖 3.14	負荷-壓痕深度圖	45
圖 3.15	Berkovich 微壓痕頭示意圖	45
圖 3.16	熱膨脹係數量測儀器示意圖	46
圖 4.1	懸臂樑之 SEM (a)純鎳 , (b)鎳基鑽石奈米複合材料 (鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)	61
圖 4.2	鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之 SEM (a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm	62
圖 4.3	EDS 之定性分析(a)純鎳 , (b)鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)	63
圖 4.4	EDS 之定性分析(a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm	64
圖 4.5	AFM 之表面形貌(a)純鎳 , (b)鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)	65
圖 4.6	AFM 之表面形貌(a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm	66
圖 4.7	鎳基鑽石奈米複合材料成份分析	67
圖 4.8	純鎳電鍍層之 XRD 頻譜	68
圖 4.9	鎳基鑽石奈米複合材料 (鑽石粒子平均粒徑 500nm) 電	

	鍍層之 XRD 頻譜	69
圖 4.10	懸臂樑固定端之底切效應	70
圖 4.11	鎳基鑽石奈米複合材料在不同鑽石粒子濃度之楊氏係 數對密度比	71
圖 4.12	鎳基鑽石奈米複合材料之楊氏係數	72
圖 4.13	鎳基鑽石奈米複合材料之硬度值	73
圖 4.14	鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之 SEM 表面形貌(a)鑽石 平均粒徑 500nm , (b)鑽石平均粒徑 125nm , (c)鑽石平均 粒徑 50nm。	74
圖 4.15	在溫度 400  , 量測鎳基鑽石奈米複合材料於不同鑽石 粒子濃度和不同鑽石粒子平均粒徑之熱膨脹係數的變 化	75
圖 4.16	鎳基鑽石奈米複合材料於不同鑽石粒子濃度和不同鑽 石粒子平均粒徑之電阻值的變化	76
圖 4.17	鎳基鑽石奈米複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較	77
圖 5.1	未處理表面性質之奈米碳管添加於鎳鍍液	92
圖 5.2	表面處理後的奈米碳管添加於電鍍液	92
圖 5.3	懸臂樑之 SEM(a)鎳基奈米碳管複合材料 , (b)鎳基二氧	93

	化矽奈米複合材料	
圖 5.4	EDS 之定性分析(a)鎳基奈米碳管複合材料, (b)鎳基二氧 化矽奈米複合材料	94
圖 5.5	AFM 之表面形貌(a)鎳基奈米碳管複合材料, (b)鎳基二 氧化矽奈米複合材料, (c)鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石平 均粒徑 50nm)	95
圖 5.6	鎳基奈米碳管複合材料成份分析	97
圖 5.7	鎳基奈米碳管複合材料之 XRD 頻譜	98
圖 5.8	鎳基奈米碳管複合材料在不同鑽石粒子濃度之楊氏係 數對密度比	99
圖 5.9	鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數對密 度比	100
圖 5.10	鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數與硬度值	101
圖 5.11	鎳基二氧化矽奈米複合材料之楊氏係數與硬度值	102
圖 5.12	鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數	103
圖 5.13	鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之硬度值	104
圖 5.14	在溫度 400 , 量測鎳基奈米碳管複合材料於不同奈米 碳管濃度之熱膨脹係數的變化	105

圖 5.15	在溫度 400 ，量測鎳基二氧化矽奈米複合材料於不同 奈米碳管濃度之熱膨脹係數的變化	106
圖 5.16	在溫度 400 ，量測鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒 子之熱膨脹係數	107
圖 5.17	鎳基奈米碳管複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較	108
圖 6.1	鎳基奈米複合材料電熱微致動器之製作流程	119
圖 6.2	電熱式微致動器之 SEM (a)純鎳 , (b)鎳基鑽石奈米複合 材料 (鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)	120
圖 6.3	鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微致動器之 SEM (a)鑽石 粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm	121
圖 6.4	鎳基鑽石奈米複合材料之電熱式微致動器輸入電壓與 輸出位移的關係	122
圖 6.5	添加不同鑽石粒徑之鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微 致動器輸入電壓與輸出位移之關係	124
圖 6.6	鎳基奈米碳管複合材料之電熱式微致動器輸入電壓與 輸出位移之關係	125
圖 6.7	鎳基二氧化矽奈米複合材料之電熱式微致動器輸入電 壓與輸出位移之關係	126

圖 6.8	有限元素模擬電熱式微致動器之模型	127
圖 6.9	比較實驗值與模擬值之電熱式微致動器在不同應用電壓與位移量之關係	128
圖 6.10	純鎳之電熱式微致動器之 TEM	129
圖 6.11	鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 500nm) 之 TEM	130
圖 6.12	鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 500nm) 之 TEM , 其鑽石粒子鑲在晶界	131
圖 6.13	鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 125nm) 之 TEM	132
圖 6.14	鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 125nm) 之 TEM , 其鑽石粒子鑲在晶界與鎳晶粒	133
圖 6.15	鎳基二氧化矽奈米複合材料之 TEM , 其二氧化矽鑲在鎳晶粒	134

第一章 緒論

1.1 研究動機

微機電系統(Micro-Electro-Mechanical System, MEMS)泛指體積或動作範圍在微米等級的元件或系統，微機電系統利用與半導體製程相容性來製作微機械元件與微結構，如微感測器、微致動器、微開關等。由於半導體製程技術的成熟與普及，以及微機電所發展的諸多製程發展趨於成熟穩定，使微機電系統在近年獲得相當的重視。在朝向整合技術的發展之潮流中，體積更小、能源損耗更低及功能更強大的整合系統一直是大家所努力的方向，微機電系統雖深具微小化及批次生產等各項優點，並可提供諸多高性能的元件，但在如此多樣化的微小元件之中，如何與積體電路與其它系統進行整合，以達到整體高性能的產品仍舊是一大問題。因此，發展各項關鍵技術以克服微機電元件在整合上所遇到的問題將是微系統未來發展的重點之一。隨著微機械加工製造技術不斷的進步，各領域的元件亦發展得相當成熟，使得目前的微機電系統元件在設計上皆朝向更高的機械性能發展。然而對微機電系統元件而言，要追求更高的機械性能，除了要尋求最佳化的機構設計以及製程技術的突破與創新之外，還有一項非常重要的考量因素，即是薄膜材料的機械性質。以本實驗室發展一種新的大伸展型

致動器 (Long-stretch Micro Drive, LSMD) 為例[1]，如圖一所示。利用薄膜材料的熱膨脹特性來製作微機械元件，當施予 anchor 1 與 anchor 2 一個電壓時，將產生電流依圖所示箭頭方向流動，此時驅動樑會因熱膨脹的效果而產生往外伸展的變形，拘束樑則提供限制驅動樑兩端位移的機制。因此在設計 LSMD 時，若能事先測出薄膜材料的熱膨脹係(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)並且配合有限元素分析模擬，必能有事半功倍之效。以靜電力驅動的微開關(Micro Switch)[2]為例，如圖二所示，閘極(Gate)位於鎳微懸臂樑的正下方形成一電容，閘極通電時靜電力驅動鎳微懸臂樑向下撓曲進而連結源極和汲極而導通電路，此結構中使鎳微懸臂樑向下撓曲的閘極通電電壓與鎳微懸臂樑的楊氏係數(Young's modulus)成正比關係。上述例子皆說明機械特性中楊氏係數與熱膨脹係數對微機電系統的影響甚鉅。由此可知在進行微機電的設計步驟之時，能夠事先知道各項薄膜材料的機械特性有助於縮短設計時間及增加設計準確性，並可大幅減少重新設計、修正、試產及測試的時間，有效降低製作成本。

然而，在微機電系統各項製造技術中，矽基與金屬基為比較常用的兩大類材料。在現今的微機電元件製程中，在半導體製造技術蓬勃發展的影響之下，矽基材料的加工技術成為微機電基發展的主流技術，但高摻雜複晶矽沉積的高製程溫度使得複晶矽本身不適合與互補

式金屬氧化物半導體(CMOS)整合。與矽基材料比較金屬微加工技術具有低溫、內應力低、易製作高厚度結構、製程特性具變化性且低成本等優點，在材料性質上則具有高的熱膨脹係數、高的熱傳導係數以及低的電阻係數等優點，如表一所示。雖然金屬材料具有上述之優點，亦提供了多樣化的應用，但當金屬結構長時間承受反覆應力的循環作用後會產生破壞，如疲勞、老化等現象。所以，如何克服現有金屬微加工技術所遇到的困難，且提供優越的材料性質，並提出有效的解決方法及更廣泛的應用空間，將是相當重要的課題。因此，有學者提出採取了複合材料的概念，在基材中添加粒子，可強化基材的材料機械性質。由於複合材料可以彌補單一材料的缺點，產生單一材料所不具備的特性，因此，複合材料將可開創微機電材料設計的新局面。金屬、金屬氧化物等 1~100nm 的極微小奈米物質之型態、性能，及奈米複合材料之製造及其特性與應用等等的研究，近年來快速的在進行，亦是引起很多學者的關注，並看好它的廣泛應用。

所謂的奈米複合材料是由兩種或兩種以上不同的物理和化學性質物質組合而成的一種多相固體材料。近來材料整合技術進展有助奈米複合材料材料的製造，許多金屬/陶瓷奈米複合材料[3-6]已經成功的發展在射頻元件與資料存儲系統製造，以金屬混合陶瓷奈米粉末為例，諸如： Al_2O_3 、 Si_3N_4 、 SiC 、鑽石，與 Fe (II、III)氧化物，透過第

二相增強和尺寸效應的影響[7, 8]，混合後的材料比混合前更具有優越的物理與機械性質，包括：硬度加強、楊氏係數提高、破斷強度提升，因此，複合材料可提供微機電系統製程中結構材料的另一種選擇。

奈米複合材料可藉由溶凝膠法(Sol-gel)、熱壓或電鍍技術所獲得，然而，在上述的方法中，電鍍技術具有低成本且能在低溫製程環境(50°C)製造奈米複合薄膜的優點。因此，電鍍技術是相當適合整合製造 N/MEMS。本研究是利用複合電鍍技術製造鎳基複合材料，複合電鍍即是將金屬或陶瓷粉末混合在電鍍液中，並加以攪拌使粉末均勻分散在電鍍液中，並將粉末帶至陰極附近，當金屬離子在陰極進行電化學沈積時，粉末亦會和金屬共沈積在陰極表面，然後沈積的金屬會慢慢將粉末包覆，形成金屬基複合材料。我們亦成功地製造由鎳-鑽石奈米複合材料所組成的電熱微致動器，初步的測試結果顯示，鎳-鑽石薄膜隨著嵌入於鎳金屬膜之鑽石粉末增加，將可增益楊氏係數(Young's Modulus)對密度比(E/ρ)以及硬度值[9]，此材料將可改善利用多晶矽膜之射頻微機電元件，本製程技術非常適合且已成功製作出超高頻之微振盪器。因此，奈米複合材料具有極佳的機械強度、低耗能與高效能的優點，非常適合應用於低功率的微系統上。

表 1.1 常用矽基材料與金屬材料之材料性質

	Silicon-Based		Metal-Based		
	SC-Silicon	Polysilicon	Ni	Cu	Al
Modulus of Elasticity (GPa)	160~200	152~170	200~210	119~128	59~74
Density (Kg/m ³)	2330~2420	2330	8910~9040	8960	2690
Thermal Expansion Coef. (10 ⁻⁶ / °C)	2.6	2.3	12.8	16.7	23~25
Thermal Conductivity (W/mK)	149~170	29	91	398~401	237
Specific Heat (J/Kg-K)	702	754	443	384~387	898
Resistivity (nΩ-m)	~1x10 ⁷	~1x10 ⁴	80	16.7	26.5

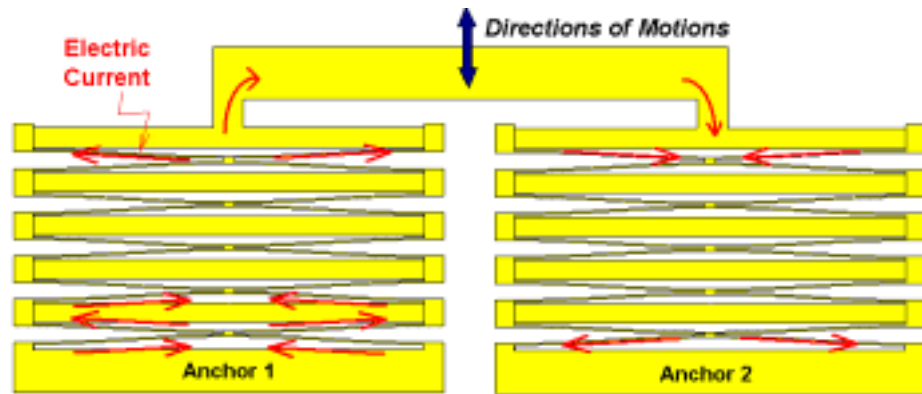


圖 1.1 大伸展型致動器之結構示意圖[1]

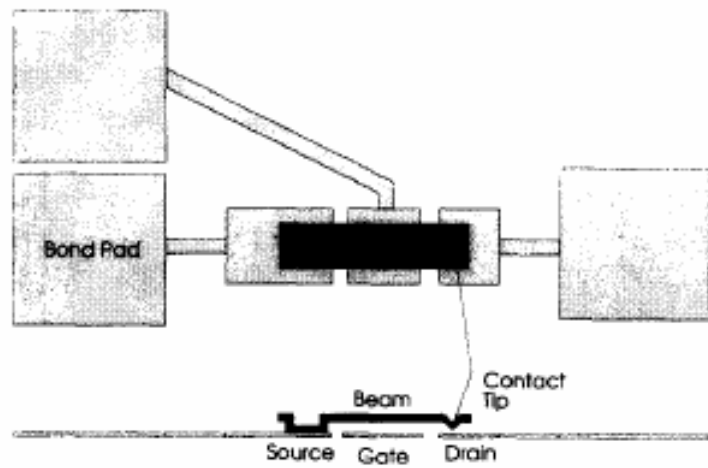


圖 1.2 靜電力驅動的微開關之結構示意圖[2]

1.2 文獻回顧

複合材料是近幾年工業界及學術界一直在研究的一種頂尖材料，其結構是由兩種或兩種以上不同物理與化學性質的材料組合而成的一種多相固體材料，並且複合材料的機械性質優於單一材料之機械性質，可改善單一材料之缺失[10]。在複合材料中，通常有一相為連續相，稱為基材；另一相為分散相，稱為增強材料。複合材料以基材來分類，一般可概分為三大類：(1)金屬基複合材料、(2)陶瓷基複合材料和(3)高分子基複合材料。分散相是以獨立的相態分布在整個連續相中，兩相之間存在著相界面[11]。分散相可以是纖維狀、顆粒狀或是彌散的填料。複合材料中各個組成份雖然保持其相對獨立性，但複合材料的性質卻不是將其性能組合加和，而是保持各個材料的某些性能，進而的協同作用產生綜合的性能。

然而，近年來金屬基複合材料發展引起相當多的學者探討，因為金屬基複合材料比陶瓷基和高分子基複合材料更具有高強度、高彈性模數、高韌性和耐衝擊性、高的熱傳導性和導電性能[12]。目前大多數的研究重點皆針對在各種不同電鍍參數或熱處理對於複合鍍層性質的影響。Chaggeng 等人[13]針對 Ni、Ni-SiC、Ni-P-SiC 三種複合材料分別探討熱處理前後之硬度與磨耗性質。Naser 等人[14]將 Cu-Al₂O₃ 兩種粉末利用熱壓製程混合，結果顯示鍍層的硬度值會隨著 Al₂O₃ 的

濃度增加而提升。Verelst 等人[15]則針對 Ni-Al₂O₃ 複合材料探討粉體不同粒徑大小對鍍層的影響。Sikder 等人[16]首先使用電鍍的方式在不銹鋼底材上鍍一層鎳，再利用化學氣相沈積(Chemical Vapor Disposition, CVD)製程成長鑽石粉末，鑽石粉末的平均粒徑為 8~12 μm ，使其形成 Ni-Diamond 複合材料，探討不同含量的甲烷(CH₄)對成長鑽石的影響。Lee 和 Choi[17]對於 Ni-Diamond 複合材料探討不同電位與陰極轉速對複合鍍層中第二相粒子含量多寡之影響。Orlovskaja 等人[18]則對 Ni-SiC 複合材料電鍍製程中不同電流密度對於鍍層硬度、內應力、延展係數以及鍍層中粉體含量的影響。Benea 等人[19]則是探討 Ni-SiC 複合材料電鍍製成中不同電流密度、陰極轉速對於鍍層表面粗糙度與磨耗腐蝕之影響。Hou 等人[20]則針對變化鍍浴中粉末與界面活性劑的含量來探討鍍層的性能。Aral 等人[21]利用電鍍的方法在銅底材上電鍍 Ni-Multi-walled carbon nanotube (MWNTs)複合材料，碳管平均長度約為 100~200nm，探討不同電流密度下對鍍層的影響。Lin 和 Huang[22]利用電鍍方法，在鎳鍍液中添加 SiC 粒子形成 Ni-SiC 複合材料，SiC 顆粒大小約為 20 μm ，實驗結果顯示當 SiC 含量增加時，鍍層硬度值亦隨之上升。Teh 等人[23]在電鍍鎳鍍液中添加 cordierite 和鑽石粒子，cordierite 和鑽石粒子皆可在鍍液中均勻的分散。值得注意的是 Ni-Cordierite 粒子複合薄膜在

製造之後，經由測試結果發現可以大大減少鎳和矽之間熱膨脹的搭配失衡。並且薄膜材料性質維持不變，如楊氏係數、硬度和電阻值。Teh 等人將 Ni-Cordierite 複合薄膜材料應用於微共振器，圖三(a)為電鍍純鎳的微共振器，(b)為電鍍鎳添加 cordierite (4g/L)的微共振器，結果明顯發現，添加 Cordierite 粒子之後微共振器沒有出平面(out-plane)的變形，且 Ni-Cordierite 與矽有更佳的熱容性，所以，殘餘應力是不受拘束。

本研究選擇鎳做為複合材料的基材，主要是由於鍍鎳層的耐蝕性佳，可抵抗大氣、水、鹽水等的侵蝕，也可承受中性、鹼性溶液及鹽類侵蝕，鎳的機械性質極佳，硬度高、塑性好及具抗磨耗性以致鎳是電鍍工藝中應用最廣的，全球鎳使用於電鍍的每年消耗量約 81700 噸，佔鎳使用量的 11%~12%，所以今日鍍鎳工藝仍然在不斷發展、研究中，電鍍鎳約有 80% 應用於裝飾製品，其餘 20% 用於工程及電鑄用途上。其中用於機械工程方面，除了可增加工件的美觀、改變工件的磁性，最重要是增加硬度、耐腐蝕力與抗磨耗性[24]，鎳基複合電鍍層因有高硬度與高溫機械性質可提昇工件壽命[25, 26]，電鍍法製造的鎳基複合材料具有良好的常溫和高溫機械性質[27]，電鍍鎳由 1842 年發展至今，不僅技術純熟且對其機制已有相當深入的探討[28-32]，故作為金屬基對於本研究中探討奈米級粉末在電鍍時的共沉

積行為能有所助益。

此外，分散相粒子選用三種不同型態的奈米級粉體，分別為鑽石、碳管和二氧化矽粉體，但隨著粒徑的縮小粉末越難與基質共沉積，因此，第二相強化粒子以細小且分散均勻者為佳。

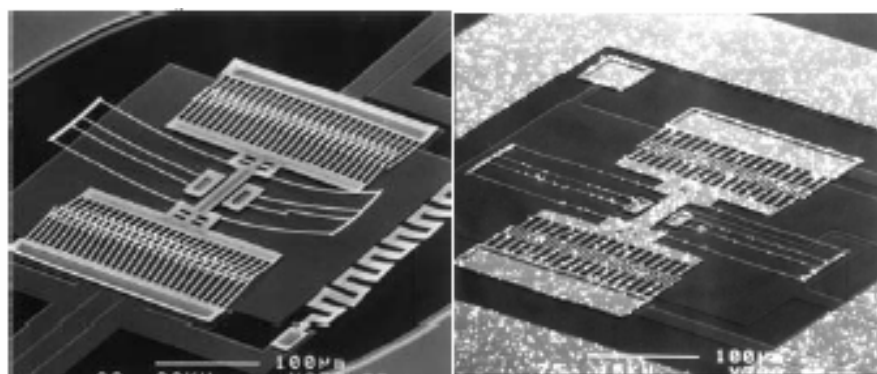


圖 1.3 (a) 鎳微共振器 (b) Ni-cordierite 微共振器 [23].



1.3 研究目的

本研究目的在利用添加不同種類和不同粒徑的奈米粒子，且變化奈米粒子濃度於電鍍技術中，探討對奈米複材之材料特性的影響，改善具整合優勢之金屬式面型微加工技術，進而開發具有各種應用潛力的懸浮金屬製程技術，以期能提供奈米複材微機電元件之製作，並以此深具優勢奈米複合材料發展出具可靠度之應用元件。

第二章 電鑄基本原理

2.1 電化學反應

電鍍是一種電化學的過程，它是指兩電極浸於鎳鹽溶液中，於兩電極間施加直流電，陰極會產生如下的反應，即溶液內之鎳離子，開始擴散至電極界面附近，同時從陰極會得到兩個電子，而被還原成金屬鎳。另外陽極則完全與陰極相反，即在陽極之溶液界面產生鎳離子，放出兩個電子，生成 Ni^{2+} ，該鎳離子因擴散而由電極界面向溶液內部移動[33]，如圖 2.1 所示。



電鍍時所使用的陽極可分為不溶陽極、可溶陽極。不溶陽極的功用為導電和控制電流在陰極表面的分佈，而可溶陽極的功用除了上述兩種的功用外，還具有向鍍液補充金屬離子的作用。陽極溶入鍍液中的金屬離子量與陰極上消耗的量必須相同，以保持主鹽濃度在電鍍過程中的穩定性。

當外電流通過電解液時，在陽極和陰極上分別進行氧化和還原反應，從而將電能轉換成化學能過程，根據法拉第定律：

$$m = \frac{MQ}{Fn} = kIt \quad (2.3)$$

m = 電極上析出物質質量(g)

I=通過的電流(A)

t=通過的時間(h)

Q=通過的電量(A×h)

k=電化學當量(g/ A×h)

F=96500 庫侖，及法拉第常數

M=物質原子量

n=原子價數

將按法拉第定律計算所得鍍層理論質量除以實際電鍍所得鍍層質量，即可求得電鍍之陰極電流效率，計算方式如下：

$$= (m'/m) \times 100\% \quad (2.4)$$

: 電流效率

m'：實際獲得產物質量(g)

m：按法拉第定律所得產物質量(g)

但在電鍍上，並未能完全符合其定律，因為金屬在鍍液中的析出或溶解，受電鍍條件和鍍液的影響。電流效率太低時，會有大量的氫氣析出，導致鍍層表面有針孔或麻點的現象，同時陰極表面鍍液的 pH 值會因氫離子的還原而上升，進而導致金屬氫氧化物的生成，共鍍於鍍層中的金屬氫氧化物對鍍層實用性會有不良影響。

電鍍的結晶過程可分為如下五大步驟[34]：


- (1) 液相質傳：金屬離子自液體本體運動到電極表面附近。
- (2) 前置轉換：還原反應前，沈積金屬離子在陰極表面附近或表面上發生轉換，例如簡單金屬離子的水合層重排或水合數下降，錯離子的配位數下降，配位體的交換。
- (3) 電荷轉換：在離子和電極間進行電荷轉移，及金屬離子從陰極得到電子，還原成金屬原子，又稱吸附原子。
- (4) 表面擴散或成核：到達電極表面的粒子沿著表面橫向移動到金屬晶格的適當位置，或與其它晶格相遇形成晶核。
- (5) 形成結晶：金屬原子最後到達晶格中的固定位置，晶體逐漸長大。

然而，在電鍍過程中，電鍍層的品質深受電鍍液組成和操作條件的影響甚鉅。電鍍液組成份作用如下：

- (1) 主鹽：以欲鍍金屬的金屬鹽類溶液為主，其功用為供給電鍍製品欲鍍之金屬離子。主鹽濃度高，一般可採用較高電流密度，溶液的導電性和陰極效率會比較高，使鍍層的光亮度和平整性較佳。反之，主鹽濃度低時，可採用低電流密度，鍍液的分散能力和覆蓋能力較好，但對於電鍍形狀複雜的元件或用於欲鍍時，則採用低濃度鍍液。
- (2) 緩衝劑：主要可縮小因酸、鹼加入導致 pH 值的變化。
- (3) 陽極去極化劑：電解時會使陽極電位變負，促使陽極活化的物質。如電鍍鎳液中的氯化物。

(4) 添加劑：電鍍液中加入少量的有機物質可以改善電鍍液的性能和鍍層的品質。根據其功用，有機添加劑主要可分為光澤劑、整平劑、潤濕劑、應力調整劑、晶粒細化劑。光澤劑可使鍍層光亮。整平劑會吸附於鍍件的凸起部份，抑制凸起部份的電流密度，進而讓電流集中鍍件面的凹下部份，讓電鍍層的均一電著性(Throwing Power)達到改善，使得製品的電鍍層厚度分佈均勻。潤濕劑用來降低電極和溶液間界面張力，使溶液易在電極表面鋪展。應力調整劑在降低鍍層的內應力，提高鍍層的韌性。晶粒細化劑使鍍層結晶細緻。無機添加劑多數是硫、碲、鋁、鉍、銻的化合物。

電鍍操作條件如下：

- 
- (1) 陰極電流密度：陰極電流密度過低時，陰極極化作用小，鍍層結晶較粗。陰極電流密度越大，陰極極化即大，結晶細緻。若電流密度過大，以致超過極限電流密度，鍍層會產生黑色如海綿狀的組織。
 - (2) 鍍液溫度：升高鍍液溫度，通常會加快陰極反應速度和離子擴散速度，降低陰極極化作用，鍍層結晶會變粗。但是會促進陽極溶解，提高陰極電流效率、減少針孔、降低鍍層內應力。
 - (3) 攪拌：攪拌會加速溶液的對流，使金屬離子迅速得到補充和降低陰極的濃度極化作用，因而在其它條件相同的情況下，攪拌會使結晶變粗。

(4) 電源：電流的波形對鍍層結晶組織、光澤度、鍍液的分散能力和覆蓋能力、合金成份、添加劑的消耗等都有影響。主要的電源型式有直流電源、脈衝電源和脈衝反轉電源。

2.2 複合電鑄沈積之機制

複合電鑄沈積即是將電鍍金屬與第二相粉末共沈積，其主要目的為提高材料的機械性質，使其具有更廣泛的應用。複合電鍍的機制主要在針對粉末如何與電鍍金屬共同沉積在基材上，但有關於複合電鍍的沈積機制並沒有一致的說法，目前已經有學者提出三種不同的機制 [35-37]，分別從不同的角度解釋共沈積現象。

(1) 機械俘獲機制(Mechanical Clading)：在電鍍過程中，由於電鍍溶液受到攪拌，懸浮的粒子隨時都有可能隨流體運動跑到陰極表面，但大多數的粒子可能受到剪切力而被沖離陰極表面，而少數粒子則因為周圍金屬離子在陰極快速還原沈積而被埋在鍍層中。一般酸性鍍液的電流效率較高，且隨著鍍層厚度的增加，電流效率更顯重要。因此，複合電鍍經常選擇酸性鍍液。另外，當陰極表面不平整時，粒子受機械遷移至凹陷處更容易由鍍層俘獲，因此陰極表面的粗糙度對複合鍍的形成也有重要的影響。

(2) 電泳機制(Electrophoretic Mechanism)：電泳是溶液中帶電粒子在

外加電場作用下而產生運動的一種現象，粒子表面的電性決定粒子的移動方向，若粒子帶正電則向陰極移動，反之則向陽極移動。

(3) 兩階段連續吸附理論(Two-step Successive Adsorption)：兩階段連續吸附理論將粒子吸附在陰極表面，可分為兩個連續吸附步驟，如圖 2.2 所示。第一階段中的粒子藉由較弱的物理吸附，鬆散地附在佈滿高度金屬離子的陰極表面上，此階段中粒子仍然被吸附的金屬離子和溶劑分子包圍著。第二階段粒子受到電場的影響而脫離吸附離子與包圍的溶劑分子，在陰極表面發生強烈的電化學反應而產生強吸附，隨後粒子則埋進入鍍層中。



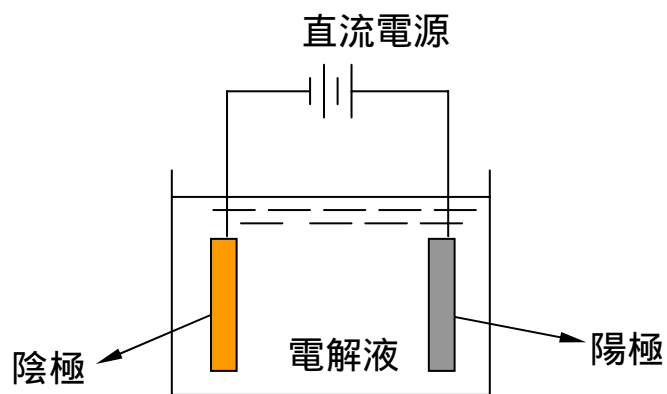


圖 2.1 電鍍反應示意圖

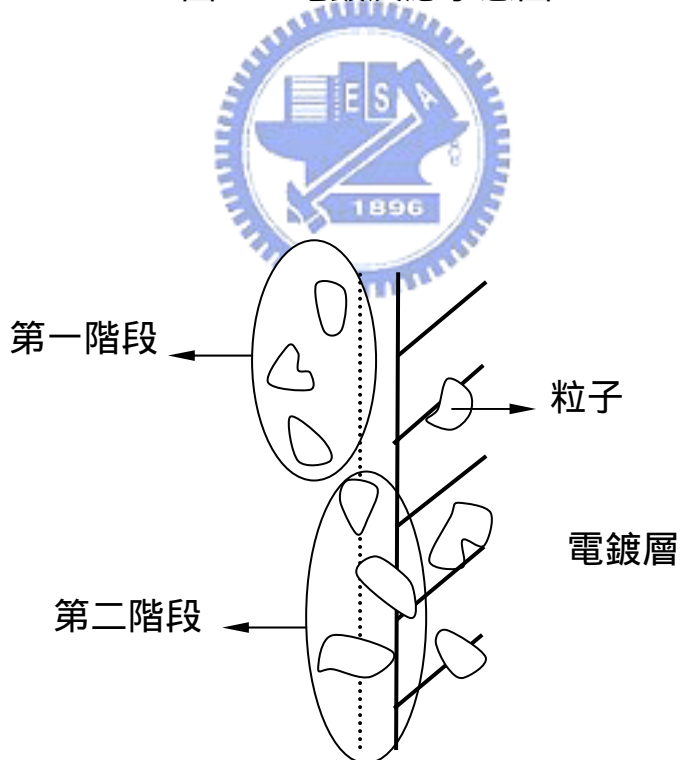


圖 2.2 兩階段連續吸附示意圖

第三章 實驗方法

本研究係以複合電鑄的方式製作鎳基奈米複合材料，並且建立一系列的複合電鑄設備，藉由添加不同種類和不同粒徑的奈米粒子，且變化奈米粒子濃度於電鍍液中製備鎳基奈米複合材料，除觀察一系列鎳基奈米複合材料表面形貌之外，並做機械性質的評估。

3.1 複合電鑄設備

鍍鎳基奈米複合材料層之製備由圖 3.1 所示的複合電鑄設備中完成，而設備的組成可分為下列七項：

- A. 電鍍槽（鍍液槽）：使用尺寸為 21cm×7cm×20cm 之玻璃展開槽為鍍液槽，此鍍液槽的最大容量為 2.5 公升。
- B. 陽極（陽極袋）：將鎳圓餅均勻的置於鈦籃中，再放入不織布的布袋中，詳細示意圖如圖 3.2 所示。
- C. 陰極（陰極板）：欲鍍物貼置於 PE 板上，詳細示意圖如圖 3.3 所示。
- D. 通氣系統：通氣系統的主體為 PE 塊，可以固定通氣管路、陽極和陰極。通氣管路係以手工電鑽，鑽頭直徑為 0.5mm 每隔 5mm 做定距離的通氣口，再接上空氣泵浦以定流量狀態打入，空氣是垂直向上的打出，並且與陰極平行，以除去陰極表面的氫氣

泡，並有攪拌功能，使陽離子均勻，詳細示意圖如圖 3.4 所示。

- E. 恆溫水浴槽：將電鍍槽置於恆溫水浴槽中隔水加熱，並且控制鍍液之溫度於所設定的工作溫度。
- F. 空氣泵浦：通氣管路外接空氣泵浦，其可以調整流量大小，於製備鍍層時固定同一流量之空氣。
- G. 數位式直流電源供應器：使用的直流電源供應器，可同時供應兩組獨立的電源。

3.2 複合鍍層的製備

在電鍍鎳基奈米複合材料前，需同時調配鍍液及做表面處理，其概略流程圖如圖 3.5 所示。



3.2.1 鍍液的化學成分

本研究使用胺基磺酸鎳浴，其基本化學組成為胺基磺酸鎳液、氯化鎳、硼酸、EPC-3Q、NPA 及潤濕劑，表 3.1 為鍍液的基本化學組成。氯化鎳可提供氯離子幫助鎳陽極的溶解，即防止鎳陽極產生鈍化膜。硼酸有緩衝的作用以維持穩定酸鹼值，而潤濕劑為一種界面活性劑，可以降低水的表面張力。實驗所使用的鍍液含量為 1 公升鍍液的調配過程，先取 40 克的硼酸與 600c.c.的去離子水置於燒杯中，並在加熱

盤 50 的溫度下均勻攪拌，再加入 400c.c.的胺基磺酸鎳液，5 克的氯化鎳、5c.c.的潤濕劑、10c.c.的 EPC-30 柔軟劑以及 3c.c.的 NPA 防針孔劑，均勻攪拌後，量測鍍液的酸鹼值。

3.2.2 陽極

使用 INCO 的鎳圓餅(S-Rounds)，鎳圓餅的大小直徑約為 15mm，厚 5mm。此種鎳圓餅能有效的均勻溶解且沈澱物極少，表 3.2 為其化學成分表。

3.2.3 複合電鑄操作條件



本研究經由改變添加不同種類和不同粒徑的奈米粒子，且變化奈米粒子濃度於電鍍液中製備鎳基奈米複合材料，以觀察組織的變化及對機械性質的影響，表 3.3 為鍍鎳基奈米複合材料的操作條件。

3.3 懸臂樑之設計概念

懸臂樑是由鎳基鑽石奈米複合材料、鎳基奈米碳管複合材料與鎳基二氧化矽奈米複合材料所製作，其用途為量測鎳基複合材料添加不同奈米粒子濃度與奈米粒子種類之機械特性和共振頻率，懸臂樑之根部以 anchor 的方式連接矽基材上，圖 3.7 中有三組懸臂樑形成懸臂樑

陣列，第一組有五根懸臂樑，樑之寬度皆為 $100\mu\text{m}$ ，其長度為 $1000\mu\text{m}$ 、 $800\mu\text{m}$ 、 $600\mu\text{m}$ 、 $400\mu\text{m}$ 與 $200\mu\text{m}$ ，第二組有四根懸臂樑，樑之寬度皆為 $50\mu\text{m}$ ，其長度為 $450\mu\text{m}$ 、 $350\mu\text{m}$ 、 $250\mu\text{m}$ 與 $150\mu\text{m}$ ，而第三組有四根懸臂樑，樑之寬度皆為 $20\mu\text{m}$ ，其長度為 $200\mu\text{m}$ 、 $150\mu\text{m}$ 、 $100\mu\text{m}$ 與 $50\mu\text{m}$ 。

3.4 鎳基奈米複合材料懸臂樑之製作

本次實驗將應用犧牲層技術，以光阻定義結構圖案，並以光阻為電鍍模型進行複合電鍍製程來製作懸臂樑結構，其製作懸臂樑之流程，如圖 3.8 所示。首先，將 4 吋晶圓清洗乾淨，其目的在於去除晶圓表面的有機物、金屬氧化物、鹼性離子和表面氧化層。然後，進行第一道黃光製程，將晶圓塗佈 $1\mu\text{m}$ 的 FH6400 光阻劑定義出需要電鍍的區域，亦即是懸臂樑的固定端，並進行曝光、顯影的流程。再來利用濺鍍法在晶圓表面披覆上黏著層和種子層，以鈦當作黏著層其厚度為 100\AA ，銅為種子層其厚度為 1000\AA ，使其形成可導電的區域以利進行電鍍。接下來再進行第二道的黃光製程，其步驟與第一道黃光製程類似，但塗佈在晶圓上的光阻劑為 AZP4620，將完成上述黃光製程的晶圓放入預先製備完成的複合電鍍液中進行電鍍。最後，電鍍完成之晶圓，必須使用丙酮去除犧牲層使其結構釋放，並得到懸浮的懸臂

樑結構。

3.5 複合鍍層表面形貌分析

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

本研究係以 SEM 觀察複合電鍍成品表面，SEM 具較大的放大倍率以及較大之景深，故能輔助光學顯微鏡觀察分析之不足，並配合 EDS、定性分析材料顯微結構之成分，以瞭解其粒子分散情形。SEM 主要操作原理為電子槍產生電子束，由約 0.2~40kV 的電壓加速。再經過通常包含三個電磁透鏡所組成的電子光學系統，使電子束聚集成一微小的電子束而照射至試片表面。掃描線圈是用來偏折電子束，使其在試片表面做二度空間的掃描，並且此掃描動作，與陰極射線管 (CRT) 上的掃描動作同步。電子束與試片相互作用，激發出二次電子與反射電子，這些電子被偵測到後，經過訊號處理放大後送到 CRT，CRT 上的亮度與對比則根據所偵測到電子訊號的強度而調變。由於試片表面任意點所產生訊號的強度，是一一對應到 CRT 螢光幕上對應點的亮度，因此，試片表面的形貌、特徵...等，可藉由此種亮點同步成像的方式，而表現出來[38]，圖 3.8 為 SEM 主要構造示意圖。

本研究所使用 SEM 之機型為 HITACHI S-3000N，加速電壓 0.5 30kv，影像放大倍率 X15~X300,000 倍，可使用樣品最大尺寸為

150mm，傾斜 $-20^{\circ}\sim 90^{\circ}$ ，提供低真空環境，真空值可調整範圍為 $1\sim 270\text{Pa}$ ，二次電子影像解析度可達 3.0nm ，圖 3.9 為 HITACHI S-3000N 掃瞄式電子顯微鏡。

3.5.2 原子力顯微鏡(Atomic Force Microscope, AFM)

對於本研究之複合電鍍層成品表面，將使用 AFM 觀察分析添加不同種類和不同粒徑的奈米粒子，且變化奈米粒子濃度對表面高低形貌和表面粗糙度之影響。AFM 之操作原理，係利用 X-Y 壓電式移動平台，使微細探針在樣品表面來回掃瞄偵測，並且利用回饋迴路控制探針在 Z 方向上的位置[38]。本研究所使用之 AFM 為奈米科技中心所提供，機型為 D3100，可測試片大小為 150mm ，厚度為 12mm ，圖 3.10 為 D3100 原子力顯微鏡。

AFM 的操作模式可大略分為以下三種[39]：

(1) 接觸式：在接觸式操作下，探針與樣品間的作用力是原子間的排斥力，這是最早被發展出來的操作模式，由於排斥力對距離非常敏感，所以接觸式 AFM 較容易得到原子解析度。在一般的接觸式量測中，探針與樣品間的作用力很小，約為 10^{-6} 至 10^{-10}N ，但由於接觸面積極小，因此過大的作用力仍會損壞樣品表面，但較大的的作用力通常可得到較佳的解析度。因此選擇適當的作用力，接觸式的操作模

式是十分重要的。

(2) 非接觸式：為了解決接觸式 AFM 可能損壞樣品的缺點，便有非接觸式 AFM 發展出來，這是利用原子間的長距離吸引力“凡德瓦爾力”來運作。凡德瓦爾力對距離的變化非常小，因此必須使用調變技術來增強訊號對雜訊比，便能得到等作用力圖像，這也就是樣品的高度影像。一般非接觸式 AFM 只有約 50nm 的解析度，不過在真空環境下操作，其解析度可達原子級的解析度，是 AFM 中解析度最佳的操作模式。

(3) 輕敲式：第三種輕敲式 AFM 則是將非接觸式加以改良，其原理係將探針與樣品距離加近，然後增大振幅，使探針在振盪至波谷時接觸樣品，由於樣品的表面高低起伏，使得振幅改變，再利用類似非接觸式的迴饋控制方式，便能取得高度影像。輕敲式 AFM 克服了傳統接觸式 AFM 因針尖被拖過樣品而受到摩擦力、粘著力、靜電力等的影響，並有效地克服掃描過程中針尖劃傷樣品的缺點。

3.5.3 元素分析儀(Elemental Analyzer, EA)

複合電鍍完成之試片係利用 EA 定量分析，以判定複合鍍層中奈米粒子之含量。EA 的分析方法是利用垂直式燃燒管，將欲分析之物質盛放於錫金屬容器內，置於樣品自動供給器上，利用重力原理，投

入 1150 左右高溫燃燒管中，在錫之助燃下使樣品燃燒溫度高達 1800 ，促使樣品完全燃燒，再經過銅還原處理後，生成之 CO_2 、 H_2O 、 N_2 混合物經過特殊之分離管分離後，可利用熱傳導偵檢器(TCD)分別測定其含量，再經資料處理機運算，即可自動列計碳、氫、氮之重量百分比。而氧、硫之定量分析則是利用石墨與待測物混合，在 1100 左右將氧完全轉換生成 CO 或 SO_2 、 S ，再利用 TCD 測定 CO 、 SO_2 或 S 之濃度，以測量氧及硫之重量百分比[40]。EA 所使用的儀器型號為德國 Heraeus varioIII-NCH，圖 3.11 為元素分析儀器示意圖。



3.6 複合鍍層機械性質量測

3.6.1 共振頻率量測

為了量測鍍奈米複材動態響應將製作不同奈米粒子在不同濃度下之懸臂樑微結構，配合動態響應系統，可用來量測共振頻率。如圖 3.12 所示[41]，其測試流程是將懸臂樑固定於一振動測試平台上，經由電磁感應線圈或壓電式換能器，產生不同頻率之振動，然後由振幅量測裝置如雷射都卜勒位移計(LDV)量測其振幅變化，進而判定其共振頻率。其最小檢測振動量為 2nm，在測定速度範圍在 0.4 $\mu\text{m/s}$ ~8m/s(5kHz L.P.F.)的條件下，其有效頻寬為 1.3MHz，最高可達到 5MHz，雷射光光點直徑最小可達 1.2 μm 。而整個試片基座則置入於一個低壓腔

中，以減低空氣阻尼的效應。整個量測系統皆需置於隔震桌上以阻絕外界的震動干擾。

3.6.2 楊氏係數與硬度值的量測

本研究利用微壓痕器量測法，進行複合鍍層的楊氏係數和硬度的分析[42-44]，微壓痕器(Nanoidenter)如圖3.13所示，在測試材料為彈性材料的情形下，進行微壓痕量測得到的“負荷-壓痕深度圖”(Load-Displacement Diagram)，如圖3.14所示，在知道最大負荷及壓痕表面積的前提下，可推算出測試樣本的楊氏係數值及硬度。楊氏係數及硬度的計算公式如式(2.1)、式(2.2)、式(2.3)所示。


$$E = \frac{\sqrt{\pi}}{2\sqrt{A}} \times \frac{dP}{dh} \quad (3.1)$$

E為測試樣本的楊氏係數；A為微壓痕器 P_{\max} 時的壓痕表面積。dP 為微壓痕器移除壓力(Unloading)時壓力的變化量。dh為微壓痕器移除壓力時壓痕接觸深度的變化量。

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (3.2)$$

$$A = f \times h_c \quad (3.3)$$

A為微壓痕器 P_{\max} 時的壓痕表面積； h_c 為 P_{\max} 時的接觸深度。f為一常數(f值將視壓痕器種類而定)。公式中 P_{\max} 、A、 h_c 、dP/dh是由微壓痕器在測試試片時所得到的值。本研究將採用國科會國家毫微米元件實

驗室(NDL)中的奈米壓痕量測系統(儀器廠牌：美國MTS公司Nano Indenter XP System)。奈米壓痕量測系統所使用的Berkovich微壓痕頭如圖3.15所示，微壓痕頭的尖端半徑(Tip Radius)為50 nm。

3.6.3 熱膨脹係數量測(Coefficient of Thermal Expansion, CTE)

微機電元件設計上需要不同製程或不同製程參數下的薄膜材料之正確線性膨脹係數，此外，不同溫度下的薄膜熱膨脹係數之量測亦是必要的，如電雙層制動器就是藉由兩種不同線性膨脹係數的薄膜材料，在不同的溫度變化提供元件最大力量與位移，另外，還有許多其它熱驅動制動器之性能皆取決於所使用薄膜材料於不同溫差下的熱膨脹效應，薄膜之熱膨脹係數可由方程式 3.4 計算得知

$$\alpha = \frac{L_f - L_0}{L_0} \cdot \frac{1}{(T_f - T_0)} \quad 3.4$$

其中

L_f ：是在溫度為 T_f 時，受熱後之長度變化量

L_0 ：在溫度為 T_0 時之初始長度

然而，主要的問題是薄膜受溫度之影響，則 L_0 變化至 L_f 其膨脹量之量測，因此，在量測上需要相當精密的儀器且專業的技術，其常見的熱膨脹係數儀器量測有雷射干涉儀、電容式膨脹劑與 X 光繞射儀等，上述之儀器皆可十分精確量測薄膜在不同溫度下，其熱膨脹

係數，不過這些儀器取之不易，且欲量測之試片不易準備，本研究將利用懸臂樑為量測結構，在不同溫度下，其懸臂樑伸長量的變化。量測時將試片放在熱腔體(heat chamber)中，熱腔體放置 X-Y 可移動平台上，熱腔體上方有開一視窗，其目的為觀察懸臂樑在不同操作溫度下，伸長量的變化，並利用 3.4 之方程式可得到不同溫度下的薄膜熱膨脹係數，熱腔體中的溫度是由溫度控制器控制，量測時溫度控制範圍是從室溫升至 400 ，而熱腔體與溫度控制器之間有連接熱電耦，熱電耦可偵測熱腔體中的溫度，圖 3.16 熱膨脹係數量測儀器示意圖。

3.7 電性量測

利用四點探針量測複合電鍍層之電阻值，以利瞭解添加不同種類和不同濃度的奈米粒子，其電阻值的變化。

3.8 穿透式電子顯微鏡試片之製作(Transmission Electron Microscope, TEM)

為了更瞭解複合電鍍層添加不同種類的奈米粒子之結晶組織變化，鑑定結晶缺陷種類、奈米粒子在鍍層分佈的情形以及晶粒大小，發展一套橫截面穿透式電子顯微鏡 (Transmission Electron Microscope , TEM) 試片製作方法。橫截面 TEM 試片準備步驟為，首先將試片和玻璃夾持片以鑽石切割機切割成適當的大小各兩塊，四

片薄片用丙酮清洗後，鍍層與鍍層面對及兩旁的鋁夾持塊以 G1 膠堆疊黏貼如三明治夾層般，置於加熱盤 200 固化，再以慢速鑽石切割機切割成 3mm×3mm×1mm 的橫截面四方形薄塊，用 G1 膠黏貼於圓形蓋玻片上再黏於載台上，經由 30 μ m 0.5 μ m 的鑽石砂紙研磨後，再使用 0.05 μ m 的氧化鋁粉進行拋光，爾後試片放於立體顯微鏡下以 G1 膠黏貼內徑 3mm 的銅網，再以加熱盤 200 固化後試片翻面，翻面後繼續以 30 μ m 0.5 μ m 的鑽石砂紙研磨到整個試片縮入銅網內，之後用酒精清洗試片表面，再度利用 0.05 μ m 的氧化鋁進行拋光，一直拋到銅底材破接近鍍層，此時破裂區域以很薄，最後使用離子減薄機（Ion Beam Thinning, IBT）做離子減薄，由於本試片為金屬材料故必須使用液態氮冷卻載台以降低試片受離子轟擊而損傷，使用的旋轉速度為 2.7 2.8rpm，當傾斜離子束的方向與鍍層平行時，旋轉速度較慢，於減薄過程中利用離子減薄機的附屬光學顯微鏡觀察試片的減薄情況，離子減薄機使用參數的設定如表 3.4 所示。

表 3.1 鍍液的基本化學組成

化學成分	含量
胺基磺酸鎳液	400 c.c./L
硼酸	40 g/L
氯化鎳	5 g/L
潤濕劑	5 c.c./L
EPC-30	10 c.c./L
NPA	3 c.c./L

表 3.2 鎳圓餅化學成分表

INCO S- ROUND	化學成分 (%)			
	Ni+Co	S	Fe	Cu
	99.95	0.02	0.01	0.01



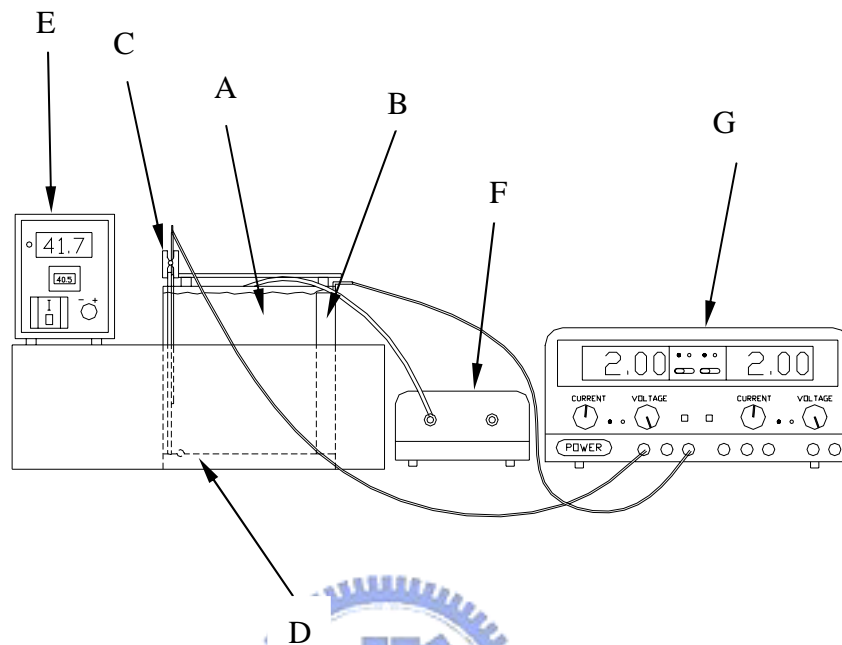
表 3.3 鍍鎳基奈米複合材料的操作條件

固定條件	溫度	電流密度	攪拌	酸鹼值
	50	10 mA/cm ²	空氣	4.0 4.3
操作條件	不同種類的奈米粒		不同濃度的奈米粒子	
	鑽石、奈米碳管、 二氧化矽		鑽石: 0.5~2g/L 奈米碳管: 0.007~0.028g/L 二氧化矽: 0.008~0.036g/L	
鍍層厚度	5~6 μm			

表 3.4 離子減薄機使用參數

試片	電壓 (keV)	電流 (mA)	角度
複合電鍍層	3.5 3.6	0.5	10°
			4°





A：電鍍槽（鍍液槽），B：陽極（陽極袋），C：陰極（陰極板），D：通氣系統，E：恆溫水浴槽，F：空氣泵浦，G：直流電源供應器

圖 3.1 複合電鍍設備

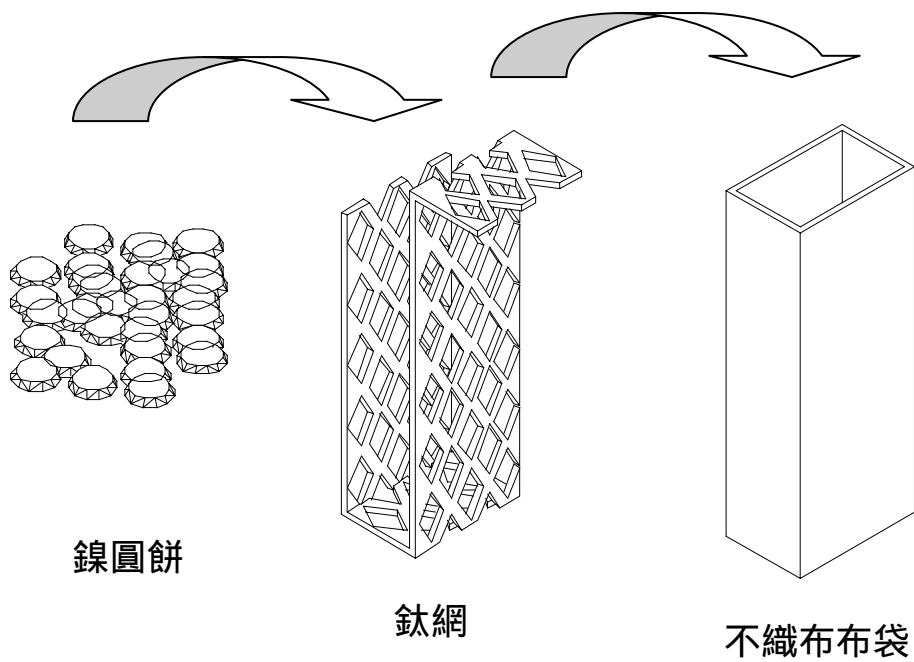


圖 3.2 陽極袋示意圖

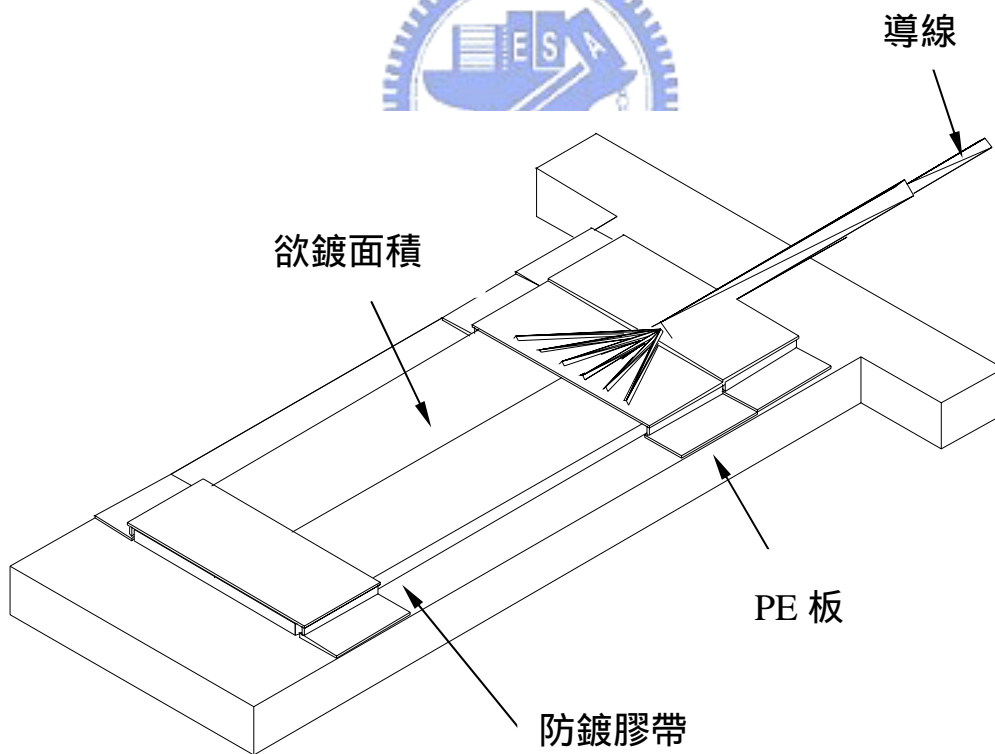


圖 3.3 陰極板示意圖

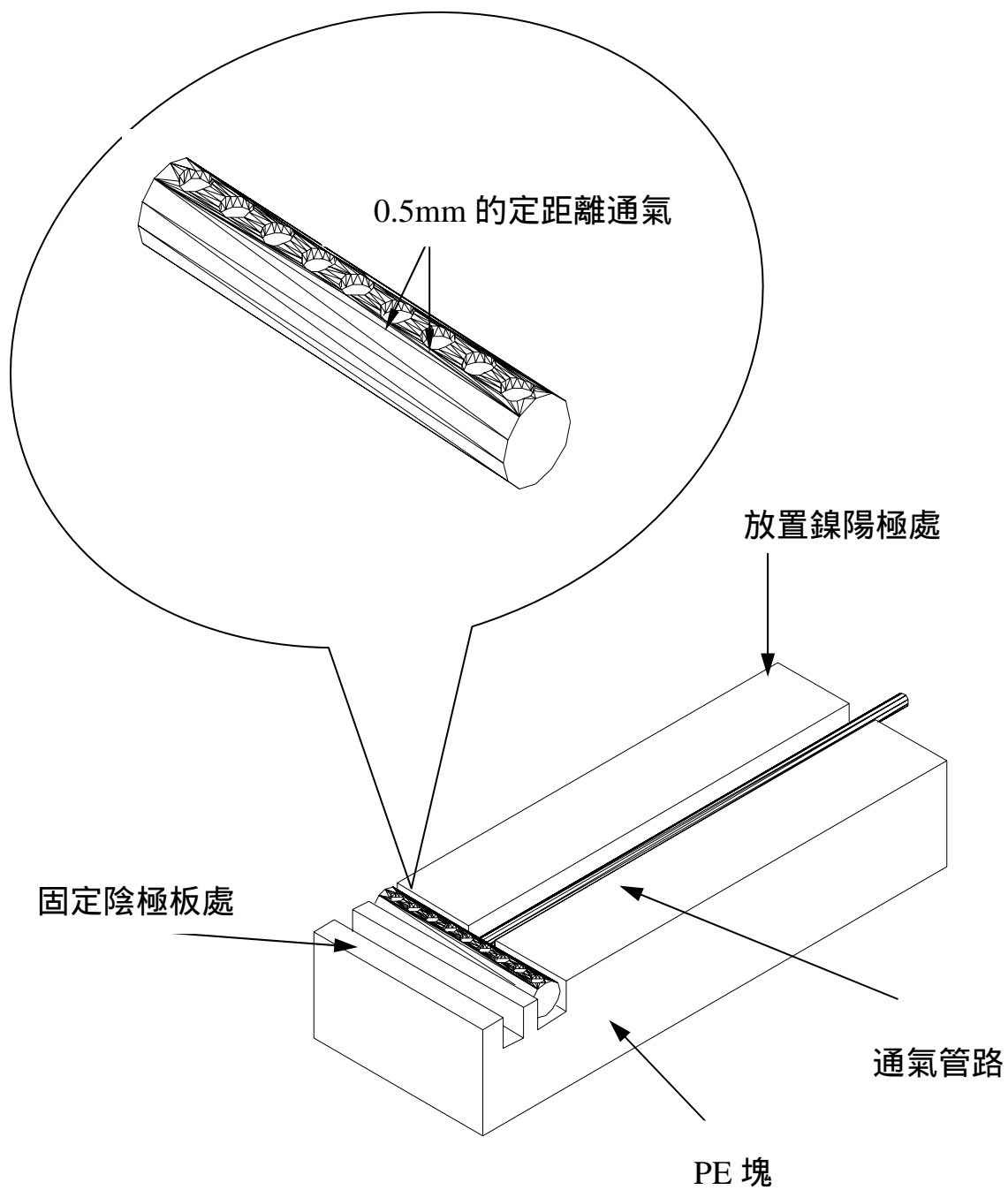


圖 3.4 通氣系統示意圖

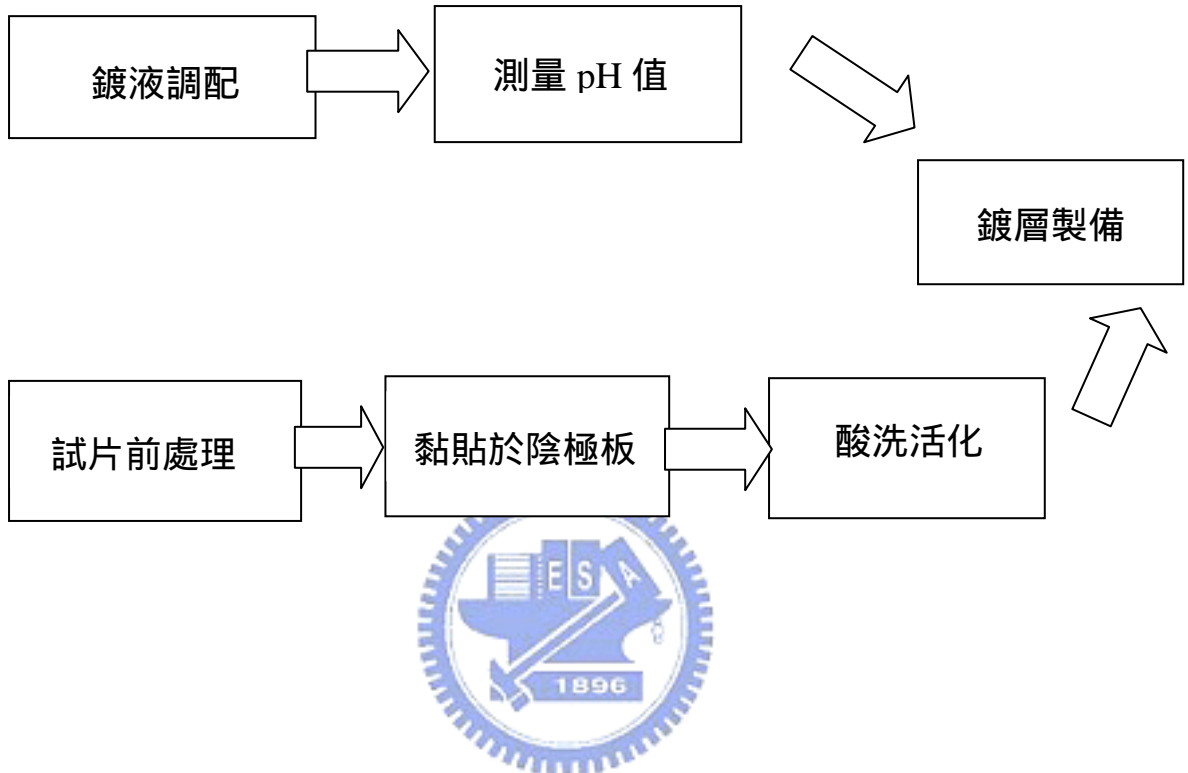


圖 3.5 鍍層製備概略流程圖

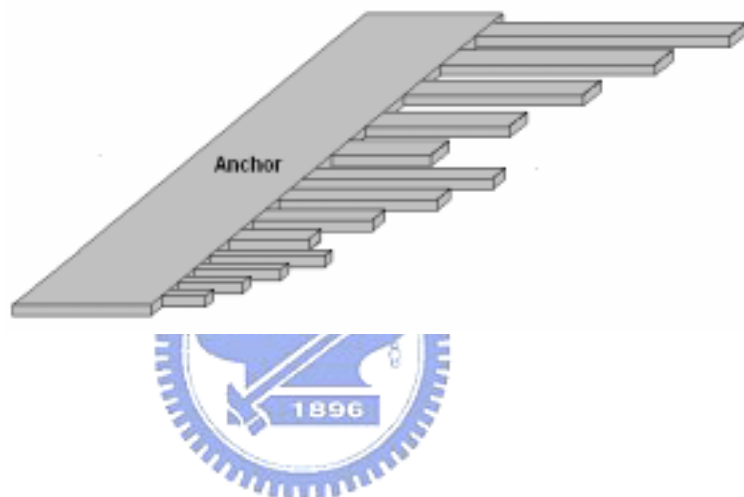


圖 3.6 懸臂樑設計概念示意圖

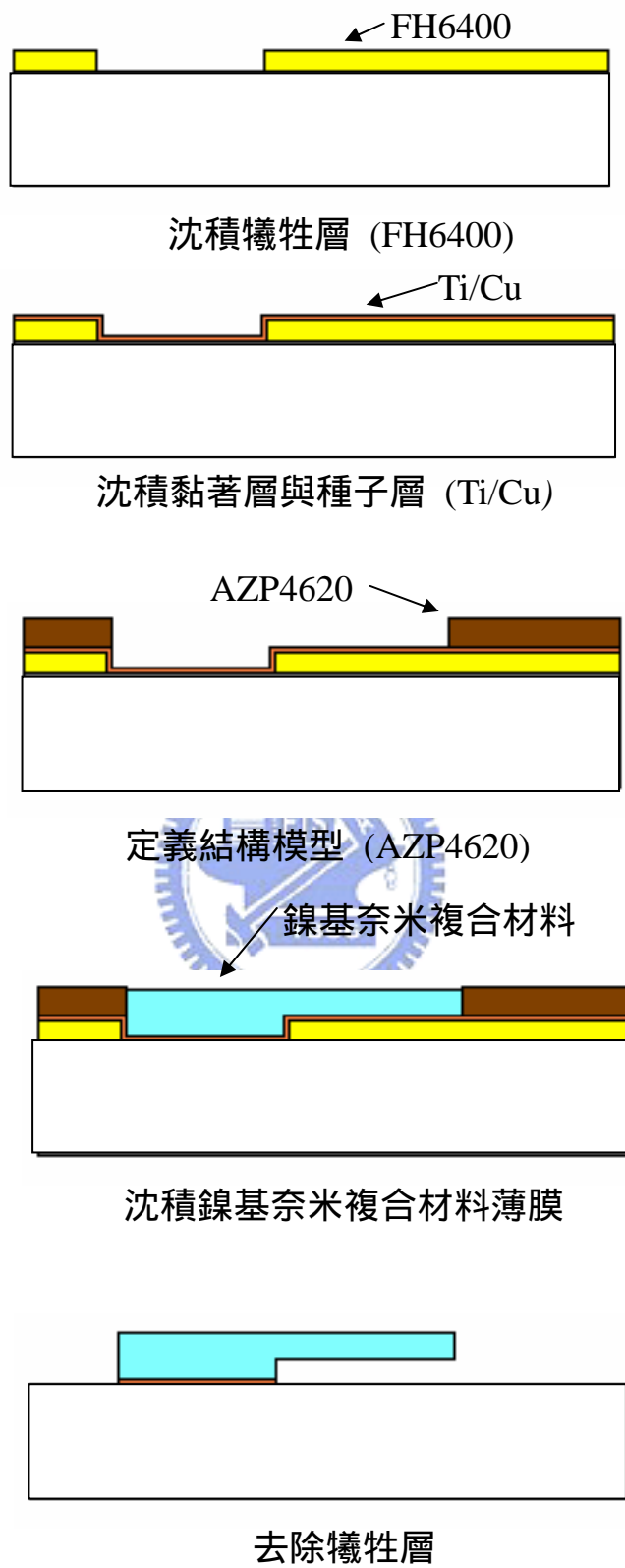


圖 3.7 鎳基奈米複合材料懸臂樑之製作流程

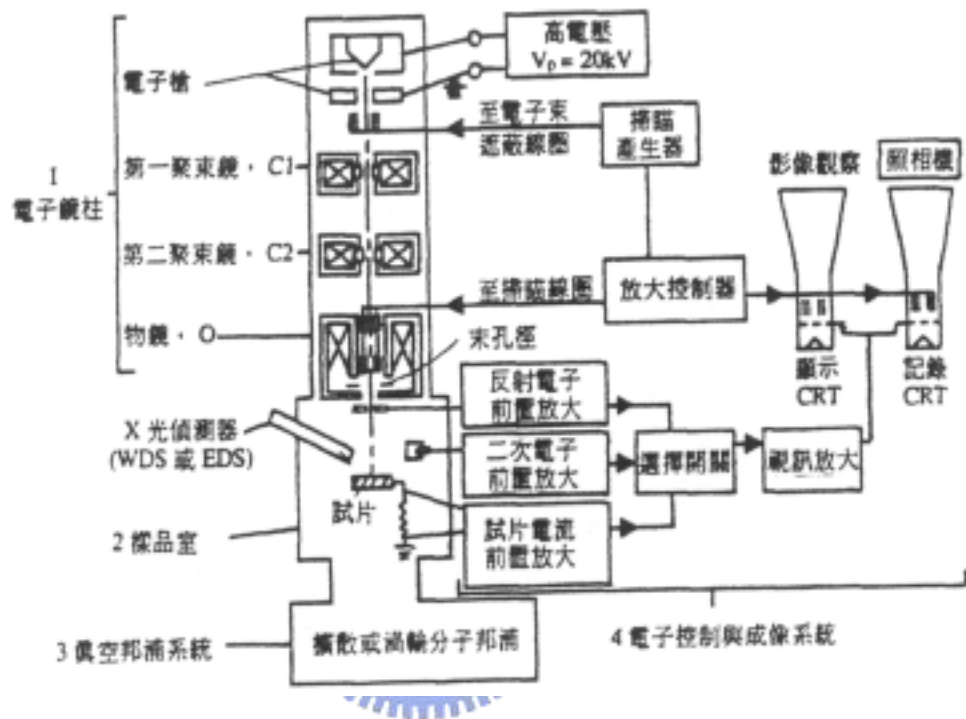


圖 3.8 SEM 主要構造示意圖



圖 3.9 HITACHI S-3000N 掃描式電子顯微鏡



圖 3.10 D3100 原子力顯微鏡

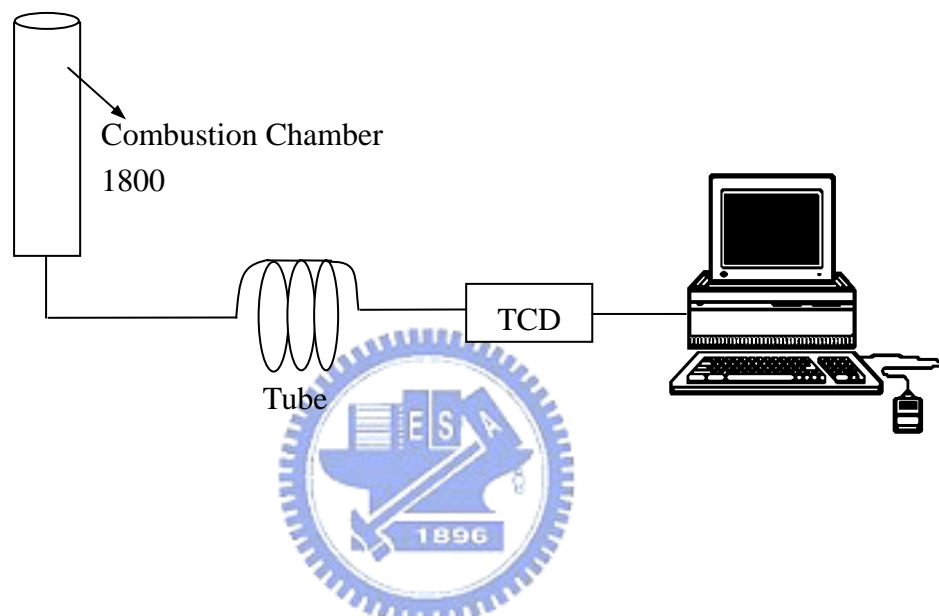


圖 3.11 元素分析儀器示意圖

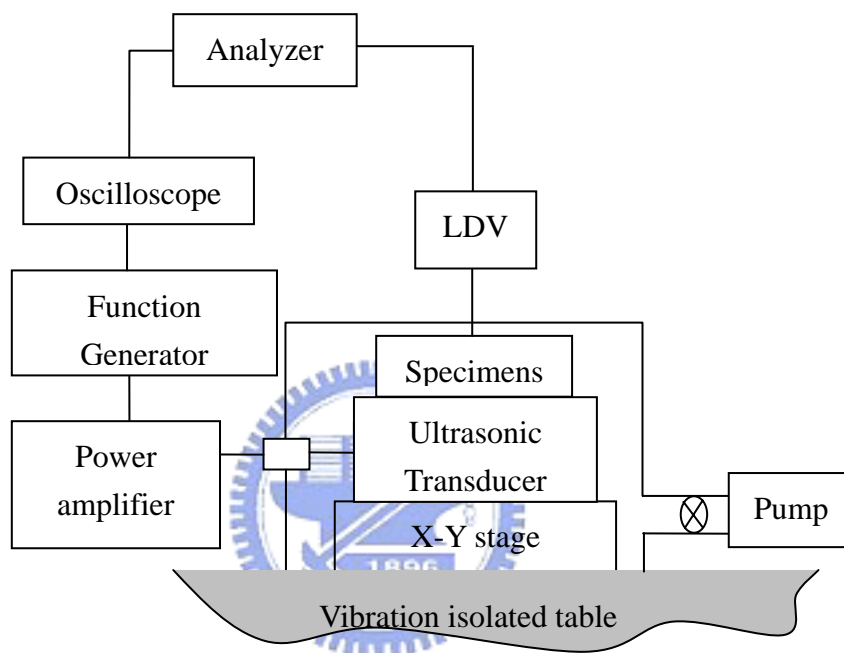


圖 3.12 檢測懸臂樑元件動態響應系統圖



圖 3.13 奈米壓痕器(Nanoidenter)

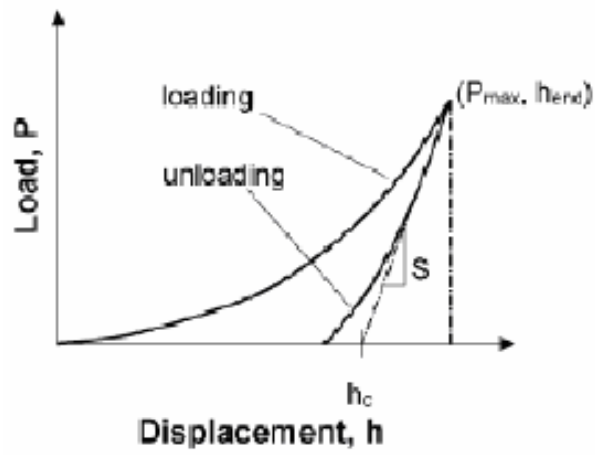


圖 3.14 負荷-壓痕深度圖[43]

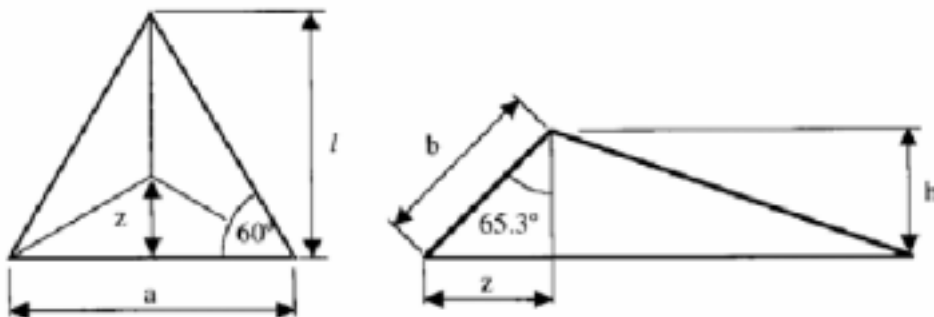


圖 3.15 Berkovich 微壓痕頭示意圖[44]

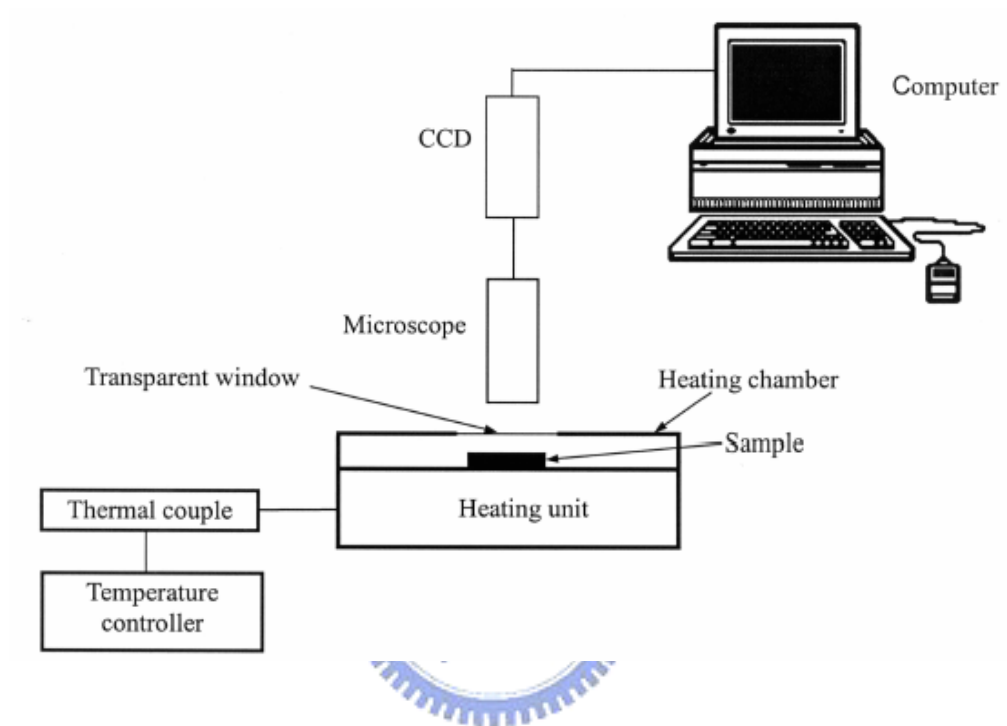


圖 3.16 熱膨脹係數量測儀器示意圖

第四章 鎳基鑽石奈米複合材料

4.1 鎳基鑽石奈米複合材料電鍍液之製備

由於運用直流電的沈積技術合成的金屬基奈米複合材料,如何使奈米粒子均勻分散於鍍液中,這是一個重要的關鍵。分散佳的奈米粒子能確保在電鍍期間,電鍍層會包覆奈米粒子。當準備一公升的鎳基鑽石奈米複合電鍍液時,首先調配基本鍍液胺基磺酸鎳液,再將預先混合的鑽石粒子加入在基本鍍液中,選擇添加於鍍液中的鑽石粒子其平均粒徑有三種,分別為平均粒徑500nm、125nm與50nm,且密度為 3.51g/cm^3 ,且每公升分別添加0.5克、1.0克和2.0克不同濃度的鑽石粒子。然後,再將鎳基鑽石奈米複合電鍍液持續的攪拌,使鑽石粒子均勻分散在鍍液中,並將電鍍液放置在加熱平台加熱至 50°C 。最後,將電鍍液之pH值維持在4.0~4.3。

4.2 鑽石奈米粒子對鎳基複合材料表面形貌之影響

4.2.1 掃描式電子顯微鏡觀察與元素結果之分析

圖 4.1 與 4.2 為純鎳和鎳基鑽石奈米複合材料所製作完成懸臂樑結構於 SEM 之表面形貌,相較於純鎳與鎳基鑽石奈米複合材料之懸臂樑結構,結果顯示無添加鑽石粒子之懸臂樑結構表面光滑,如圖

4.1(a)所示，而鎳基添加鑽石粒子（平均粒徑 500nm）懸臂樑結構表面粗糙，如圖 4.1(b)。此外，圖 4.2 為鎳基添加不同平均粒徑之鑽石粒子所製作的懸臂樑結構，圖 4.2(a)與圖 4.2(b)分別為鑽石粒子平均粒徑 125nm 與 50nm，結果顯示添加較小的鑽石粒子之懸臂樑結構表面較為粗糙。然而，鑽石粒子平均粒徑 500nm，相較於鑽石粒子平均粒徑 50nm 其表面更為粗糙，且表面有些微的起伏，表面形貌的改變皆為鎳基鍍層內鑲有鑽石粒子的存在所造成的現象。圖 4.1 與 4.2 之懸臂樑結構皆無內應力產生，且無沾黏的現象。

由複合電鍍層的 SEM 表面形貌中，可觀察鍍層中分佈有些許白色小斑點為了確定其成份是否為鑽石粒子，因此，利用 X 射線能譜分析儀(Energy Dispersive X-Ray Spectrometer, EDS)進行組成份分析，在此 EDS 成份分析，以每公升添加 2 克鑽石粒子之鎳基鑽石奈米複合材料為例。圖 4.3 與圖 4.4 為電鍍層之 EDS 成份分析，圖 4.3(a)為純鎳之結果，其組成份大部分為鎳，以及有少許的矽與碳的含量，其中碳的訊號是因為電鍍時攪拌方式為空氣攪拌，故鍍層會有少許的碳含量，而圖 4.3(b)鎳基鑽石奈米複合材料（平均粒徑 500nm）顯示碳的含量比圖 4.3(a)增加許多。

圖 4.4 為添加不同平均粒徑鑽石粒子之 EDS 量測結果，當鑽石粒子平均粒徑為 125nm 與 50nm，其複合鍍層組成份和圖 4.3(b)有類

似的結果，亦有鎳、碳和矽的峰值，但鑽石粒子平均粒徑為 50nm，則碳的含量明顯比圖 4.3(b)和圖 4.4(b)多，因此，可以判定可能有鑽石粒子鑲埋在鎳基金屬中，為了更進一步證實鑽石粒子存在鎳基材中，我們將在下一章節作元素定量之成份分析。

4.2.2 原子力顯微鏡觀察與表面粗糙度量測結果之分析

表面量測方面，由於 AFM 有較佳的垂直解析度，故量測時以 AFM 檢測鑽石奈米粒子鑲入在鎳基鍍層表面之高低起伏與表面粗糙度變化情形，由圖 4.5 結果顯示純鎳與鎳基鑽石奈米複合材料鍍層表面形貌有明顯的不同。圖 4.5(a)純鎳鍍層表面近似平坦，而加入鑽石粒子之複合鍍層表面形貌類似圓柱狀，且有較明顯的高低起伏，如圖 4.5(b)。同時，純鎳鍍層表面粗糙度為 8.46nm，而鎳基鑽石奈米複合材料鍍層表面粗糙度為 25.29nm，其粗糙度值比純鎳鍍層之表面粗糙度大 2.98 倍。

圖 4.6 為鍍液中添加不同平均粒徑的鑽石粒子所得之電鍍層表面形貌和粗糙度的比較，所添加鑽石粒子的平均粒徑為 125nm 與 50nm，表面粗糙度值分別為 16.70nm 與 11.76nm，圖 4.6(a)結果顯示添加鑽石粒子為 125nm 表面形貌與圖 4.5(b)類似，其表面形貌呈現出小圓柱，而圖 4.6(b)則是鑽石平均粒徑為 50nm 之表面形貌圖，其表

面形貌高低起伏較圖 4.5(b)與 4.6(a)緩和。

由結果顯示添加不同平均粒徑的鑽石粒子，若鑽石粒子較大，表面形貌的高低起伏明顯，且表面粗糙度值較大；反之，添加的鑽石粒子粒徑較小，其表面形貌平坦與圖 4.5(a)相似，表面粗糙度值較小；因此，可以合理推測複合電鍍層共沈積之鑽石粒子大小是導致鍍層表面起伏的主因。

4.2.3 成份分析量測結果之分析

為了瞭解鎳基鑽石奈米複合鍍層之組成份，透過定量成分分析的測量可獲得鎳基鑽石奈米複合鍍層中鑽石的鑲入的含量。在相同的電鍍時間內，複合電鍍液中添加鑽石粒子之濃度增加以及鑽石平均粒徑減小時，則接觸到陰極表面的鑽石粒子會提升，因此，沈積在電鍍層內之鑽石粒子含量亦會隨添加鑽石粒子濃度增加和鑽石平均粒徑減小而提升。圖4.7為鎳基鑽石奈米複合材料之成份分析，電鍍液添加粒子之濃度分別為每公升0.5克、1克和2克的鑽石粒子，其趨勢為增加電鍍液中鑽石粒子濃度會使電鍍層中鑽石粒子增加，當鑽石平均粒徑為500nm，相較於鑽石粒子濃度為每升0.5克與2克時，鎳基鑽石奈米複合材料之鑽石粒子含量可增加1.47%。

鑽石粒子濃度為每公升2克時，實驗結果發現鑽石粒子平均粒徑

為500nm，鑽石粒子存在電鍍層中有0.47%，反之，當鑽石粒子平均粒徑為50nm，則鑽石粒子存在電鍍層有較高的體積百分比1.87%，此現象符合提高複合電鍍液鑽石粒子的濃度和鑽石粒子平均粒徑減小，接觸到陰極表面的鑽石粒子增加，因此，沈積在鎳基鑽石奈米複合材料之鍍層會隨添加鑽石粒子濃度提高與鑽石粒子平均粒徑減小而增加。

4.3 鑽石奈米粒子對鎳基複合材料 XRD 頻譜之影響

圖 4.8 與圖 4.9 是利用低角度 X 光繞射分析鎳薄膜與鎳基鑽石奈米複合材料之繞射結果，X 光繞射的光源為 X 光射線，所激發的波長為 $\text{Cu-K}\alpha = 0.154\text{nm}$ ，掃描角度範圍為 $20^\circ < 2\theta < 60^\circ$ 。當 X 光源照射在一組平行結晶面 (h k l) 上，兩鄰近面在入射及繞射光之光程差為波長的整數倍，即符合布拉格定律 (Bragg's law) 的關係，其方程式如 4.1 所示

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad 4.1$$

其中

d : 鄰近平行結晶面 (hkl) 之平行面間的距離

θ : 入射光與平面的夾角

λ : X 光源的波長

n : 任意整數

圖 4.8 為鎳薄膜 X 光繞射頻譜圖，結果顯示鎳的繞射頻譜出現在角度 45° 與 53° ，其對應鎳之晶格方向為(111)與(200)，將鎳的繞射頻譜角度 45° 與 53° 代入布拉格定律 4.1 式，可計算得知其鄰近平行結晶面之平行面間的距離， d_{111} 鄰近平行結晶面之平行面間的距離為 2.012 \AA ，而 d_{200} 鄰近平行結晶面之平行面間的距離為 1.725 \AA 。

圖 4.9 為添加鑽石粒子（平均粒徑 500 nm ）之鎳基鑽石奈米複合材料的 X 光繞射頻譜，其結果顯示鎳基鑽石奈米複合材料之 X 光繞射頻譜與圖 4.8 鎳薄膜有相同之鎳頻譜，另外，由於鎳基鑽石奈米複合材料添加鑽石粒子，所以，在角度 50.5° 出現碳訊號，對應碳的晶格方向為(102)，將碳的繞射頻譜角度 50.5° 代入布拉格定律 4.1 式中，即可得到 d_{102} 鄰近平行結晶面之平行面間的距離為 1.801 \AA ，由以上結果證實鑽石粒子確實是存在鎳基材中，接下來我們將利用此鎳基鑽石奈米複合材料來製作懸臂樑，進一步探討其機械性質。

4.4 鑽石奈米粒子對鎳基複合材料機械性質之影響

4.4.1 楊氏係數對密度比結果之分析

本研究是利用複合電鍍之方法來製作鎳基鑽石奈米複合材料懸

臂樑結構，量測鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之共振頻率，所測試的懸臂樑特徵長度 $350\mu\text{m}$ ，寬度為 $50\mu\text{m}$ ，純鎳鍍層厚度為 $5.50\mu\text{m}$ ，鎳基鑽石奈米複合材料添加鑽石粒子濃度為每公升 0.5 克、1 克與 2 克，其厚度分別為 $5.50\mu\text{m}$ 、 $5.08\mu\text{m}$ 和 $4.40\mu\text{m}$ ，鍍層厚度值的變化，是因為鍍液中添加不同濃度的鑽石粒子，而鑽石粒子的多寡會影響電鍍速率，因此，造成鎳基鑽石奈米複合材料鍍層厚度值之變化。

在量測共振頻率之前先使用氫氧化四甲銨 (Tetramethylammonium hydroxide, TMAH) 蝕刻矽基材，其目的是為了避免在量測期間懸臂樑會有沾黏矽基材之現象發生。然而，蝕刻矽基材之後，則發現會使懸臂樑的特徵長度比原始設計的长度長，此現象為底切效應(undercut effect)，如圖 4.10 所示，圖 4.10 為氫氧化四甲蝕刻矽基材後之 SEM 表面形貌，其結果顯示懸臂樑的固定端因底切效應的影響，使得懸臂樑的固定端刃邊有部分是懸浮的，如此會使懸臂樑的結構剛性與共振頻率降低[41]。由於共振頻率的量測對鍍層的长度和厚度值極為敏感，故在計算楊氏係數對密度比值應先精準量測製作完成試片之實際长度和厚度值，表 4.1 所示為鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑結構之特徵长度以及共振頻率，由表中可發現純鎳之共振頻率為 14.03kHz ，隨著添加的鑽石粒子濃度提升，其共振頻率從 22.43kHz 提高至 29.45kHz ，而添加每升 2 克鑽石粒子之鎳基奈米碳

管複合材料之共振頻率是純鎳的 2.1 倍。由上述已知懸臂樑的特徵長度、厚度值以及共振頻率，即可根據方程式(4.2)[45]計算楊氏係數對密度之比值和共振頻率之間的關係。

$$f = 0.1615\sqrt{E/\rho}\left(\frac{h}{L^2}\right) \quad 4.2$$

其中

E : 懸臂樑的楊氏係數

ρ : 懸臂樑的密度值

h : 懸臂樑的厚度值

L : 懸臂樑的長度值




圖 4.11 中顯示在電鍍液中添加不同濃度之鑽石粒子與楊氏係數對密度之比值關係，所添加的鑽石粒子平均粒徑為 500nm，結果顯示楊氏係數對密度之比值隨著鑽石粒子濃度提高而上升，當鍍液添加每公升 2 克鑽石粒子時，鎳基鑽石奈米複合材料楊氏係數對密度之比值為 $2.63 \times 10^7 \text{ N-m/Kg}$ ，其值為純鎳楊氏係數對密度之比值 1.29 倍。

4.4.2 楊氏係數與硬度量測結果

將製作完成的鎳基鑽石奈米複合材料之懸臂樑結構，利用奈米微壓痕器量測其楊氏係數和硬度值[46, 47]，並比較純鎳與添加不同鑽石粒子濃度之鎳基鑽石奈米複合材料的楊氏係數和硬度值，其結果分

別為圖 4.12 與圖 4.13。由圖 4.12 中可發現添加的鑽石粒子濃度越高，則鎳基鑽石奈米複合材料楊氏係數值亦隨之提升，其範圍值在 192GPa 230GPa 之間，且鎳基鑽石奈米複合材料添加鑽石粒子濃度為每升公 2 克鑽石粒子時，其楊氏係數是鎳薄膜的 1.2 倍。當鑽石粒子濃度為每升 0.5 克時，鑽石平均粒徑從 500nm 變化至 125nm 與 50nm，楊氏係數值為 192GPa、200GPa 和 223GPa，當鑽石粒子濃度為每公升 1 克，楊氏係數值為 203GPa、220GPa 與 227.4GPa，鎳基鑽石奈米複合材料的楊氏係數值會隨著鑽石平均粒徑減小而提升。然而，當鑽石粒子濃度提升為每升 2 克，鑽石平均粒徑 50nm 的楊氏係數值卻比鑽石平均粒徑 125nm 低，其楊氏係數值分別為 236.7GPa 和 240GPa。

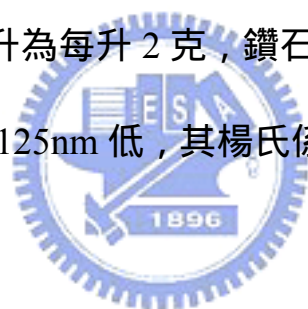


圖 4.13 為鎳基鑽石奈米複合材料之硬度值，其硬度值與楊氏係數值有相同的趨勢，鎳薄膜的硬度值為 4.53GPa，而鎳基奈米複合材料添加鑽石粒子濃度每公升 2 克之最大硬度值為 11.92GPa，其硬度值是鎳薄膜的 2.63 倍。另外，當鑽石平均粒徑尺寸下降時，其硬度值亦會隨之提升。但是，當鑽石粒子濃度為每公升 2 克，鑽石平均粒徑從 500nm 變化至 125nm 和 50nm，硬度值反而是下降的趨勢，其硬度值分別為 11.9GPa、9.0GPa 與 7.6GPa，而觀察添加不同粒徑之鎳基鑽石奈米複合材料 SEM 表面形貌，可由圖 4.14(a)發現添加鑽石平

均粒徑為 500nm 時，表面呈現平坦形貌，少部分區域有不規則的鑽石粒子聚集而造成表面些微的突起，而添加鑽石平均粒徑為 125nm 時，圖 4.14(b)表面平坦，但有小孔洞，鍍層表面呈現多孔的組織；當添加鑽石平均粒徑為 50nm 時，鍍層表面形成鑽石粒子聚集的數量，隨著鑽石平均粒徑尺寸減小有增加的趨勢，鍍層表面呈現蓬鬆的組織，如圖 4.14(c)所示。

因此，鎳基鑽石奈米複合電鍍層硬度值的變化，可推測為鎳基材添加的鑽石粒子平均粒徑減小時，使得鎳基鑽石奈米複合電鍍層之鑽石粒子含量增加，則使電鍍層組織表面形貌從平坦變的蓬鬆，而使硬度值從 11.9GPa 降至 7.6GPa，雖然硬度值下降 36%，但鎳基鑽石奈米複合材料之硬度值仍比純鎳高，由此可知添加鑽石粒子於電鍍液中能有效提高鎳基材之楊氏係數與硬度值，其原因為所添加的鑽石粒子有較佳的機械性質，其楊氏係數為 1100GPa，硬度值為 75.13GPa。所以，當電鍍層中的鑽石粒子含量增加，則有助於電鍍層整體的楊氏係數與硬度值提升。

4.4.3 熱膨脹係數量測結果之分析

圖 4.15 為溫度在 400 量測鎳基鑽石奈米複合材料，於添加不同鑽石粒子濃度和不同鑽石粒子平均粒徑之熱膨脹係數的變化，圖 4.15

顯示純鎳之熱膨脹係數為 $23 \times 10^{-6}/$ ，且鎳基鑽石奈米複合材料（鑽石粒子濃度為每公升 2 克）之熱膨脹係數是純鎳的 2 倍。以電鍍液中添加鑽石粒子平均粒徑 500nm 為例，鑽石粒子濃度為每公升 1 克的鑽石粒子，熱膨脹係數為 $42.3 \times 10^{-6}/$ ，當鑽石粒子濃度提升為每公升 2 克的鑽石粒子之後，熱膨脹係數則增加為 $50 \times 10^{-6}/$ ，當鑽石粒子濃度由每公升 1 克變化至每公升 2 克時，熱膨脹係數則提升為 18.20%。當鑽石粒子平均粒徑由 500nm 變化至 50nm，鑽石粒子濃度為每升 1 克時，熱膨脹係數從 $42.30 \times 10^{-6}/$ 降至 $33.20 \times 10^{-6}/$ ，且鑽石粒子濃度增加為每公升 2 克時，熱膨脹係數則分別為 $50 \times 10^{-6}/$ 與 $38 \times 10^{-6}/$ 。



綜合上述結果發現鍍液中添加的鑽石粒子濃度增加，則鎳基鑽石奈米複合材料之熱膨脹係數亦隨之提升，然而，鎳基鑽石奈米複合材料會隨著鑽石粒徑減小，熱膨脹係數值則降低。此外，鎳基鑽石奈米複合材料皆大於純鎳之熱膨脹係數，因此，添加鑽石粒子有助於鎳基材料熱膨脹係數之提升。另一方面，除了先前所提及鎳基鑽石奈米複合材料有優越的機械性質之外，鎳基鑽石奈米複合材料在熱膨脹係數亦是直接影響微機電元件之電熱式致動器位移量重要之參數。

4.5 鑽石奈米粒子對鎳基複合材料之電性影響

利用四點探針量測鎳基鑽石奈米複合材料之片電阻，再藉由四點探針所量測的片電阻值與鍍層厚度相乘，即為鎳基鑽石奈米複合材料之電阻值，由於在鎳基材中鑲入的鑽石粒子體積百分比不同，故片電阻值亦不相同，且鎳基材所添加之鑽石粒子為絕緣體，因此，鎳基鑽石奈米複合材料的電阻值有微幅上升之趨勢，圖 4.16 為鎳基鑽石奈米複合材料，於不同鑽石粒子濃度和不同鑽石粒子平均粒徑之電阻值的變化，其結果顯示電阻值隨著添加鑽石粒子濃度增加而提升。當鑽石粒子濃度固定為每升 2 克時，所添加的鑽石粒子平均粒徑由 500nm 變化至 50nm，則鎳基鑽石奈米複合材料之電阻值分別為 $126.56 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{-m}$ 與 $128.57 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{-m}$ ，而純鎳之電阻值為 $124.93 \times 10^{-9} \text{ } \Omega\text{-m}$ ，而隨著鑽石平均粒徑減小，鑲入在鎳基材的鑽石粒子含量增加，則導致鎳基鑽石奈米複合材料電阻值增加。

然而，根據二相隨機混合模型之 Maxwell-Wanger 方程式[48]，可估算鎳基材中鑲入的鑽石粒子對鎳基鑽石奈米複合材料電導率的貢獻，其方程式如下 4.3 與 4.4 所示：

$$k_c = k_m \frac{1 + 2V_f(1 - k_m/k_d)/(1 + 2k_m/k_d)}{1 - V_f(1 - k_m/k_d)/(1 + 2k_m/k_d)} \quad 4.3$$

$$k_c = k_m(1 - V_f)/(1 + V_f/2) \quad 4.4$$

其中

V_f : 添加鑽石粒子之體積百分比

k_c : 鎳基複合材料之電導率

k_m : 鎳基材之電導率

k_d : 鑽石粒子之電導率

由於純鎳之電導率遠大於鎳基鑽石奈米複合材料所添加的鑽石粒子之電導率($k_m \gg k_d$)，因此由方程式 4.3 簡化為 4.4，將已知之參數代入方程式 4.4，其結果如圖 4.17，圖 4.17 為鎳基鑽石奈米複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較，結果顯示四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論計算結果相當接近，但實驗值與理論值仍無法完全吻合，可能原因為當鑽石濃度提升和鑽石平均粒徑減小時，鍍液中的鑽石粒子增加則造成表面有小的孔洞和少許裂縫產生，以致於鎳基鑽石奈米複合材料之電阻值量測超過預估的理論值。

表 4.1 添加不同鑽石粒子濃度, 鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑結構之特徵長度以及共振頻率

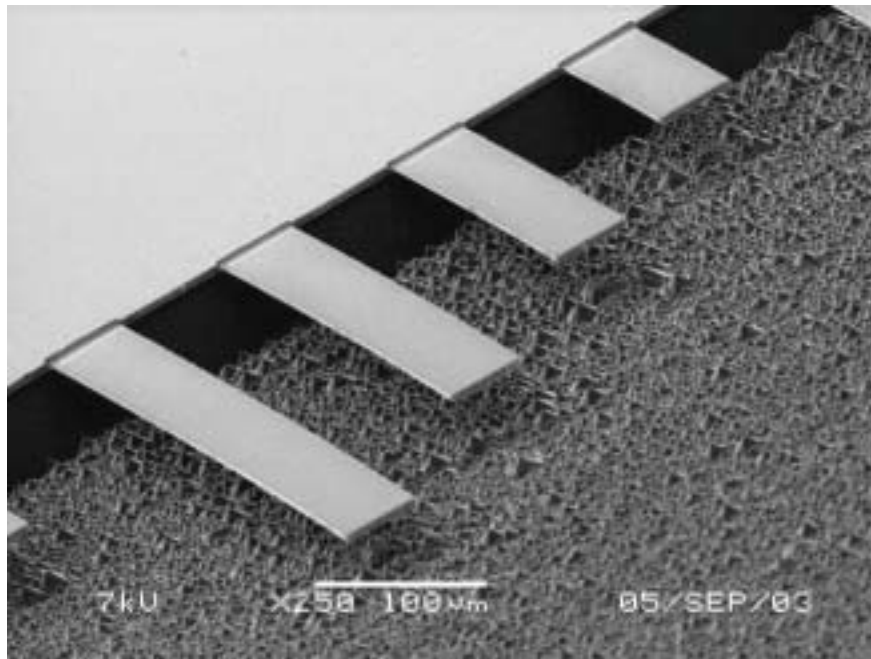
鑽石粒子之濃度 (g/L)	懸臂樑的厚度(μ m)	特徵長度 ¹ (μ m)	共振頻率 (kHz)	楊氏係數對密度比 ² (N-m/Kg)	楊氏係數對密度比 ³ (N-m/Kg)
0	5.5	535	14.03	3.6×10^6	2.04×10^7
0.5	5.08	409	22.43	1.12×10^7	2.09×10^7
1	5.06	372	27.36	1.32×10^7	2.15×10^7
2	4.4	352	29.45	2.57×10^7	2.64×10^7

1.特徵長度等於原設計長度(350 μ m)加底切長度

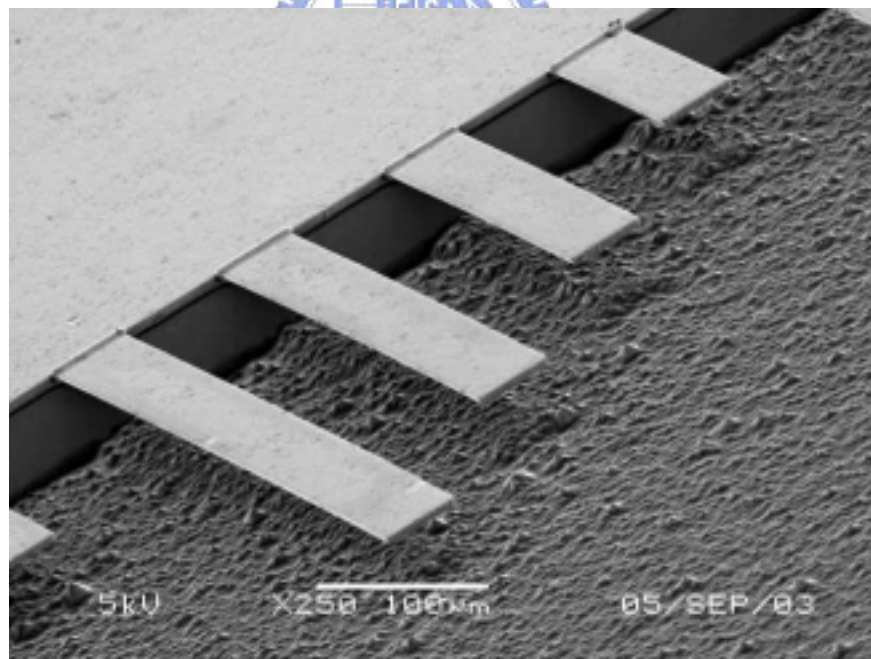
2.未考慮底切效應之楊氏係數對密度比值

3.考慮底切效應之楊氏係數對密度比值

* 純鎳之楊氏係數對密度比大約為 2.02×10^7 N-m/Kg
(=180GPa/8908Kg/m³)[46]

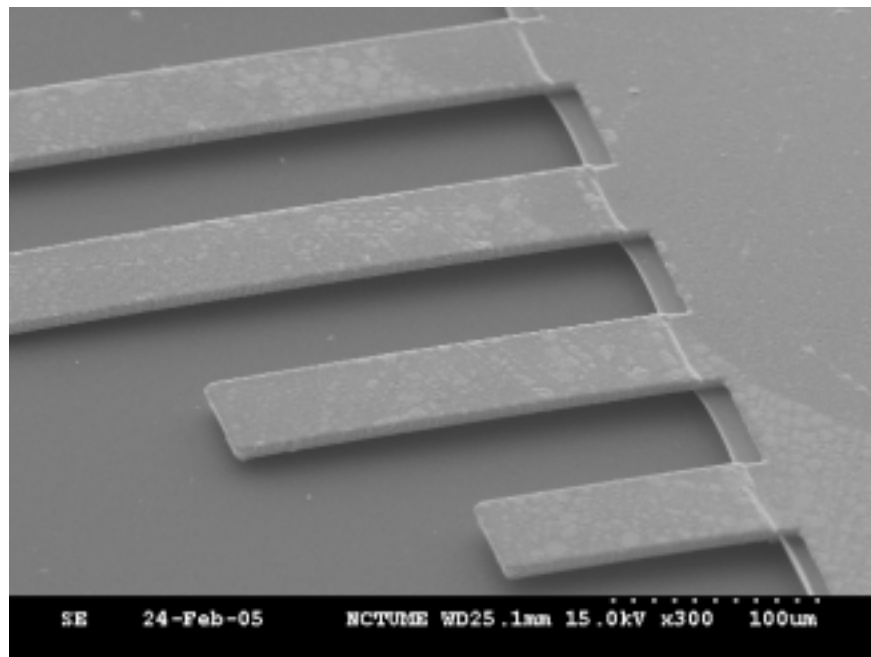


(a)

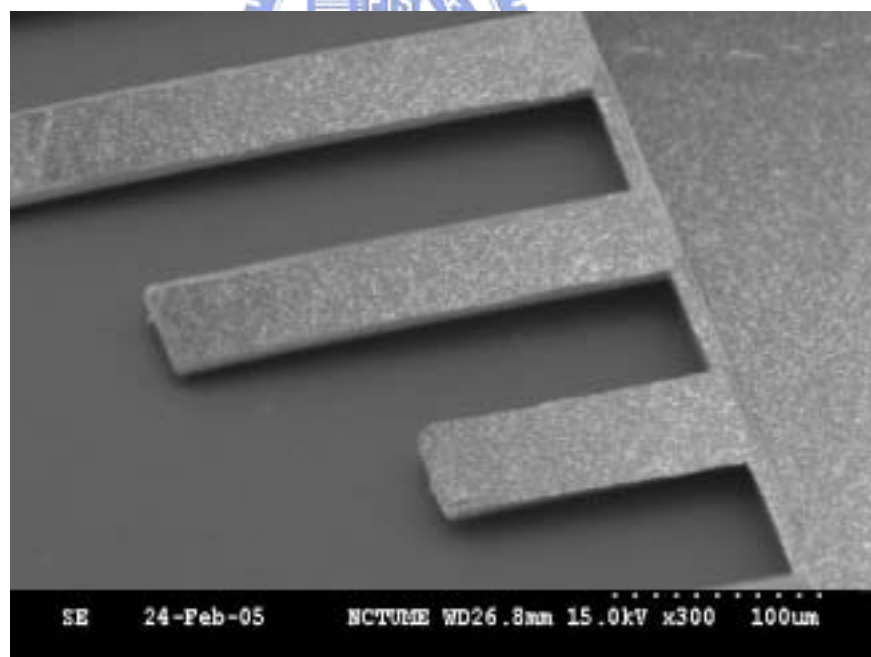


(b)

圖 4.1 懸臂樑之 SEM (a)純鎳 , (b)鎳基鑽石奈米複合材料 (鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)

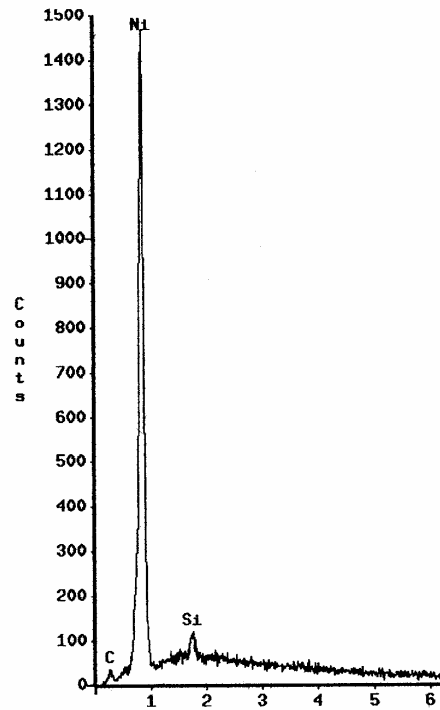


(a)

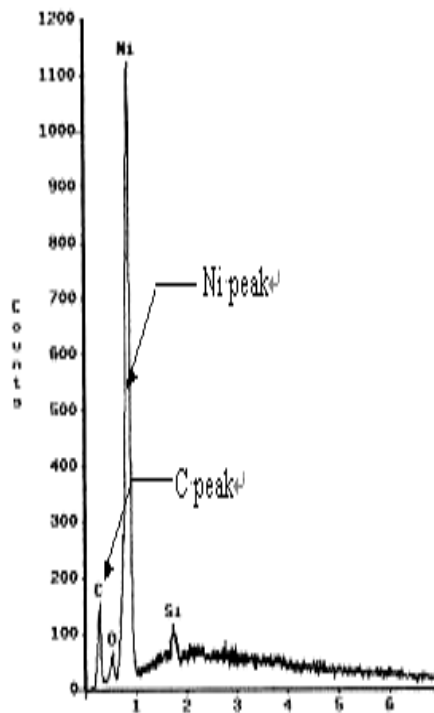


(b)

圖 4.2 鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之 SEM (a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm

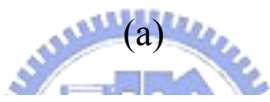
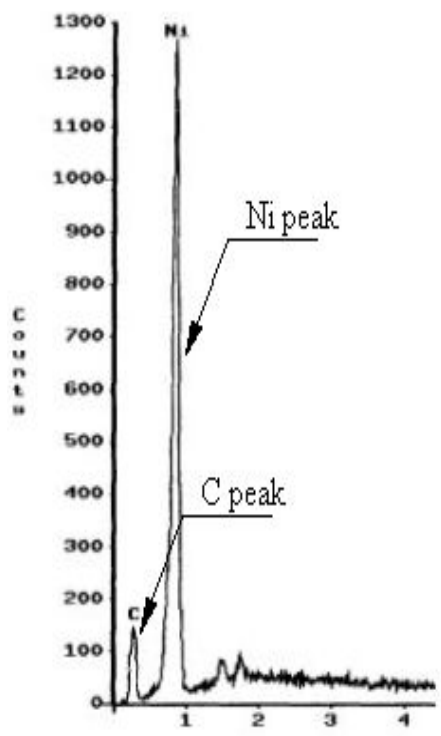


(a)

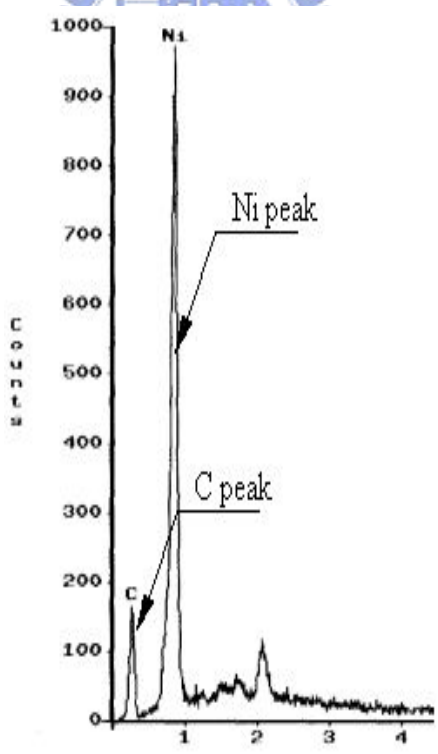


(b)

圖 4.3 EDS 之定性分析(a)純鎳，(b)鎳基鑽石奈米複合材料（鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L）



(a)



(b)

圖 4.4 EDS 之定性分析(a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm

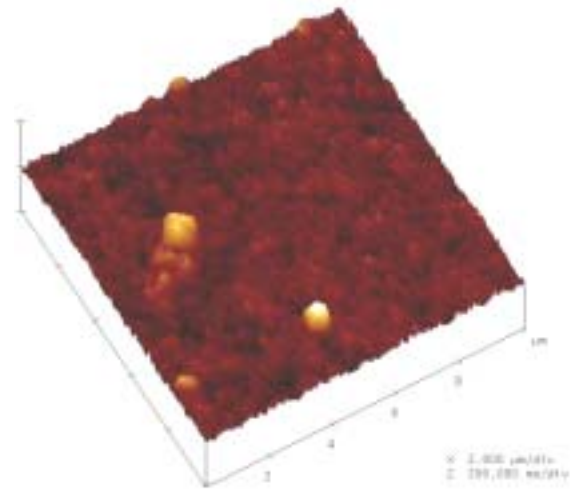


Image Statistics

Img. Z range	148.51 nm
Img. Mean	0.000004 nm
Img. Raw mean	205.56 nm
Img. Rms (Rq)	11.717 nm
Img. Ra	8.461 nm

(a)

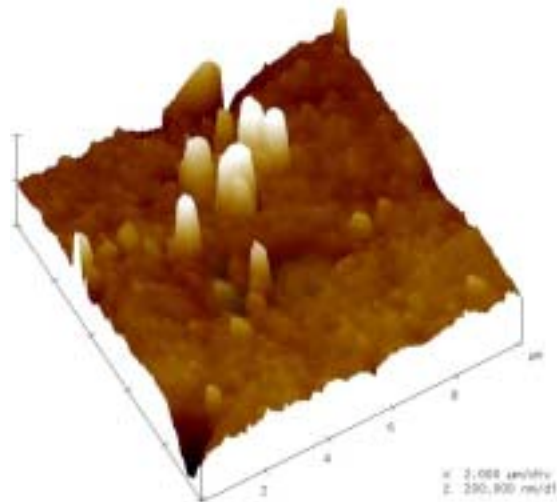


Image Statistics

Img. Z range	579.09 nm
Img. Mean	0.122 nm
Img. Raw mean	715.98 nm
Img. Rms (Rq)	46.848 nm
Img. Ra	25.296 nm

(b)

圖 4.5 AFM 之表面形貌(a)純鎳，(b)鎳基鑽石奈米複合材料（鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L）

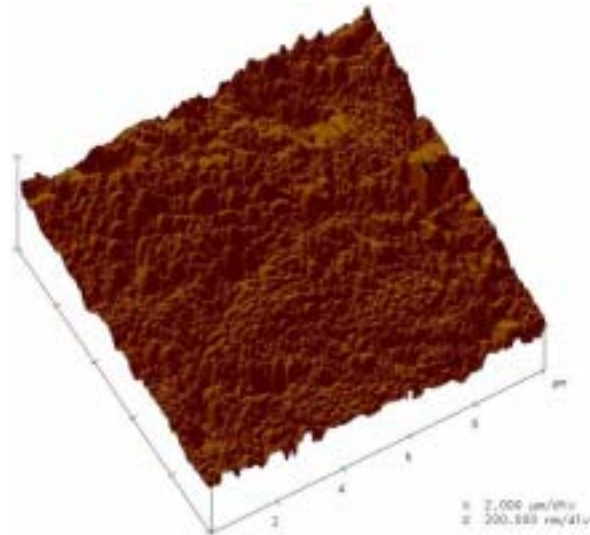


Image Statistics

Img. Z range	222.45 nm
Img. Mean	-0.000010 nm
Img. Raw mean	1.051 μm
Img. Rms (Rq)	21.682 nm
Img. Ra	16.697 nm

(a)

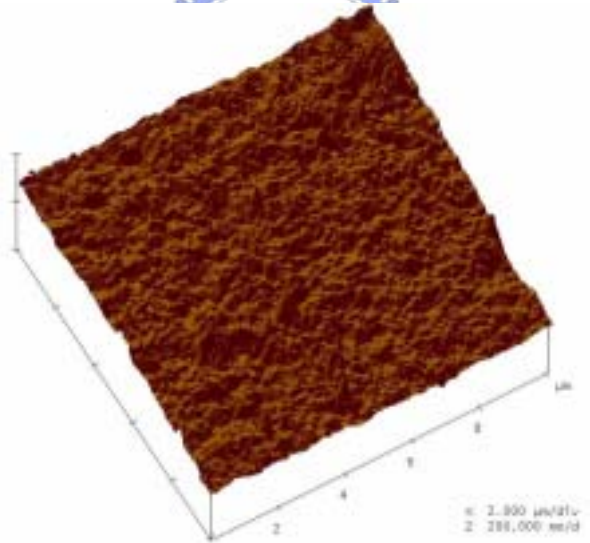


Image Statistics

Img. Z range	167.72 nm
Img. Mean	0.000002 nm
Img. Raw mean	308.45 nm
Img. Rms (Rq)	16.540 nm
Img. Ra	11.762 nm

(b)

圖 4.6 AFM 之表面形貌(a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm

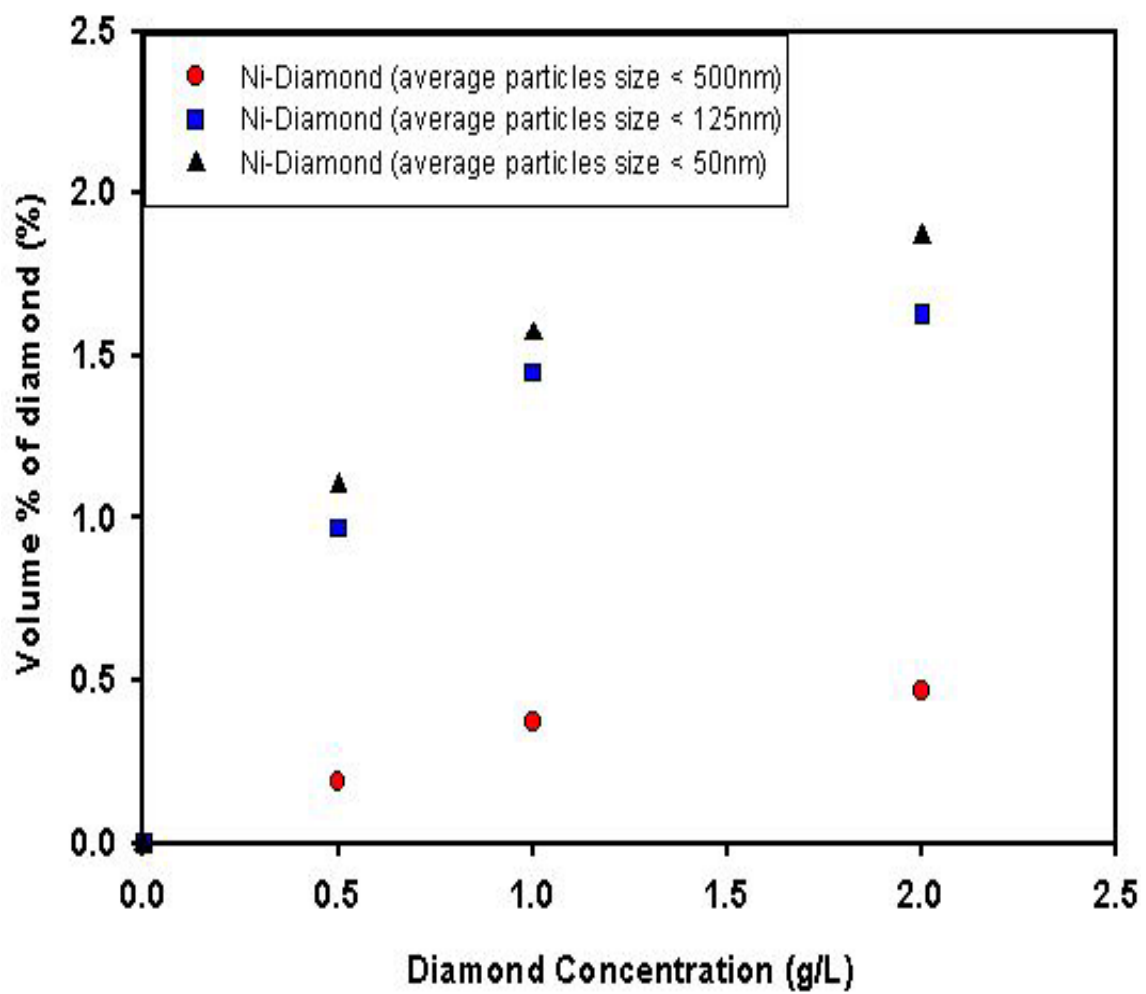


圖 4.7 鎳基鑽石奈米複合材料成份分析

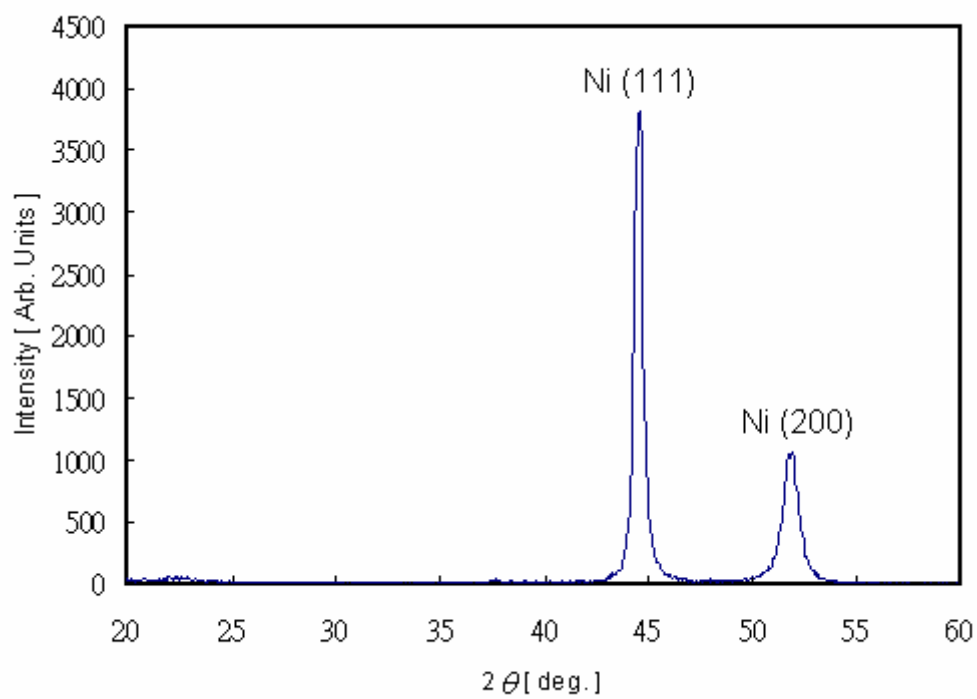


圖 4.8 純鎳電鍍層之 XRD 頻譜

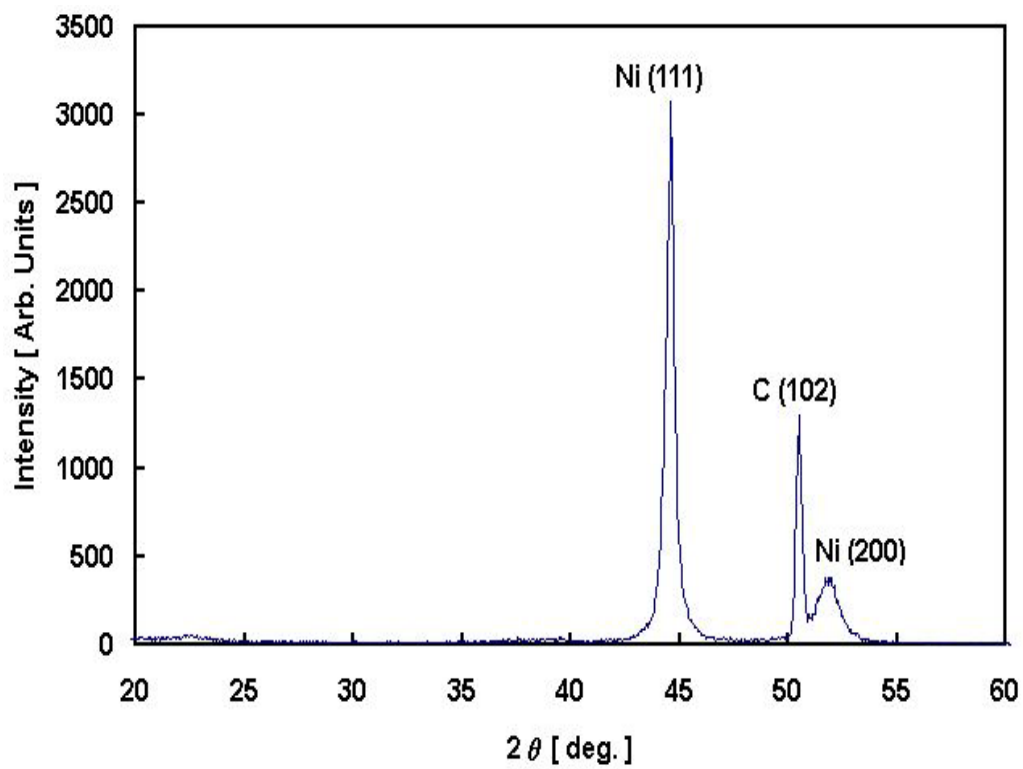


圖 4.9 鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石粒子平均粒徑 500nm)電鍍層之 XRD 頻譜

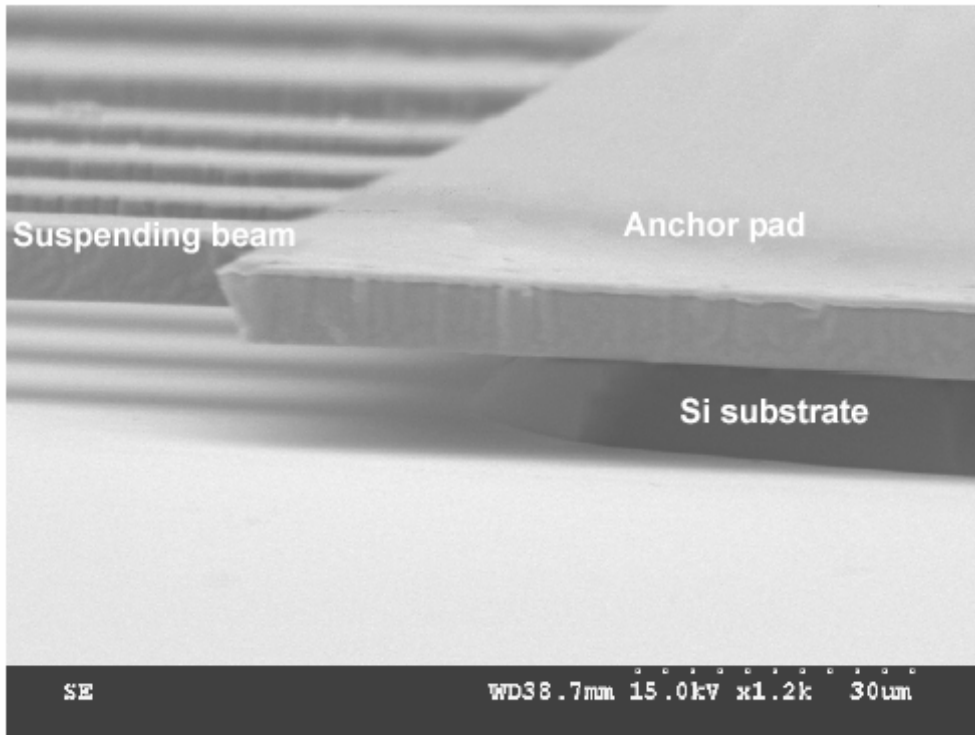


圖 4.10 懸臂樑固定端之底切效應

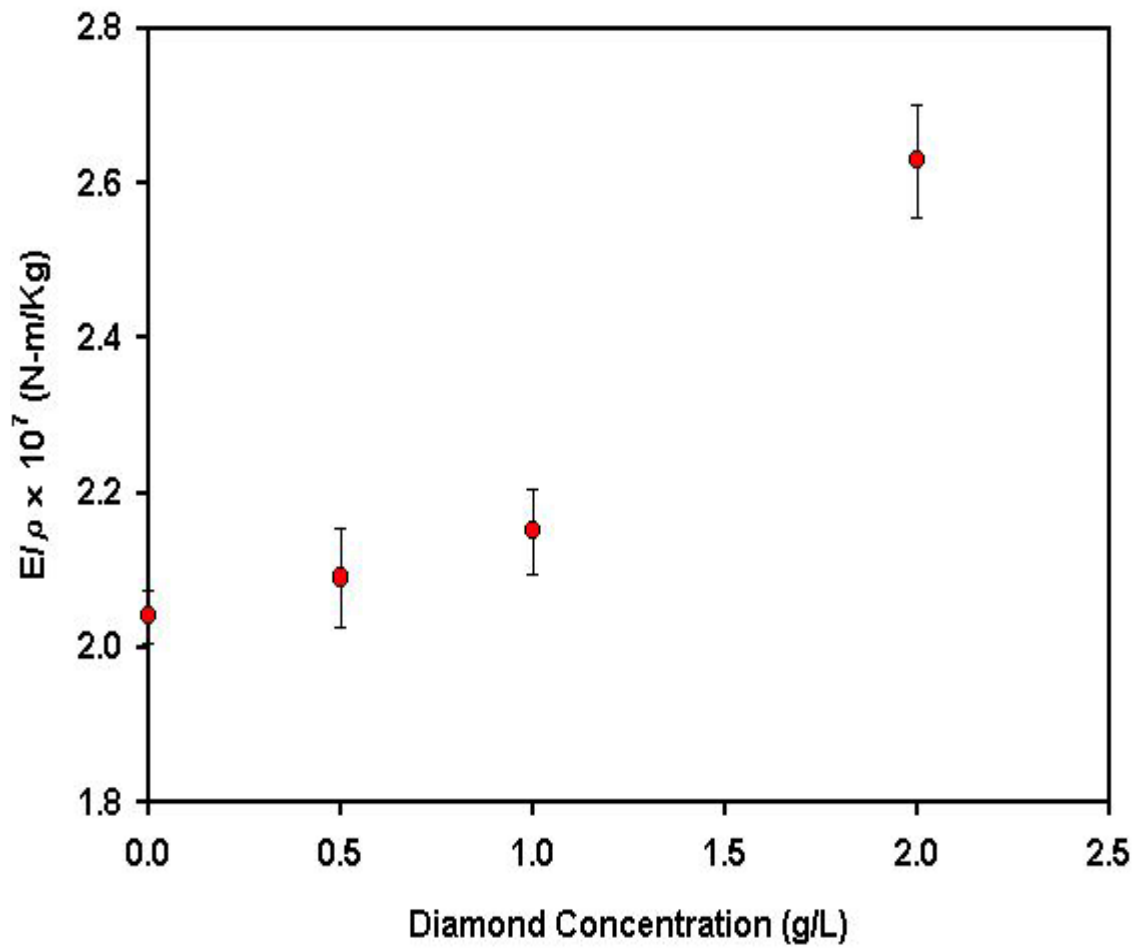


圖 4.11 鎳基鑽石奈米複合材料在不同鑽石粒子濃度之楊氏係數對密度比

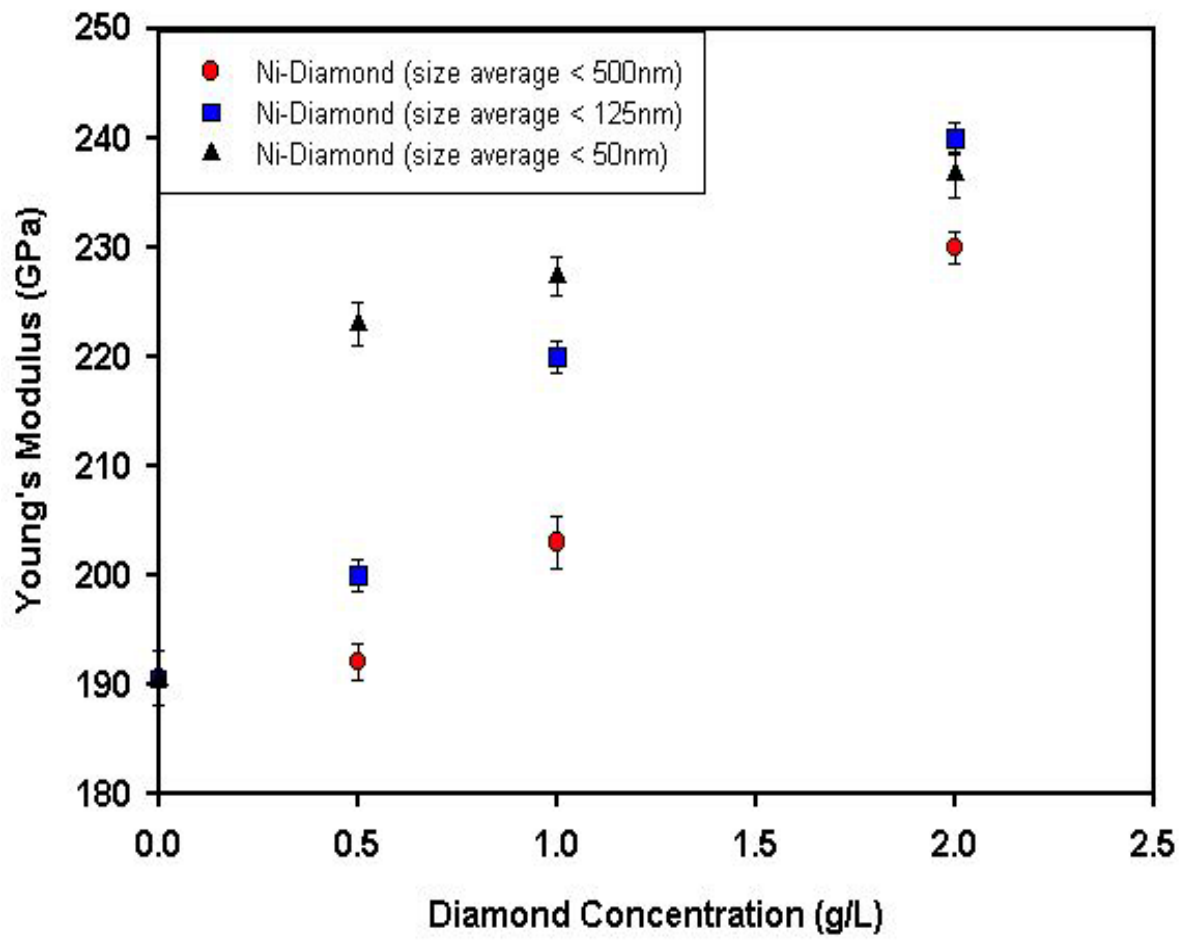


圖 4.12 鎳基鑽石奈米複合材料之楊氏係數

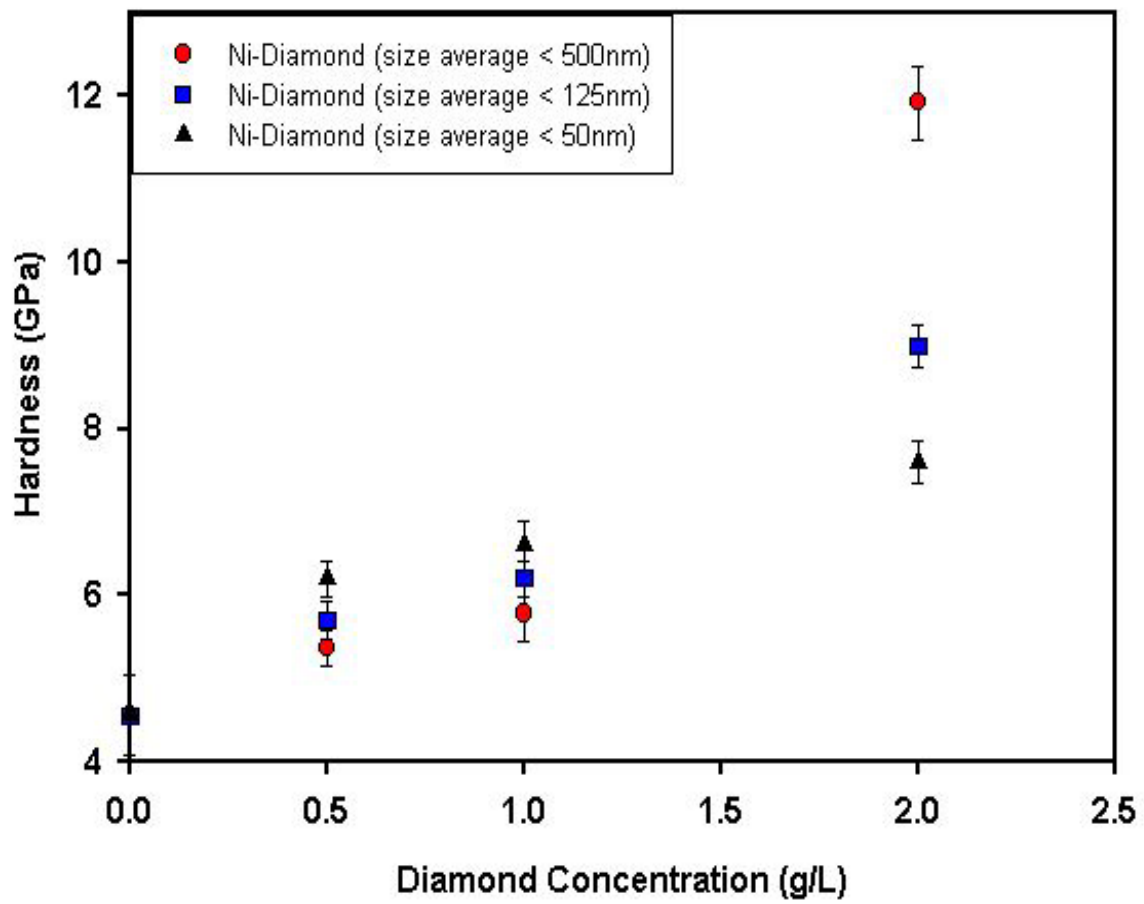
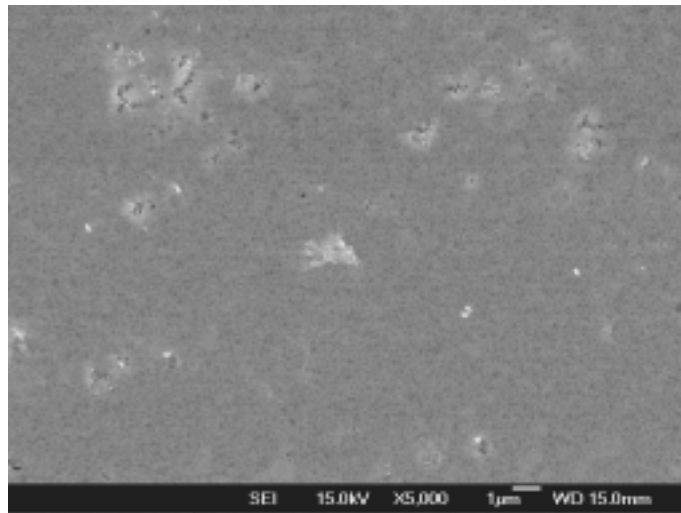
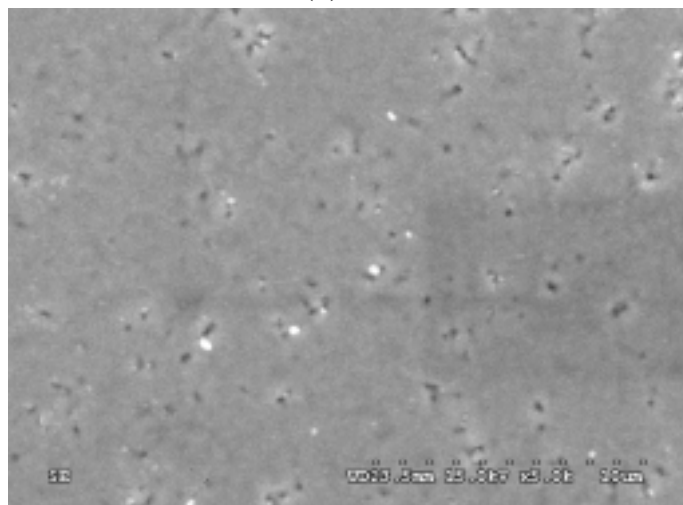


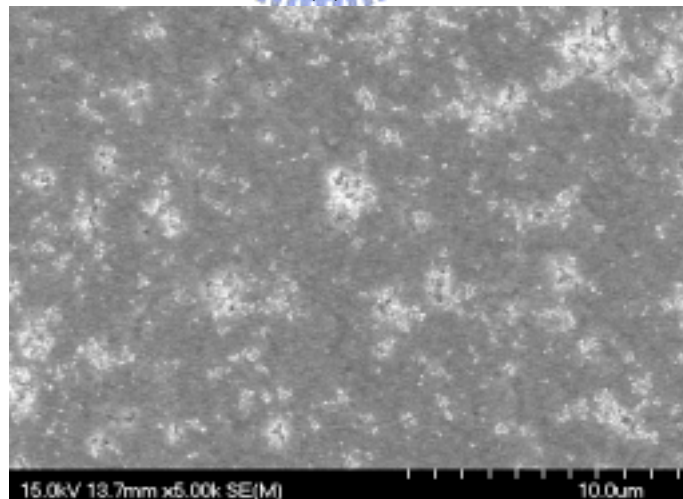
圖 4.13 鎳基鑽石奈米複合材料之硬度值



(a)



(b)



(c)

圖 4.14 鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之 SEM 表面形貌(a)鑽石平均粒徑 500nm , (b)鑽石平均粒徑 125nm , (c)鑽石平均粒徑 50nm。

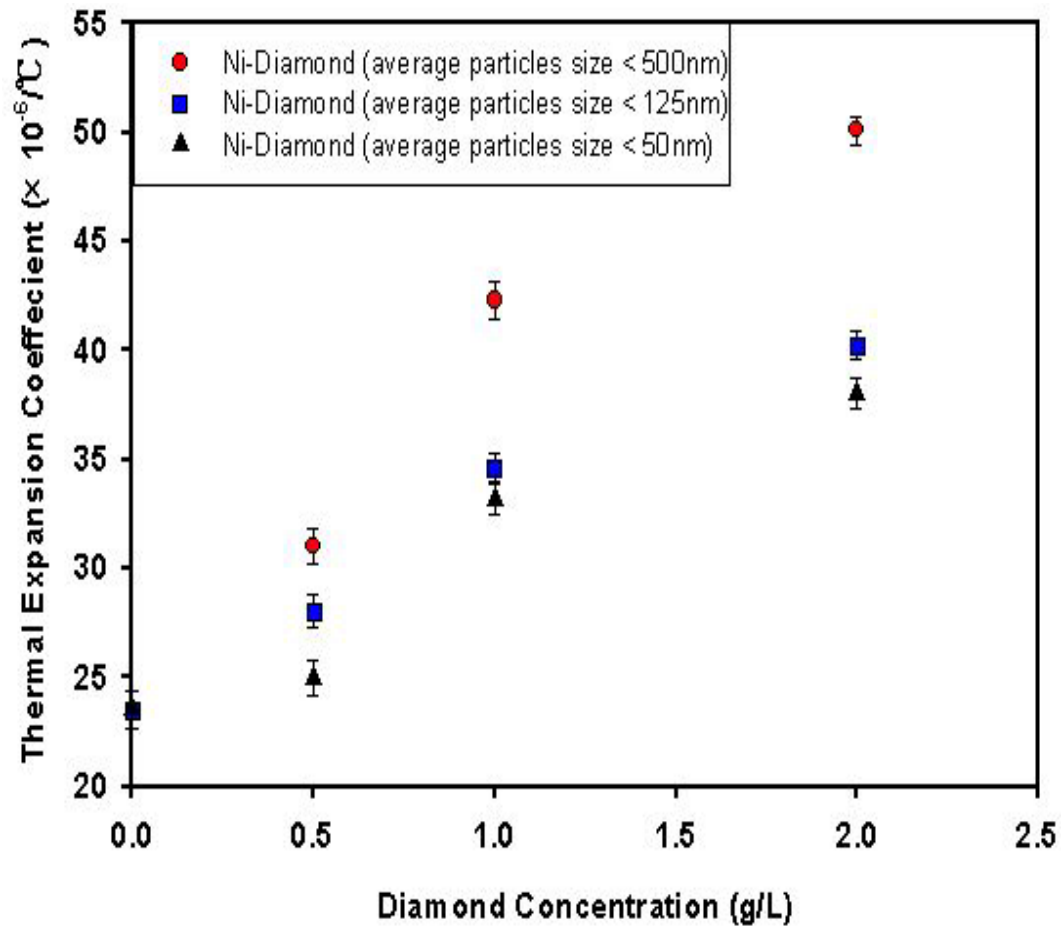


圖 4.15 在溫度 400 ，量測鎳基鑽石奈米複合材料於不同鑽石粒子濃度和不同鑽石粒子平均粒徑之熱膨脹係數的變化

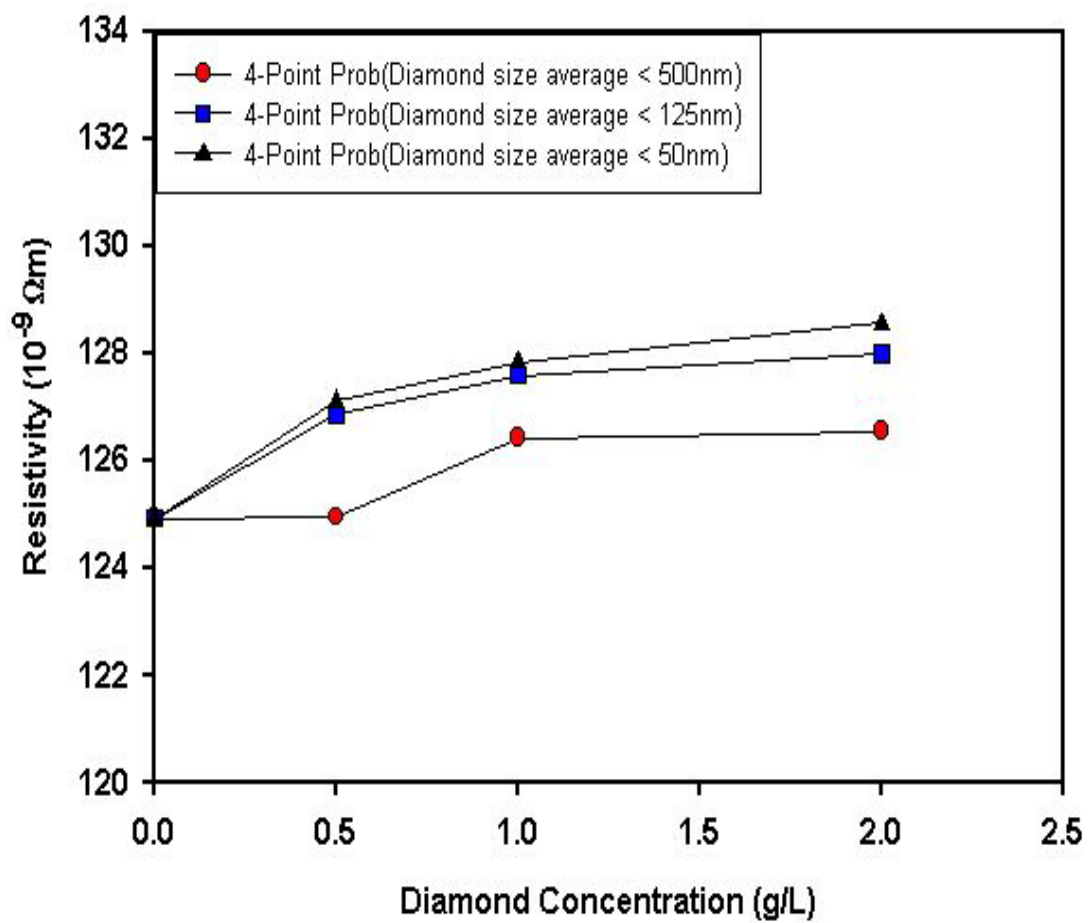


圖 4.16 鎳基鑽石奈米複合材料於不同鑽石粒子濃度和不同鑽石粒子平均粒徑之電阻值的變化

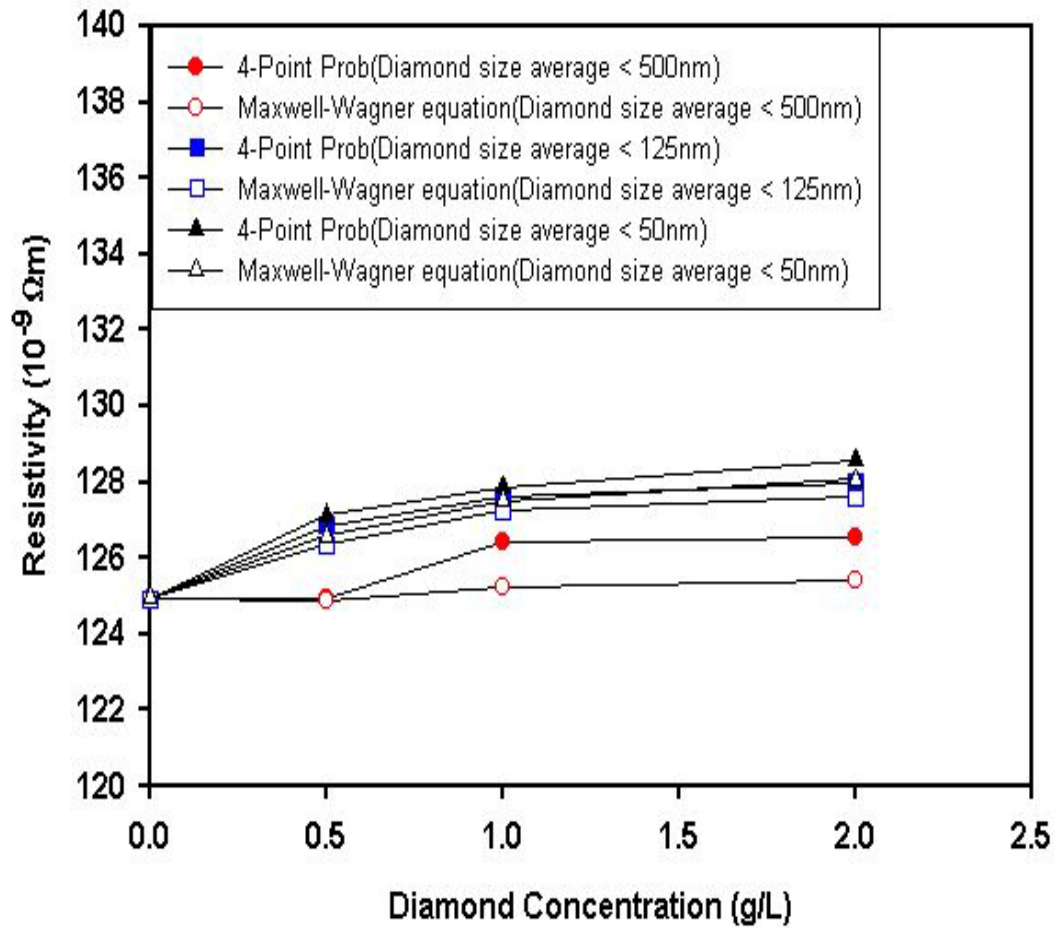


圖 4.17 鎳基鑽石奈米複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較

第五章 鎳基奈米碳管與鎳基二氧化矽奈米複合材料

5.1 鎳基奈米碳管與鎳基二氧化矽奈米複合材料電鍍液之製備

鎳基奈米碳管複合材料，以複合電鍍的方式製作鎳基奈米碳管複合材料，奈米碳管又分為單壁和多壁，我們選擇多壁的奈米碳管添加於電鍍液中，其尺寸為外徑 10~20nm，內徑 5~10nm，長度 0.5~200 μm ，密度 0.04~0.05g/cm³，由於未處理表面性質之奈米碳管會在液體中聚集成一團團，且奈米碳管會沈澱在燒杯底部，無法均勻分散在鍍液中，如圖 5.1 所示，因此，奈米碳管必需利用酸氧化法改變奈米碳管之表面性質[49]，使其能在電鍍液中分散均勻。

鎳基奈米碳管複合電鍍液的製備如下：首先，將奈米碳管加入酸液中進行混合，此步驟目的為奈米碳管末端處形成 COO⁻ 群組，避免奈米碳管會自我捲曲和聚集的現象，而酸液是由 30c.c 的硫酸、20c.c 的過氧化氫所組成，再來，將其混合的溶液放入超音波振盪器，振盪時間為 30 分鐘，其目的是為了確保奈米碳管可以在酸液中分散均勻，奈米碳管經由表面氧化處理後，仍保有其材料之性質[50]。然後，將振盪後的溶液放置在加熱平台上加熱至 250℃，將溶液中的過氧化氫分解成氧和水，接著，再將表面處理後的奈米碳管分別以每公升添

加 0.007 克、0.014 克與 0.028 克與基本電鍍液混合，而電鍍液之配方已於第三章描述，故在此不再贅述，圖 5.2 為表面處理後的奈米碳管與電鍍液混合之情形，圖中顯示奈米碳管可均勻分散在鍍液中，然後，再將鎳基奈米碳管複合電鍍液持續攪拌，並放在加熱台加熱至電鍍時的溫度 50℃，最後，量測鎳基奈米碳管複合電鍍液之 pH 值，並利用氫氧化鈉調整 pH 值，使 pH 值維持在 4.0~4.3。

另外，鎳基二氧化矽奈米複合電鍍液之製備與鎳基鑽石奈米複合電鍍液之製備相同，唯一不同之處為添加於鍍液中的奈米粒子種類不同，電鍍液中所添加的奈米粒子為二氧化矽，其尺寸為平均粒徑 80nm、密度 0.063g/cm³。



5.2 奈米粒子種類對鎳基複合材料表面形貌之影響

5.2.1 掃描式電子顯微鏡觀察與元素結果之分析

圖 5.3(a)為鎳基奈米碳管複合材料之懸臂樑結構，而圖 5.3(b)為鎳基二氧化矽奈米複合材料之懸臂樑結構，比較圖 5.3(a)與 5.3(b)懸臂樑結構之表面形貌，其結果為添加奈米碳管之懸臂樑結構表面如棉花一般綿綿的，而鎳基添加二氧化矽粉末懸臂樑結構表面有些微的起伏，且複合鍍層表面形貌的改變皆為鎳基複合鍍層內鑲有奈米粒子所造成的現象，圖 5.3 之懸臂樑結構無內應力產生，且無沾黏的現象。

此外，利用 EDS 進行鎳基複合材料組成份分析，圖 5.4 為電鍍層之 EDS 成份分析，圖 5.4(a)為鎳基奈米碳管複合材料，組成份包含鎳、碳和矽，比較圖 5.4(a)與 4.4(a)純鎳，其碳含量明顯增加許多，圖 5.4(b)為鎳基二氧化矽奈米複合材料，與 5.4(a)比較其組成份亦有鎳、碳、和矽的峰值，但鎳基二氧化矽奈米複合材料中的氧、矽含量有明顯提升。因此，由上述結果可判定可能有奈米碳管與二氧化矽鑲埋在鎳基材，但對於鍍層中的組成成份分析 EDS 仍屬於定性之分析，所以，為了更進一步證實奈米碳管與二氧化矽存在鎳基材中，我們將在下一章節作元素定量之成份分析，以確保奈米碳管與二氧化矽存在鎳基材。



5.2.2 原子力顯微鏡觀察與表面粗糙度量測結果之分析

比較添加不同種類之奈米粒子於電鍍液中所得之複合鍍層表面形貌與表面粗糙度變化情形，由圖 5.5 結果顯示鎳基奈米碳管複合材料與鎳基二氧化矽奈米複合材料鍍層表面形貌有明顯的不同，圖 5.5(a)為電鍍液中添加每公升 0.028 克的奈米碳管之複合鍍層，其表面呈現針狀形貌，表面高低起伏不明顯，圖 5.5(b)為電鍍液添加每公升 0.036 克的二氧化矽之複合鍍層，複合鍍層表面呈現類似小圓柱之形貌，表面高低起伏比圖 5.5(a)明顯，同時，鎳基奈米碳管複合材料之表面粗

糙度為 7.427nm，而鎳基二氧化矽奈米複合材料鍍層表面粗糙度為 12.561nm，其粗糙度值比鎳基奈米碳管複合材料之表面粗糙度大 1.69 倍，而圖 5.5(c)為添加鑽石粒子平均粒徑 50nm 之鎳基鑽石奈米複合材料，其表面形貌與鎳基二氧化矽奈米複合材料鍍層表面類似，但其粗糙度值為 11.762nm。

然而，鎳基奈米複合材料鍍層表面會有如此的變化，其原因為複合電鍍層共沈積的奈米粒子種類不同、奈米粒子之形狀不同且奈米粒子粒徑不同，如奈米碳管之形狀為纖維狀，故表面形貌如針狀，而二氧化矽與鑽石粒子之形狀皆為類似圓形，故表面形貌如圓柱狀，同時，鎳基奈米複合材料之表面粗糙度值，則受奈米粒子粒徑大小之影響，奈米粒子粒徑越大則表面粗糙度值亦隨之增加，反之，則表面粗糙度值較小。

5.2.3 成份分析量測結果之分析

圖 5.6 為鎳基奈米碳管複合材料之成份分析，電鍍液添加奈米碳管之濃度分別為每公升 0.007 克、0.014 克和 0.028 克，電鍍液中的奈米碳管濃度在每公升 0.007 克 0.028 克之間，其趨勢為增加電鍍液中奈米碳管濃度會使電鍍層中奈米碳管含量增加，鎳基奈米碳管複合材料中的奈米碳管含量變化範圍約在 8.02% 15.26% 之間，符合提高

電鍍液奈米碳管濃度可在相同的電鍍時間內，使接觸到陰極表面的奈米碳管增加，因此，沈積在電鍍層內之奈米碳管含量會隨添加濃度提升而增加；但當奈米碳管之濃度從每公升 0.014 克添加至 0.028 克，其鍍層中的奈米碳管含量呈現飽和之趨勢，其原因有可能為鍍液中的奈米碳管濃度過高，有可能發生部分的奈米碳管聚集沈積在電鍍槽底部之情形，並且影響了攪拌的效果，使得提高鍍液中奈米碳管濃度，以增加鎳基奈米碳管複合材料之奈米碳管含量的效果受到影響。

5.3 奈米粒子種類對鎳基複合材料 XRD 頻譜之影響

圖 5.7 為添加奈米碳管之鎳基奈米碳管複合材料的 X 光繞射頻譜，其結果顯示鎳基奈米碳管複合材料之 X 光繞射頻譜與圖 4.9 鎳薄膜有相同之鎳頻譜，另外，由於鎳基奈米碳管複合材料添加奈米碳管，所以，在角度 26° 出現碳訊號，對應碳的晶格方向為(002)，將碳的繞射頻譜角度 26° 代入布拉格定律 4.1 式中，即可得到 d_{002} 鄰近平行結晶面之平行面間的距離為 3.423\AA ，由以上結果證實奈米碳管確實是存在鎳基材中，接下來我們將利用此鎳基奈米碳管複合材料所製作之懸臂樑結構，進一步探討其機械性質。

5.4 奈米粒子種類對鎳基複合材料機械性質之影響

5.4.1 楊氏係數對密度比結果之分析

本研究是利用複合電鍍之方法來製作鎳基奈米碳管複合材料懸臂樑結構，量測其鎳基鑽石奈米複合材料懸臂樑之共振頻率，所測試的懸臂樑特徵長度 $350\mu\text{m}$ ，寬度為 $50\mu\text{m}$ ，純鎳鍍層厚度為 $5.50\mu\text{m}$ ，鎳基奈米碳管複合材料添加奈米碳管濃度為每公升 0.007 克、0.014 克與 0.028 克，其厚度皆為 $4.7\mu\text{m}$ ，由於共振頻率的量測對鍍層的長度和厚度值極為敏感，故在計算楊氏係數對密度比值應先精準量測製作完成試片之實際長度和厚度值，如表 5.1 所示為鎳基奈米碳管複合材料懸臂樑結構之特徵長度以及共振頻率，由表中可發現純鎳之共振頻率為 14.03kHz ，隨著添加的奈米碳管濃度提升，其共振頻率從 25.50kHz 提高至 30.42kHz ，而添加每公升 0.028 克奈米碳管之鎳基奈米碳管複合材料之共振頻率是純鎳的 2.17 倍。

圖 5.8 中顯示在電鍍液中添加不同濃度之奈米碳管與楊氏係數對密度之比值關係，結果顯示純鎳之楊氏係數對密度比值為 $2.04 \times 10^7 \text{ N-m/Kg}$ ，而鎳基奈米碳管複合材料隨著添加之奈米碳管濃度增加，其楊氏係數對密度之比值隨之上升，其楊氏係數對密度之比值範圍在 $2.35 \times 10^7 \text{ N-m/Kg}$ $3.0 \times 10^7 \text{ N-m/Kg}$ ；當鍍液添加每公升 0.028 克的奈米碳管，則鎳基奈米碳管複合材料楊氏係數對密度之比值為 3.0×10^7

N-m/Kg，其值為純鎳楊氏係數對密度之比值 1.47 倍。

以鑽石粒子（平均粒徑 500nm 與平均粒徑 50nm）奈米碳管與二氧化矽三種不同種類的奈米粒子，探討對鎳基奈米複合材料之機械性質的影響，由於不同種類之奈米粒子有不同的密度值，其密度值分別為 3.51g/cm^3 、 0.05g/cm^3 與 0.063g/cm^3 ，因此，利用奈米粒子在鍍液中所佔的體積比來做為基準，以利後續之討論，不同種類的奈米粒子，於每公升鍍液中所佔的質量不同，如鑽石粒子 0.5 克、奈米碳管 0.007 克與二氧化矽 0.008 克，其代表之含意皆表示為 $1.42 \times 10^{-4}(\text{v/v})$ ，當鑽石粒子 1 克、奈米碳管 0.014 克與二氧化矽 0.016 克，其代表之含意皆表示為 $2.84 \times 10^{-4}(\text{v/v})$ ，而鑽石粒子 2 克、奈米碳管 0.028 克與二氧化矽 0.036 克，其代表之含意皆表示為 $5.68 \times 10^{-4}(\text{v/v})$ ，之所以添加在鍍液中有不同之質量，原因為不同種類之奈米粒子其密度值皆不同所造成的差異。

圖 5.9 為鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數對密度比的影響，結果顯示鎳基奈米複合材料隨著添加之奈米粒子體積比增加，其楊氏係數對密度比亦隨之上升，且鎳基奈米複合材料之楊氏係數對密度比皆大於純鎳，以 $5.68 \times 10^{-4}(\text{v/v})$ 為例，鎳基奈米碳管複合材料楊氏係數對密度之比值為 $3.0 \times 10^7 \text{ N-m/Kg}$ ，其值為純鎳楊氏係數對密度之比值 1.47 倍，而鎳基鑽石奈米複合材料楊氏係數對密度之比

值為 2.64×10^7 N-m/Kg (鑽石粒子平均粒徑 500nm), 其值為純鎳楊氏係數對密度之比值 1.3 倍, 然而, 鎳基奈米碳管複合材料楊氏係數對密度之比值為鎳基鑽石奈米複合材料的 1.14 倍, 由此可見鎳基材中添加不同的奈米粒子, 則會影響其楊氏係數對密度之比, 因此, 鎳基奈米複合材料之共振頻率或楊氏係數對密度之比, 會隨著第二相鑲入的奈米粒子增加而增加, 其趨勢表示此兩種鎳基奈米複合材料與純鎳比皆有較高的楊氏係數對密度之比, 對於微機電系統元件具有生產潛力, 如微共振器。

5.4.2 楊氏係數與硬度量測結果之分析

圖 5.10 與圖 5.11 是利用奈米微壓痕器量測複合鍍層楊氏係數和硬度值之結果, 圖 5.10 為鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數和硬度值, 結果顯示鎳基奈米碳管複合材料會隨著奈米碳管濃度增加, 其楊氏係數和硬度值亦隨之提升, 鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數值從 196.7GPa 提升至 235GPa, 當鍍液中奈米碳管濃度增加 3 倍, 其鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數值會提升 19.47%, 而添加每公升 0.028 克奈米碳管之鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數值是純鎳的 1.24 倍, 另外, 鎳基奈米碳管複合材料添加之奈米碳管濃度變化從每公升 0.007 克變化至 0.014 克與 0.028 克, 硬度值為 5.1GPa、6.47GPa 和

7.9GPa，而鎳基奈米碳管複合材料最大硬度值為 7.90GPa（濃度為每公升 0.028 克之奈米碳管），其值是鎳薄膜的 1.73 倍。

圖 5.11 為鎳基二氧化矽奈米複合材料之楊氏係數和硬度值，可發現鎳基二氧化矽奈米複合材料隨著二氧化矽濃度增加，其楊氏係數和硬度值隨之下降，鎳基二氧化矽奈米複合材料之楊氏係數值由 188GPa 下降至 180GPa，而硬度值從 4.34GPa 下降至 3.82GPa。

圖 5.12 為鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數，以鑽石粒子（平均粒徑 50nm）奈米碳管與二氧化矽三種不同種類的奈米粒子，探討對鎳基奈米複合材料之楊氏係數的影響，鎳基添加鑽石粒子與奈米碳管隨著體積比增加，其楊氏係數亦隨之上升，當添加之奈米粒子為二氧化矽時，則楊氏係數反而是隨二氧化矽體積比上升而下降，以 $5.68 \times 10^{-4}(v/v)$ 為例，而鎳基鑽石奈米複合材料楊氏係數值為 236GPa，其值為純鎳楊氏係數 1.24 倍，鎳基奈米碳管複合材料楊氏係數值為 235GPa，其值為純鎳楊氏係數 1.23 倍，然而，鎳基二氧化矽奈米複合材料楊氏係數只有 180GPa，比純鎳之楊氏係數小 1.05 倍，在添加相同奈米粒子之體積比時，則鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數值相近，其次為純鎳，而最低值為鎳基二氧化矽奈米複合材料。

圖 5.13 為鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子對硬度值之影

響，結果顯示當鎳基添加鑽石粒子與奈米碳管隨著體積比增加，其硬度值亦隨之上升，但當添加之奈米粒子為二氧化矽時，則硬度值反而下降，其趨勢與圖 5.12 相同，然而，以 $5.68 \times 10^{-4}(\text{v/v})$ 為例，而鎳基鑽石奈米複合材料硬度值為 7.6GPa，其值為純鎳硬度值 1.67 倍，鎳基奈米碳管複合材料硬度值為 7.9GPa，其值為純鎳硬度值 1.7 倍，然而，鎳基二氧化矽奈米複合材料硬度值只有 3.82GPa，比純鎳之硬度值小 1.19 倍，在添加相同奈米粒子之體積比時，則鎳基奈米碳管複合材料與鎳基鑽石奈米複合材料之硬度值為相近，其次為純鎳，而最低值為鎳基二氧化矽奈米複合材料。

由此可見添加鑽石粒子（平均粒徑 50nm）與奈米碳管於電鍍液中能有效提高鎳基材之楊氏係數與硬度值，其原因為所添加的鑽石粒子與奈米碳管有較佳的機械性質，其楊氏係數分別為 1100GPa、1.28TPa，鑽石粒子硬度值為 75.13GPa，所以，當電鍍層中的鑽石粒子與奈米碳管含量增加，則有助於電鍍層整體的楊氏係數與硬度值提升，然而，並非所有鍍液中添加之奈米粒子皆有助於楊氏係數與硬度值提升，如鎳基二氧化矽奈米複合材料鍍液中所添加之二氧化矽粉末，其楊氏係數為 70GPa，硬度值為 600kg/mm^2 ，故電鍍層中二氧化矽含量增加，則反而使電鍍層整體的楊氏係數與硬度值下降。

5.4.3 熱膨脹係數量測結果之分析

圖 5.14 為溫度在 400 量測鎳基奈米碳管複合材料，於不同奈米碳管濃度之熱膨脹係數的變化，當電鍍液中添加每公升 0.007 克、0.014 克與 0.028 克之奈米碳管，其熱膨脹係數分別為 $26.8 \times 10^{-6}/$ 、 $32.3 \times 10^{-6}/$ 與 $34.8 \times 10^{-6}/$ ，另外，純鎳之熱膨脹係數為 $23 \times 10^{-6}/$ ，且鎳基奈米碳管複合材料（奈米碳管濃度為每公升 0.028 克）之熱膨脹係數是純鎳的 1.48 倍。圖 5.15 為溫度在 400 量測鎳基二氧化矽奈米複合材料，於不同二氧化矽濃度之熱膨脹係數的變化，當鎳基二氧化矽奈米複合材料之二氧化矽粉末濃度為每公升 0.036 克時，其熱膨脹係數為 $18 \times 10^{-6}/$ ，而純鎳之熱膨脹係數是鎳基二氧化矽奈米複合材料（二氧化矽粉末濃度為每公升 0.036 克）的 1.3 倍。

圖 5.16 為鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子對熱膨脹係數之影響，結果顯示當鎳基添加鑽石粒子（平均粒徑 50nm）與奈米碳管隨著體積比增加，其熱膨脹係數亦隨之上升，但當添加之奈米粒子為二氧化矽時，則熱膨脹係數反而下降，以 $5.68 \times 10^{-4}(v/v)$ 為例，鎳基鑽石奈米複合材料熱膨脹係數為 $38 \times 10^{-6}/$ ，鎳基奈米碳管複合材料熱膨脹係數為 $34.8 \times 10^{-6}/$ ，而鎳基二氧化矽奈米複合材料熱膨脹係數只有 $18 \times 10^{-6}/$ ，另外，鎳基鑽石奈米複合材料之熱膨脹係數為鎳基

二氧化矽奈米複合材料的 2.1 倍，鎳基奈米碳管複合材料之熱膨脹係數為鎳基二氧化矽奈米複合材料的 1.93 倍，且純鎳之熱膨脹係數為鎳基二氧化矽奈米複合材料的 1.3 倍，因此，在添加相同奈米粒子之體積比時，則鎳基鑽石奈米複合材料熱膨脹係數為最高，其次為鎳基奈米碳管複合材料，再其次為純鎳，而最低值為鎳基二氧化矽奈米複合材料。

由上述結果發現鍍液中添加的奈米碳管濃度增加，則鎳基奈米碳管複合材料之熱膨脹係數亦隨之提升，當鍍液中添加的奈米碳管濃度增加 4 倍，則鎳基奈米碳管複合材料之熱膨脹係數提升 29.85%，然而，當電鍍液添加的粉末為二氧化矽時，其鎳基二氧化矽奈米複合材料之熱膨脹係數，則隨二氧化矽粉末濃度增加而下降，然而，當鎳基奈米複合材料添加不同種類之奈米粒子，且添加相同奈米粒子之體積比，其鎳基鑽石奈米複合材料比純鎳之熱膨脹係數提升 39.47%，而鎳基奈米碳管複合材料則提升 34%。因此，鎳基奈米複合材料熱膨脹係數，除了會隨著鍍液中添加的奈米粒子濃度而改變，亦會隨著鍍液中添加不同種類的奈米粒子而變化。

5.5 奈米碳管對鎳基複合材料之電性影響

根據二相隨機混合模型之 Maxwell-Wanger 方程式[48]，可估算

鍍基材中鑲入的奈米碳管對鍍基奈米碳管複合材料電導率之貢獻，其方程式如 4.3 與 4.4 所示，其方程式已於第四章詳述，故在此不再贅述，此次實驗所使用的奈米碳管是屬於一維的纖維結構，且奈米碳管為半導體材料，只有在縱向方向才有導電性，所以，對鍍基材之電導性是無任何助益，因此，鍍基奈米碳管複合材料的電阻值會隨著奈米碳管濃度增加而有上升之趨勢，奈米碳管之電導率(k_d)為 $1.85 \times 10^3 \text{ s/cm}$ ，而鍍基材之電導率(k_m)為 $80.3 \times 10^3 \text{ s/cm}$ 是奈米碳管之電導率(k_d)的 43.3 倍，滿足 $k_m \gg k_d$ 假設，故可利用 4.4 式估算鍍基奈米碳管複合材料之電阻值，圖 5.17 鍍基奈米碳管複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較，其結果顯示 Maxwell-Wagner 方程式之估算值相當接近量測值，因此，Maxwell-Wagner 方程式提供極佳的理論估算，當鍍液中添加奈米碳管濃度分別為每公升 0.007 克、0.014 克與 0.028 克，其電阻值分別為 $136.28 \times 10^{-9} \text{ } \Omega$ 、 $155.44 \times 10^{-9} \text{ } \Omega$ 與 $156.78 \times 10^{-9} \text{ } \Omega$ ，另外，純鍍之電阻值為 $124.93 \times 10^{-9} \text{ } \Omega$ ，且鍍基奈米碳管複合材料（奈米碳管濃度為每公升 0.028 克）之電阻值是純鍍的 1.25 倍。

表 5.1 添加不同奈米碳管濃度，鎳基奈米碳管複合材料懸臂樑結構之特徵長度以及共振頻率

奈米碳管 之濃度 (g/L)	懸臂樑的 厚度	特徵長度 ¹	共振頻率	楊氏係數 對密度比 ² (N-m/Kg)	楊氏係數 對密度比 ³ (N-m/Kg)
0	5.5	535	14.03	3.60×10^6	2.04×10^7
0.007	4.7	380	25.50	1.70×10^7	2.35×10^7
0.014	4.7	374	27.82	2.07×10^7	2.63×10^7
0.028	4.7	370	30.42	2.41×10^7	3.0×10^7

1.特徵長度等於原設計長度(350 μ m)加底切長度

2.未考慮底切效應之楊氏係數對密度比值

3.考慮底切效應之楊氏係數對密度比值

* 純鎳之楊氏係數對密度比大約為 2.02×10^7 N-m/Kg
(=180GPa/8908Kg/m³)[46]



圖 5.1 未處理表面性質之奈米碳管添加於鎳鍍液

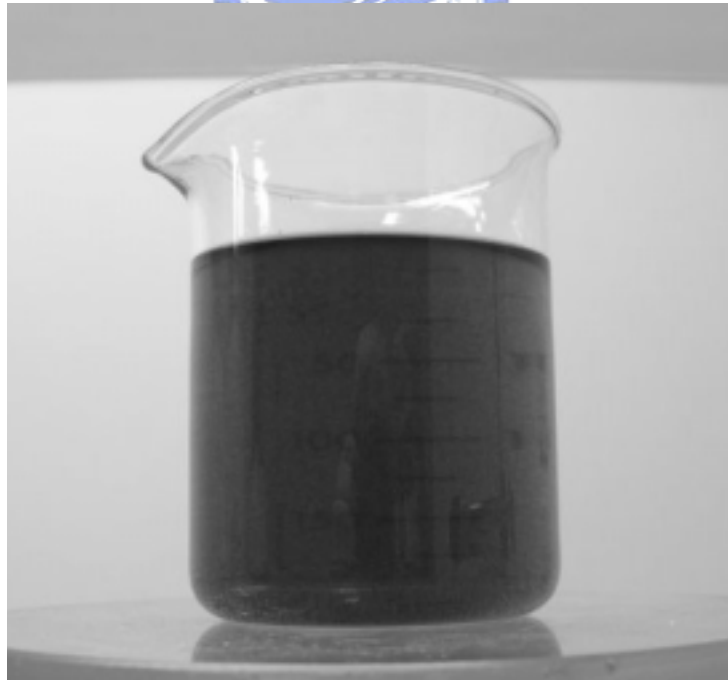
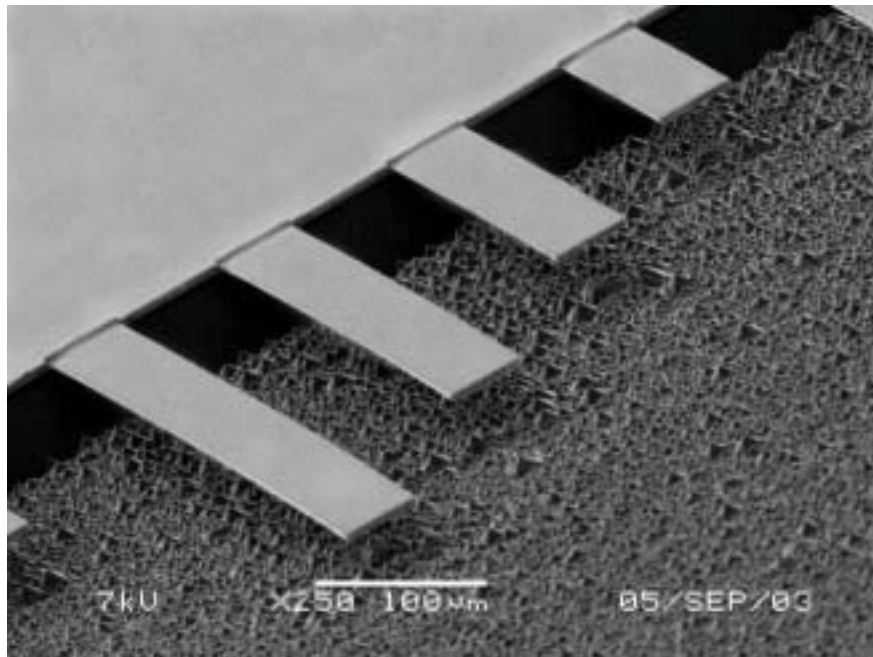
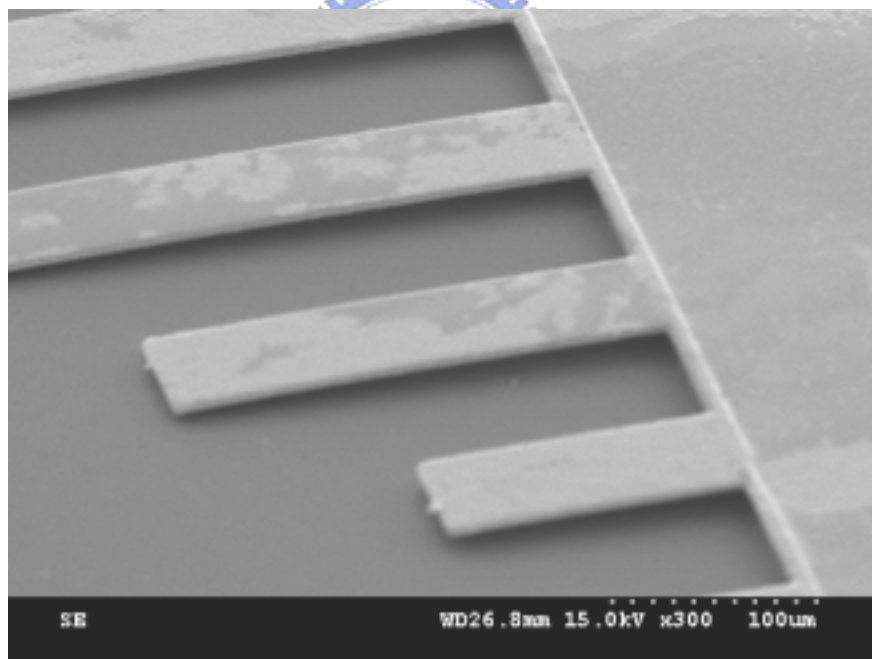


圖 5.2 表面處理後的奈米碳管添加於電鍍液

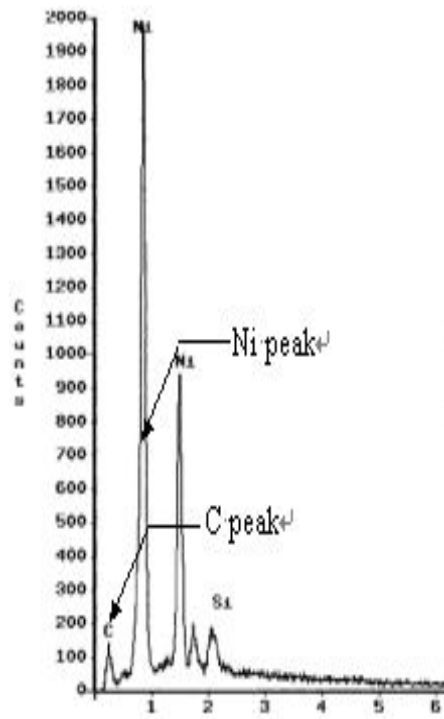


(a)

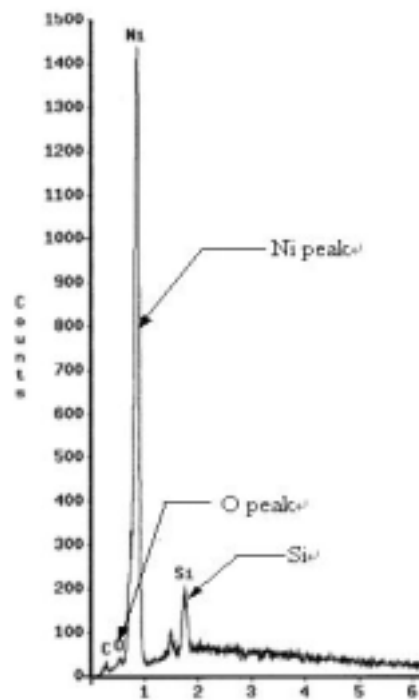


(b)

圖 5.3 懸臂樑之 SEM(a)鎳基奈米碳管複合材料，(b)鎳基二氧化矽奈米複合材料

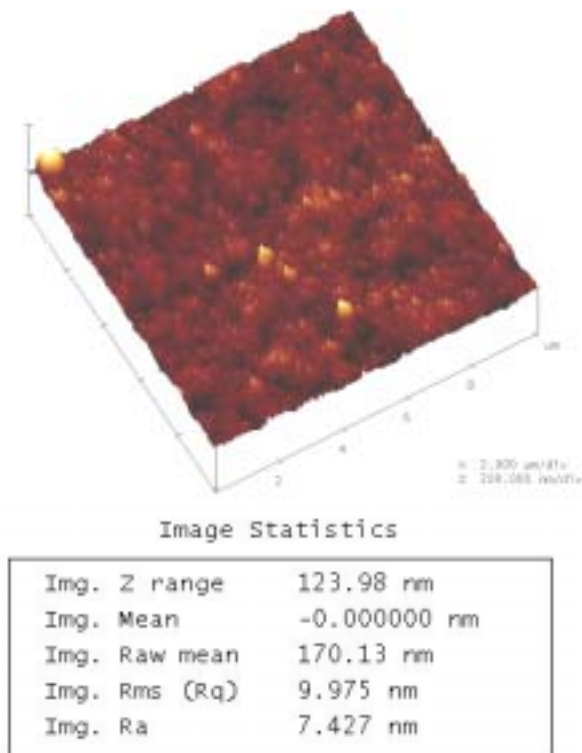


(a)

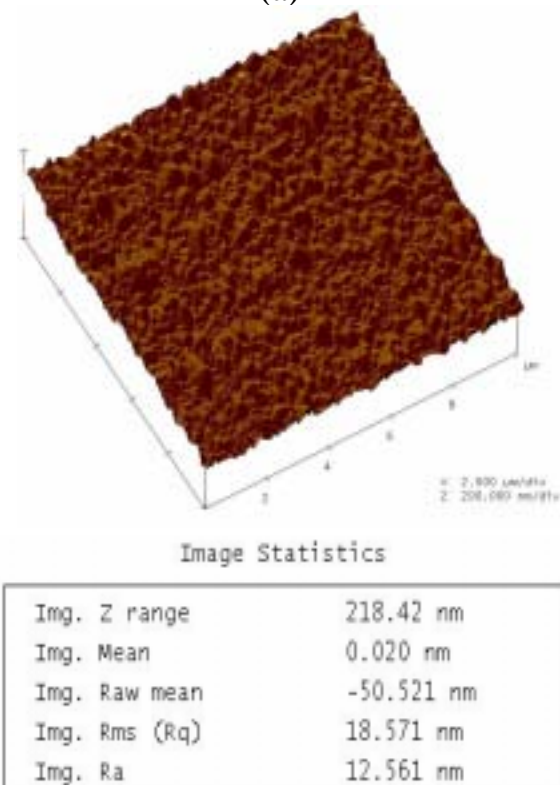


(b)

圖 5.4 EDS 之定性分析(a)鎳基奈米碳管複合材料，(b)鎳基二氧化矽
奈米複合材料



(a)



(b)

圖 5.5 AFM 之表面形貌(a)鎳基奈米碳管複合材料，(b)鎳基二氧化矽奈米複合材料，(c)鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石平均粒徑 50nm) (續)

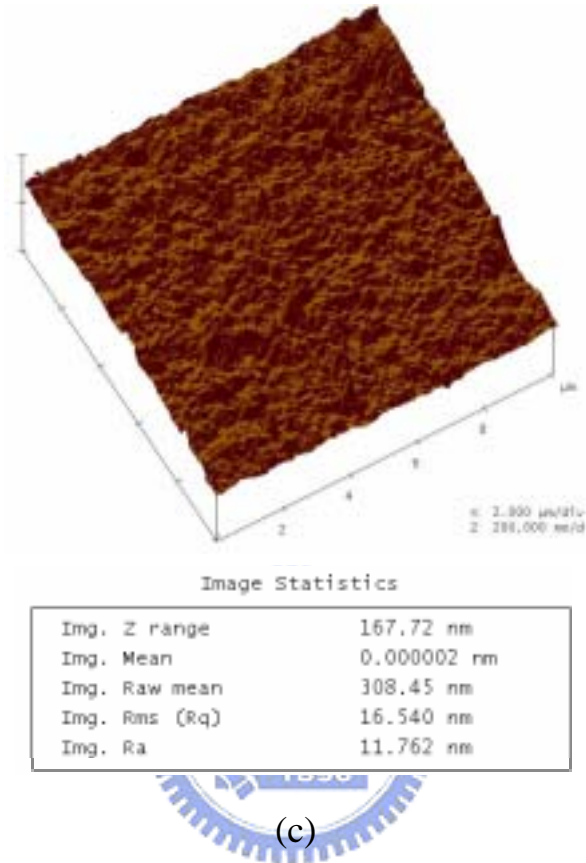


圖 5.5 AFM 之表面形貌(a)鎳基奈米碳管複合材料，(b)鎳基二氧化矽奈米複合材料，(c)鎳基鑽石奈米複合材料

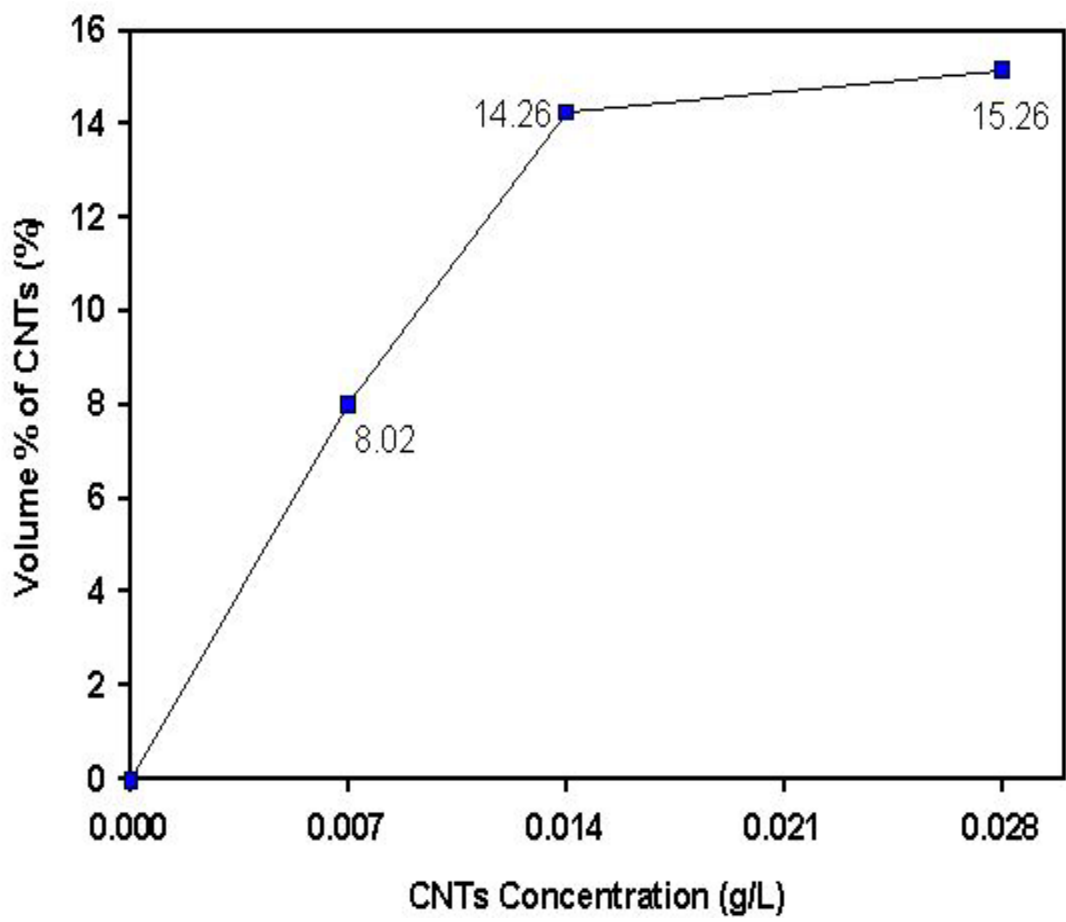


圖 5.6 鎳基奈米碳管複合材料成份分析

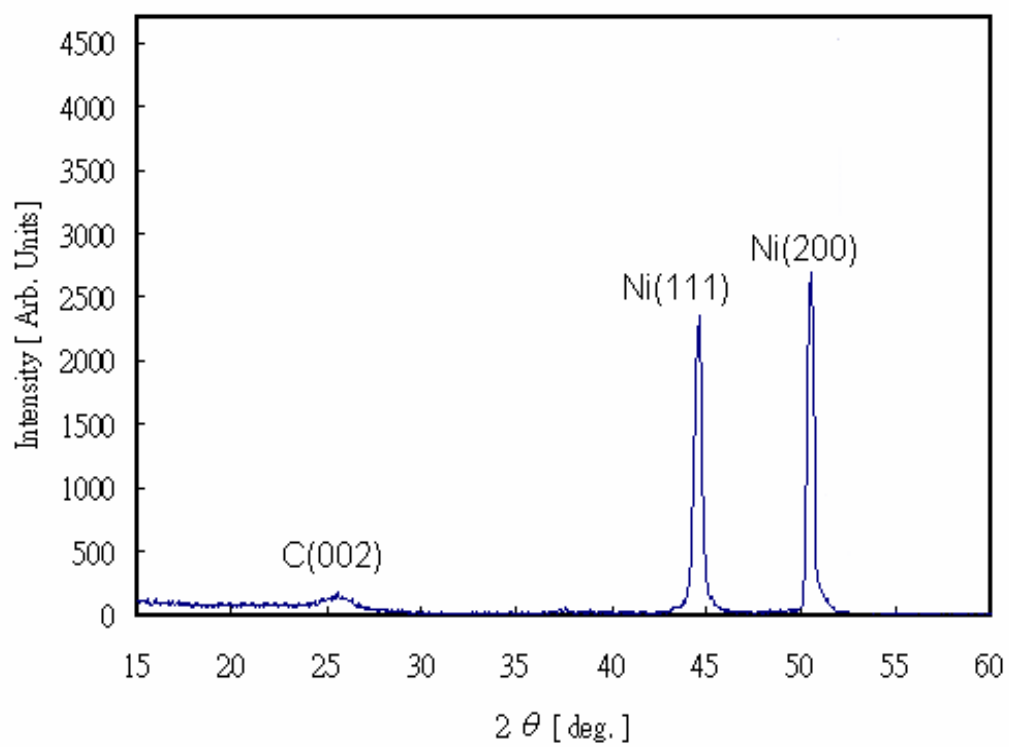


圖 5.7 鎳基奈米碳管複合材料之 XRD 頻譜

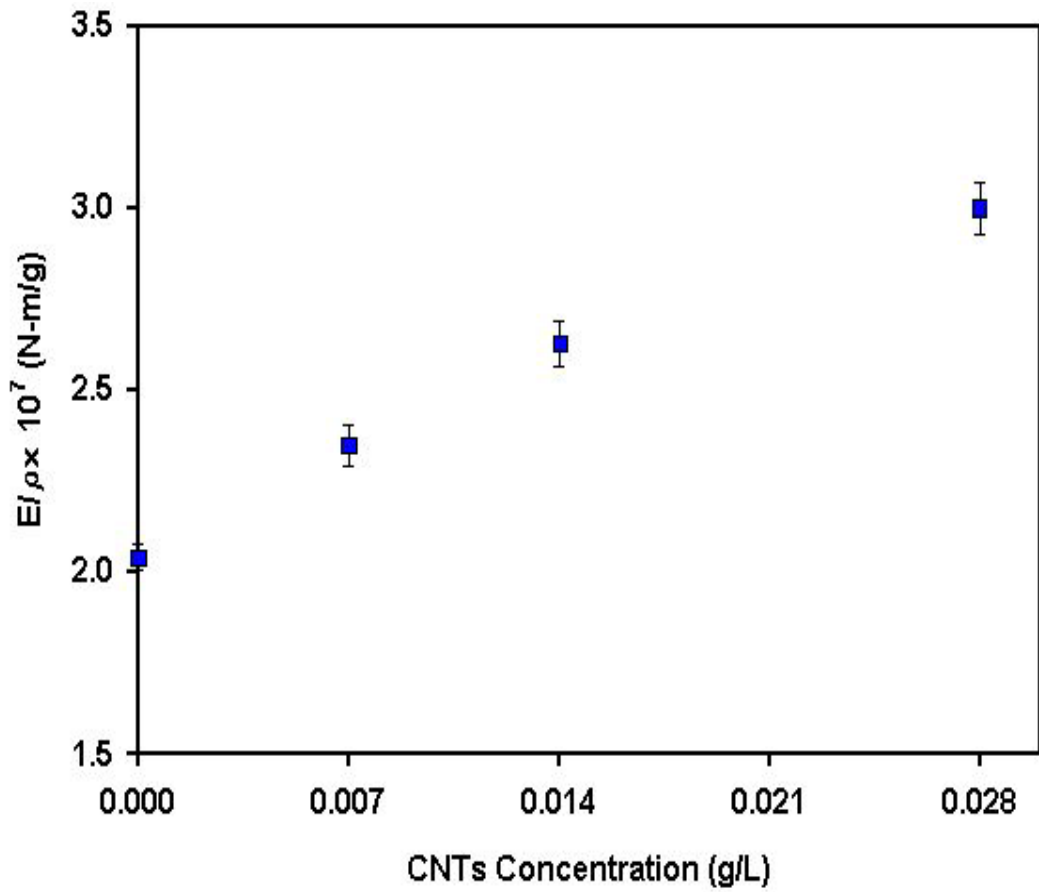


圖 5.8 鎳基奈米碳管複合材料在不同鑽石粒子濃度之楊氏係數對密度比

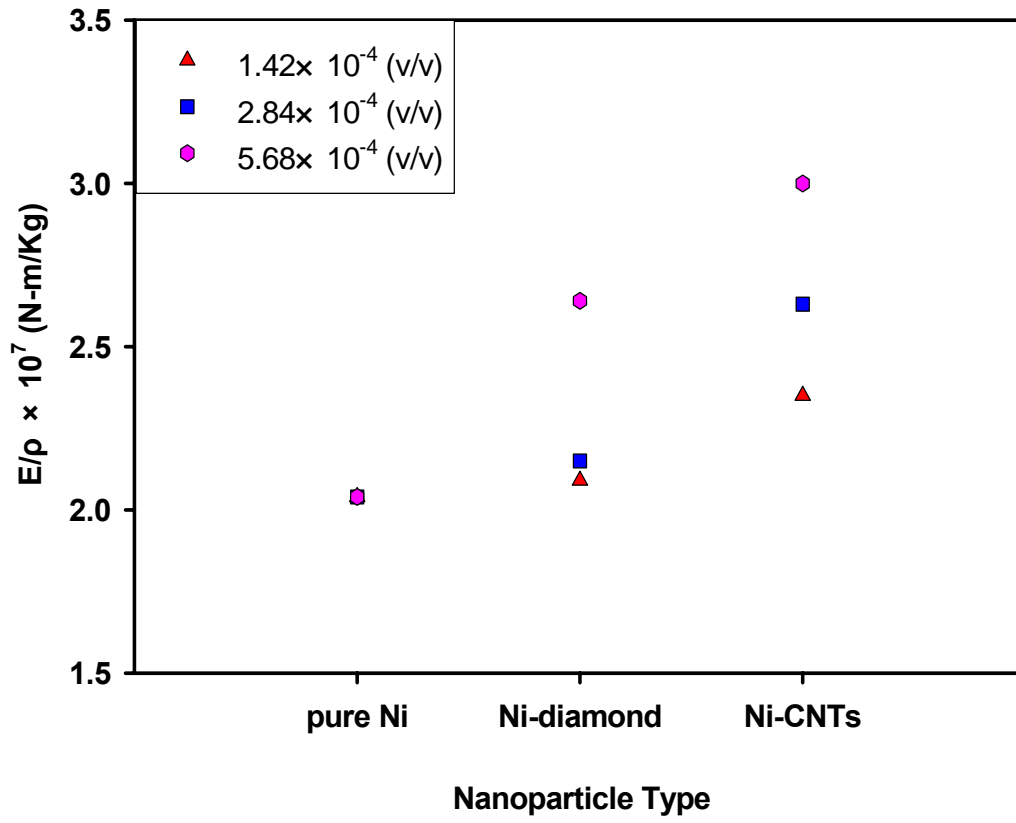


圖 5.9 鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數對密度比

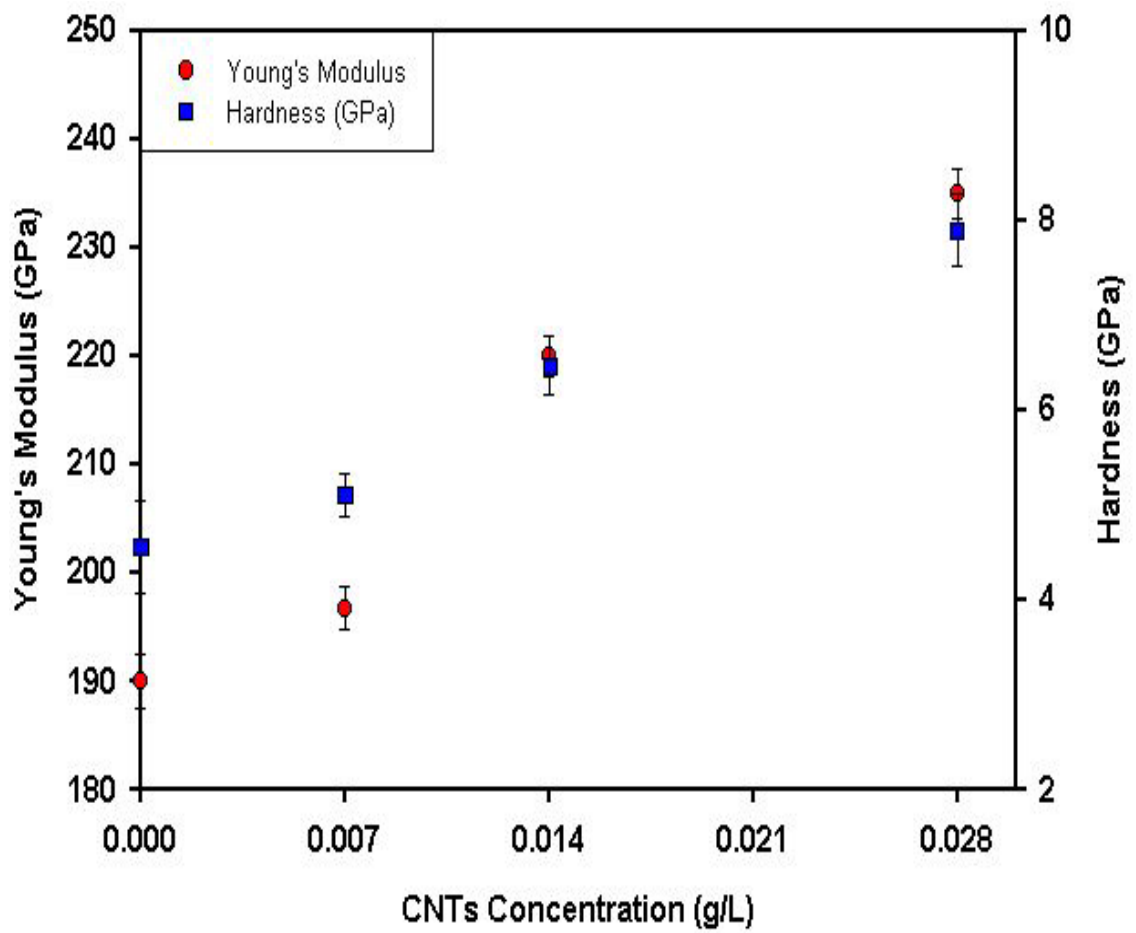


圖 5.10 鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數與硬度值

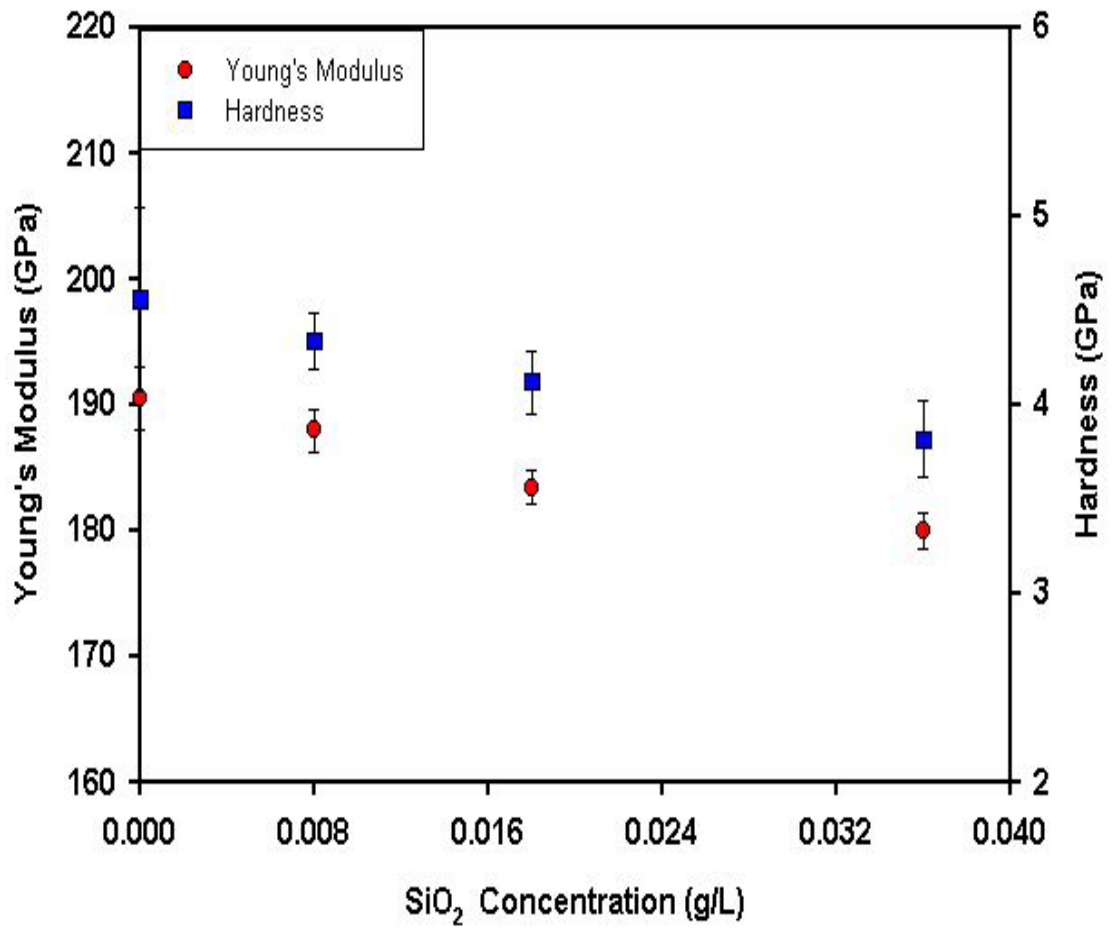


圖 5.11 鎳基二氧化矽奈米複合材料之楊氏係數與硬度值

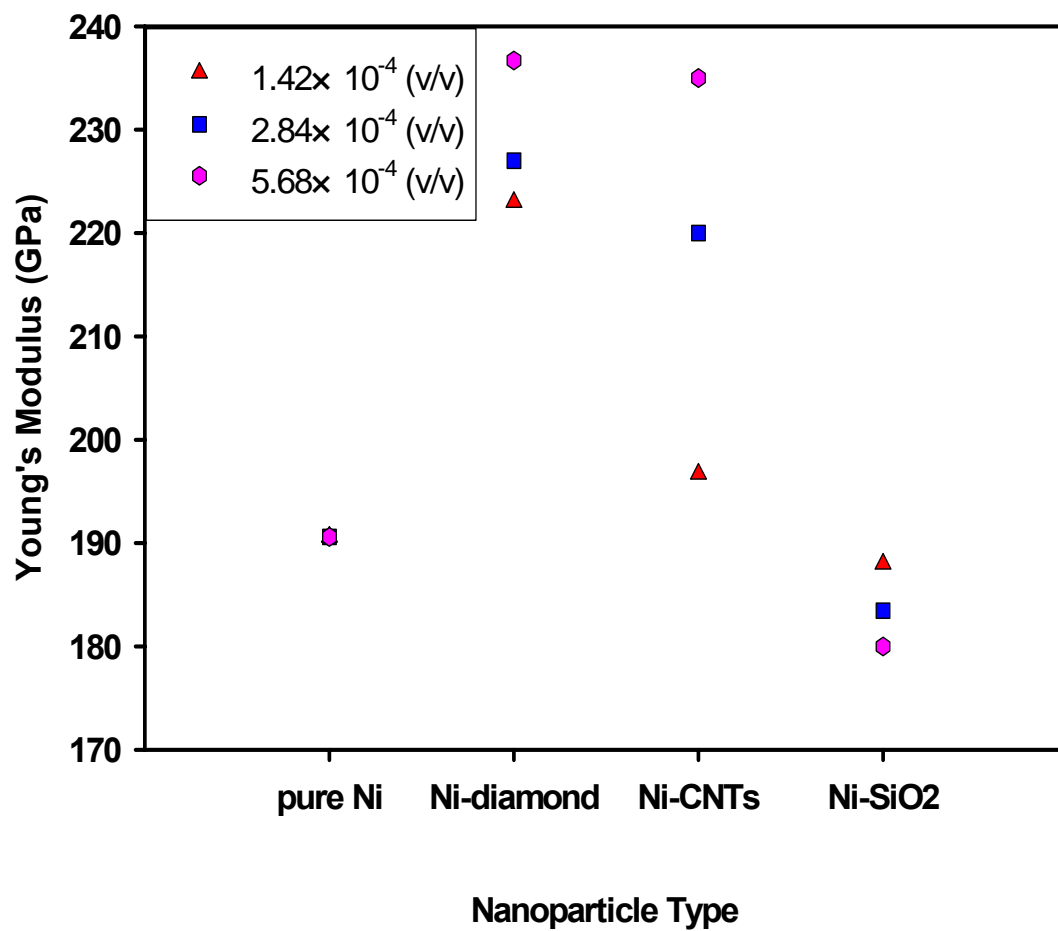


圖 5.12 鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之楊氏係數

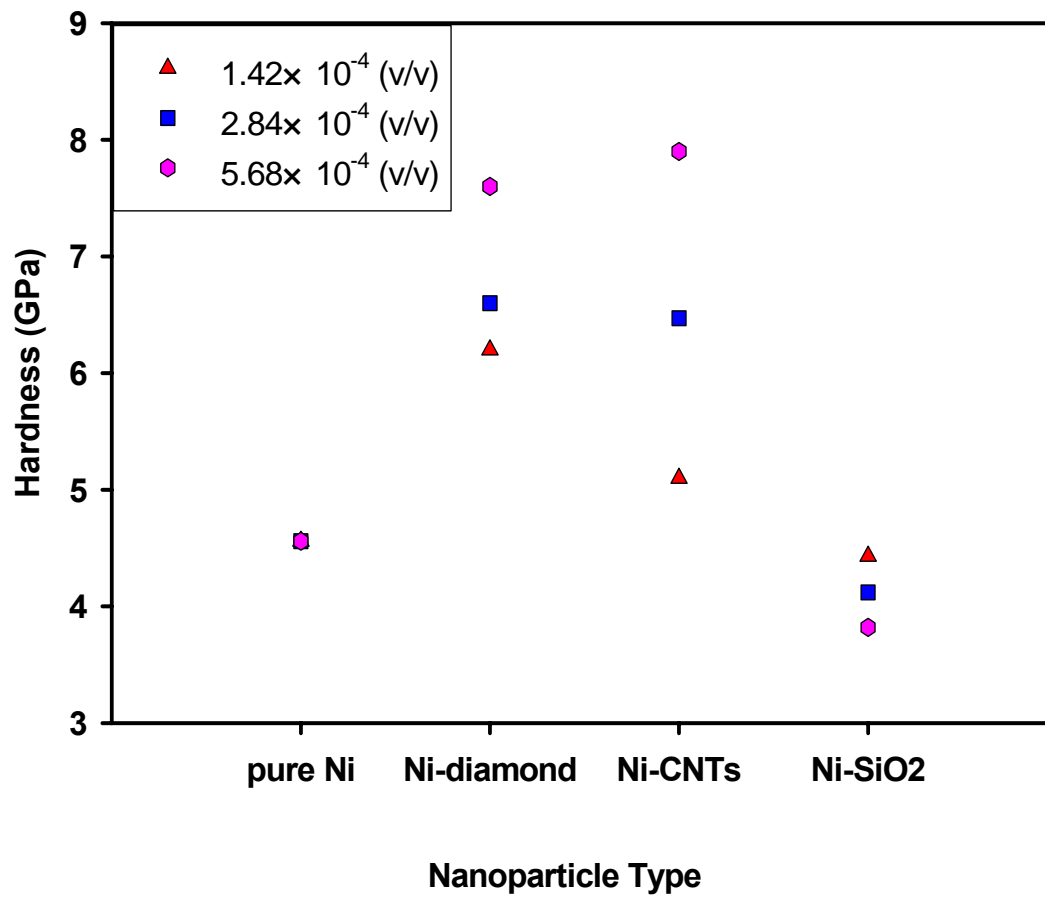


圖 5.13 鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之硬度值

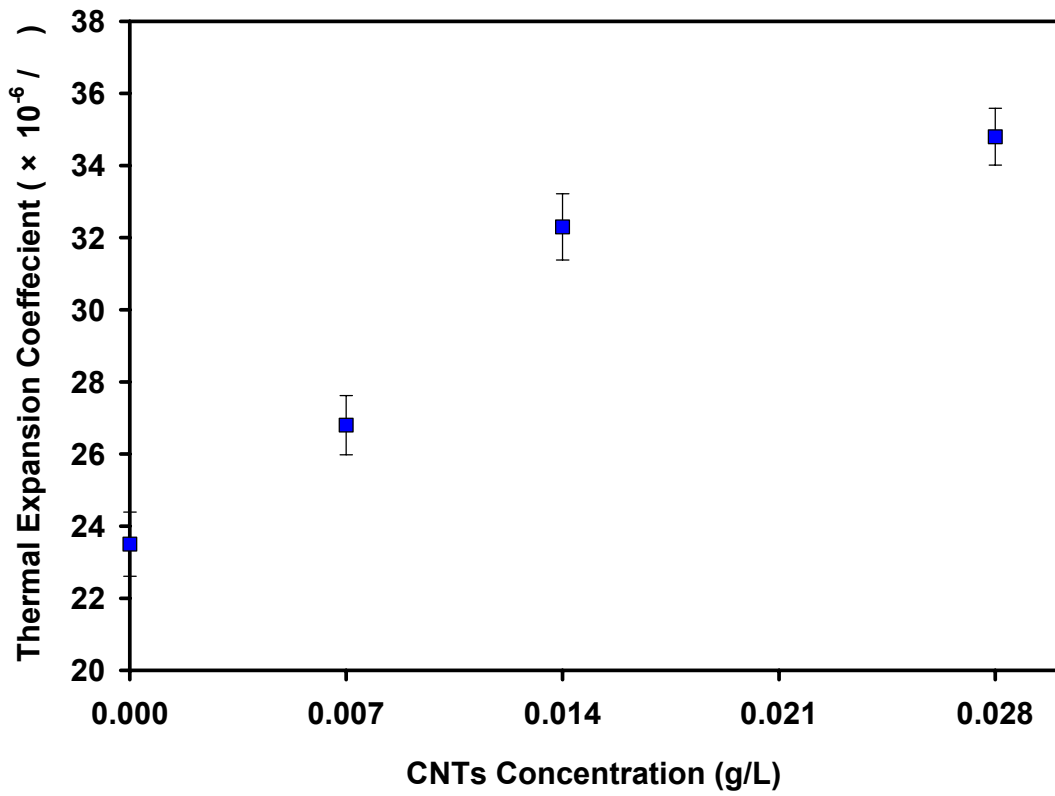


圖 5.14 在溫度 400 ，量測鎳基奈米碳管複合材料於不同奈米碳管濃度之熱膨脹係數的變化

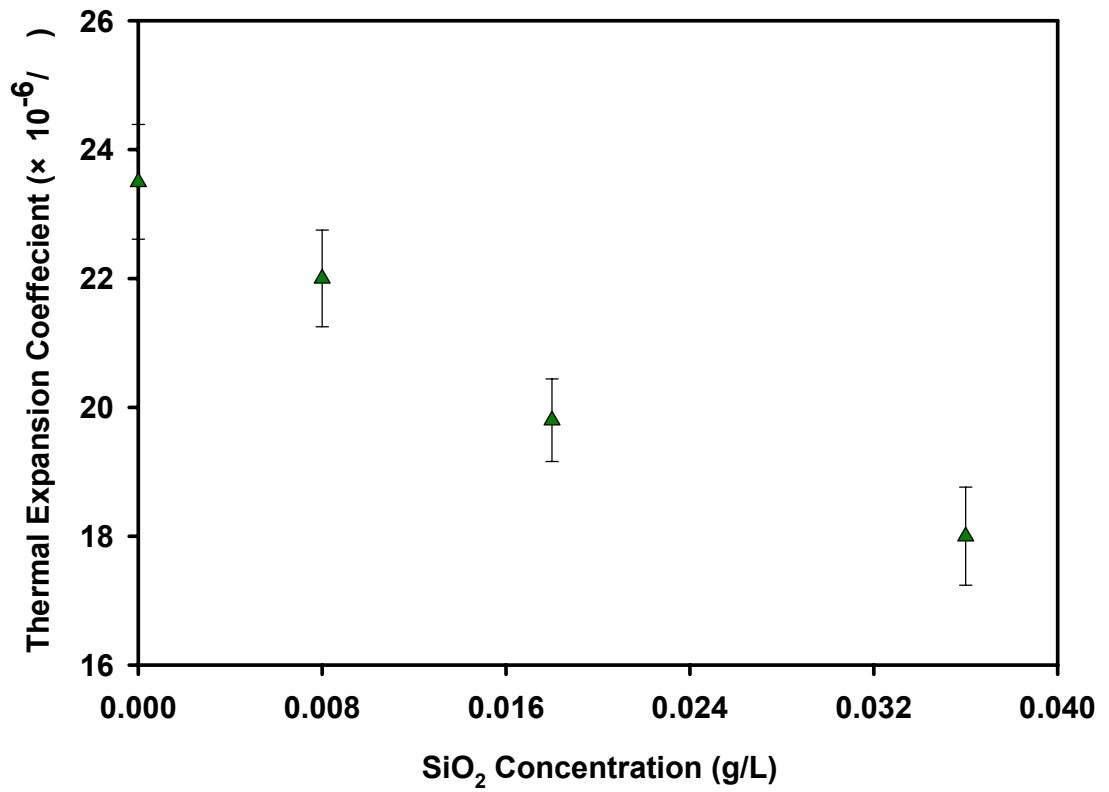


圖 5.15 在溫度 400 ，量測鎳基二氧化矽奈米複合材料於不同奈米
碳管濃度之熱膨脹係數的變化

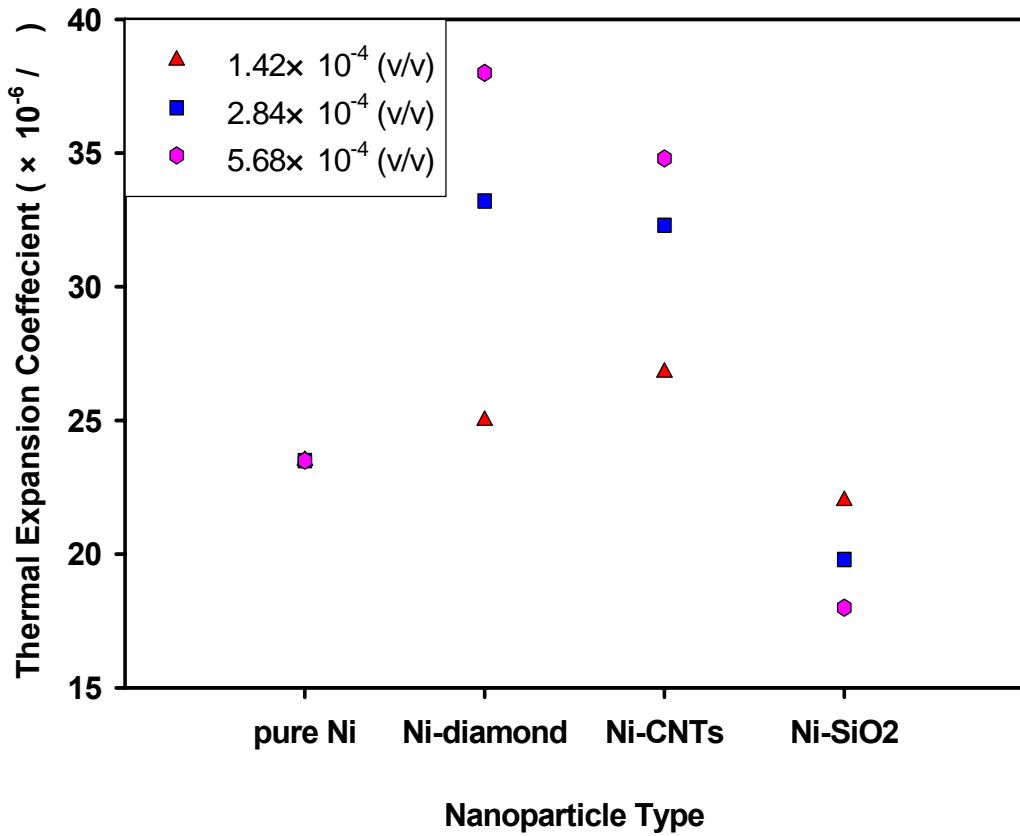


圖 5.16 在溫度 400 ，量測鎳基奈米複合材料添加不同奈米粒子之熱膨脹係數

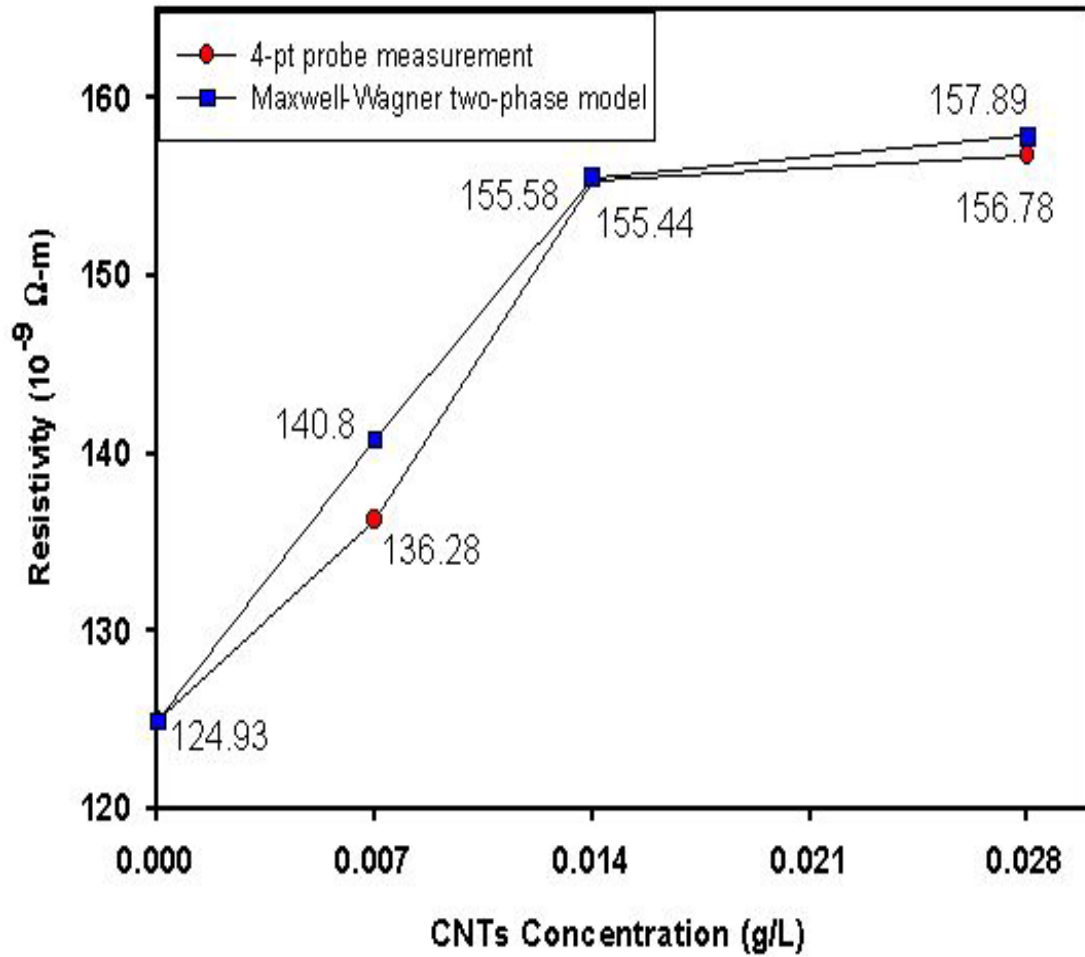


圖 5.17 鎳基奈米碳管複合材料四點探針量測電阻值與 Maxwell-Wagner 理論估算電阻值之比較

第六章 鎳基奈米複合材料之應用

6.1 電熱式微致動器設計概念

電熱式微致動器的設計概念是源自於長短臂[51]，圖 6.1 為電熱式微致動器的設計示意圖，電熱式微致動器為一對相鄰長短之懸臂樑，且頂端連接一起所組成，藉由施加電壓於兩個固定端(anchor)，以電流加熱兩懸臂樑，由於長短臂之熱膨脹量不同，故頂端會向較短臂彎曲，電熱式致動器之幾何尺寸，分別為短臂 $400\mu\text{m}$ ，長臂之長度為短臂兩倍亦即 $800\mu\text{m}$ ，長短臂之寬度為 $10\mu\text{m}$ ，且長短臂之間距寬度為 $10\mu\text{m}$ 。



6.2 電熱式微致動器之製作流程

本研究將應用犧牲層技術，以光阻定義結構圖案，並以光阻為電鍍模型進行複合電鍍製程來製作電熱式微致動器，其製作電熱式微致動器之流程，如圖 6.2 所示。首先，將 4 吋晶圓清洗乾淨，其目的在於去除晶圓表面的有機物、金屬氧化物、鹼性離子和表面氧化層。然後，利用高密度電漿化學氣相沈積(High Density Plasma Chemical Vapor Deposition, HDP-CVD)成長厚度 $2\mu\text{m}$ 之絕緣層，其絕緣層為二氧化矽，接下來使用濺鍍法在二氧化矽表面披覆上黏著層和種子層，以鈦當作黏著層其厚度為 100\AA ，銅為種子層其厚度為 1000\AA ，使其

形成可導電的區域以利進行電鍍，接著將濺鍍之後的晶圓表面塗佈 $10\mu\text{m}$ 之 AZP4620 光阻劑，將完成上述黃光製程的晶圓放入預先製備完成的複合電鍍液中進行電鍍，電鍍完成之晶圓必須使用丙酮去除 AZP4620 光阻劑，再利用濃氨水加入過氧化氫混合之蝕刻液去除種子層，去除種子層之後的晶圓使用氫氟酸蝕刻長短臂下的二氧化矽與鈦，則得到懸浮的鎳基奈米複合材料之電熱式微致動器結構，圖 6.2 與圖 6.3 為利用鎳基奈米複合材料製作完成之電熱式微致動器 SEM 表面形貌。

6.3 電熱式微致動器之性能量測結果之分析

電熱式微致動器在探針座上作測試，此探針座架設一套解析度為 $0.2\mu\text{m}$ 的自動影像擷取攝影系統(CCD)，圖 6.4 為鍍液中添加不同濃度鑽石奈米粒子(平均粒徑 500nm)之電熱式微致動器輸出位移量與輸入功率之關係，圖中顯示當輸入功率為 0.924W 時，純鎳所製作之微制動器輸出位移量為 $3\mu\text{m}$ ，同時，微致動器在相同的輸出位移量下，其所需之輸入功率隨著鑽石奈米粒子濃度增加而減少，這表示鎳基鑽石奈米複合材料所製作之微致動器效能比純鎳佳，當輸出位移量為 $3\mu\text{m}$ 時，濃度為每公升 2 克鑽石粒子之鎳基鑽石奈米複合材料所製作之微致動器，所需輸入功率為 0.248W ，比純鎳微致動器在相同

輸出位移量時，所需之輸入功率減少了 73%，且在相同的鑽石粒子濃度下，圖 6.5 為鍍液中添加不同鑽石粒徑之鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微致動器輸入電壓與輸出位移之關係，在不同鑽石粒子平均粒徑之電熱式微致動器在相同的輸出位移量 $2\mu\text{m}$ ，純鎳之電熱式微致動器，所需輸入功率為 0.684W ，鑽石粒子平均粒徑 500nm 所製作之電熱式微致動器，所需輸入功率為 0.162W ，比純鎳微致動器在相同輸出位移量時，所需之輸入功率減少了 76%，當鑽石粒子平均粒徑 50nm 所製作之電熱式微致動器，所需輸入功率提升為 0.271W ，結果顯示隨著鑽石粒子平均粒徑減小，則所需輸入功率亦隨之增加。

圖 6.6 為鎳基奈米碳管複合材料電熱式微致動器輸入電壓與輸出位移量之關係，當鍍液中所添加的奈米粒子變化為奈米碳管，不同濃度奈米碳管之電熱式微致動器在相同的輸出位移量 $3\mu\text{m}$ 時，其所需之輸入功率隨著奈米碳管濃度增加而減少，這表示鎳基奈米碳管複合材料所製作之微致動器效能亦比純鎳佳，當輸出位移量為 $3\mu\text{m}$ 時，濃度為每公升 0.028g 奈米碳管之鎳基奈米碳管複合材料所製作之微致動器，所需輸入功率為 0.047W ，比純鎳微致動器在相同輸出位移量時，所需之輸入功率減少了 95%，也比鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微致動器，所需之輸入功率減少了 81%。

電熱式微致動器在正常可逆的變形範圍下操作，且當輸入功率為

0 時，元件必須回到初始之位置，根據微致動器之驅動量測，結果發現鎳基鑽石奈米複合材料所製作之微致動器的可逆輸出位移量為 $3\mu\text{m}$ 以內，而鎳基奈米碳管複合材料所製作之微致動器的可逆輸出位移量為 $7\mu\text{m}$ 以內，亦即當微致動器輸出位移量為 $3\mu\text{m}$ 或 $7\mu\text{m}$ 時，移除其輸入功率，元件仍然可以回到初始之位置；但是，純鎳微致動器在輸出位移量超過 $1.8\mu\text{m}$ 後，即不可逆變形無法回到原點，因此，奈米複合材料所製作的微致動器確實可提供優越之可回復特性。

但當鍍液中添加不同濃度之二氧化矽奈米粒子，所製作之鎳基二氧化矽奈米複合材料電熱式微致動器輸出位移量與輸入功率之關係，如圖 6.7 結果顯示為在相同的位移量時，隨著二氧化矽濃度提升，其所需之輸入功率比純鎳微致動器高，這表示鎳基二氧化矽奈米複合材料所製作之微致動器效能比純鎳差，因此，鎳基二氧化矽奈米複合材料並不適用於製作電熱式微致動器。

6.4 有限元素分析

利用量測熱膨脹係數和 ANSYS 6 的模擬來研究鎳基奈米複合材料對於電熱式微致動器性能方面的影響，方程式 6.1 表示為電熱式微致動器的輸出位移量和結構材料熱膨脹係數之間的關係[51]，其方程式如下：

$$\delta = \alpha \cdot (\gamma_{long} \Delta T_{long} - \gamma_{short} \Delta T_{short}) \quad 6.1$$

其中

δ : 電熱微致動器頂端(tip)之位移量

α : 熱膨脹係數

γ_{long} 、 γ_{short} : 轉換因子

ΔT_{long} 、 ΔT_{short} : 平均溫度差

然而，轉換因子只與元件之幾何有關，元件性能的提升主要是與熱膨脹係數增加有關，我們可以利用先前量測鎳基奈米複合材料之熱膨脹係數代入模擬的材料性質中，如此鎳基奈米複合材料的熱膨脹係數已知，則我們可利用有限元素模擬套裝軟體ANSYS 6中的元素solid 5來分析電熱式微致動器之電熱機械行為，圖6.8為有限元素模擬電熱式微致動器之模型。另一方面，根據元素分析儀(EA)分析結果顯示，奈米鑽石粒子（平均粒徑為500nm）在鎳基奈米鑽石複合材料薄膜中之含量，重量百分率與體積百分率分別只有0.185%與0.47%，而奈米碳管在鎳基奈米碳管複合材料薄膜中之含量重量百分率與體積百分率分別為0.085%與15.16%，但二氧化矽在鎳基奈米碳管複合材料薄膜中之含量，由於受限於元素分析儀之限制，故無法分析二氧化矽在鎳基複合材料中真實含量，上述之結果假設鎳基奈米鑽石複合材料與鎳基奈米碳管複合材料薄膜緻密沒有任何的孔洞，且奈米鑽石粒子、奈

米碳管、二氧化矽與純鎳的密度分別 3.5 g/cm^3 、 0.05 g/cm^3 、 0.063 g/cm^3 與 8.908 g/cm^3 。

由於鎳基奈米複合薄膜中鑽石、奈米碳管與二氧化矽之含量極少，因此，ANSYS 6模擬時奈米複合材料性質中的熱傳導係數與定容比熱值皆假設與純鎳材料性質相同，同時，根據混合法則[52,53]和先前量測的楊式係數之結果，鍍液中奈米鑽石粒子、奈米碳管與二氧化矽之體積百分比皆為 $5.68 \times 10^{-4} (\text{v/v})$ ，鎳基鑽石奈米複合材料薄膜的楊式係數與密度分別 230 GPa 與 8.882 g/cm^3 ，鎳基奈米碳管複合材料薄膜的楊式係數與密度分別 235 GPa 與 7.565 g/cm^3 ，但鎳基二氧化矽奈米複合材料薄膜的楊式係數 180 GPa ，由於無法得知二氧化矽在鎳基奈米複合材料真實含量，故無法估算其密度值，因此，模擬時假設鎳基二氧化矽奈米複合材料薄膜之密度值與純鎳材料相同，有限元素分析模擬中相關的鎳與鎳基奈米複合薄膜之機械與熱性質資料如表6.1所示[54,55]。模擬時，只考慮熱傳導而忽略熱對流，經由傳導機制電熱式微致動器把大部分產生的熱轉移至元件的固定端或透過空氣層傳到矽基材，除此之外，在電熱式微致動器之固定端，溫度假設為 25°C ，因為設計時固定端的加熱元素遠大於微致動器。

有限元素模擬分析結果如圖6.9所示，圖中顯示輸入電壓值與輸出位移量之關係，在低輸入電壓區 ($< 0.4 \text{ V}$)，模擬分析結果與實驗量

測結果十分接近，亦說明熱膨脹係數對於電熱式微致動器之輸出位移量有相當顯著之影響，當鎳基材鑲入奈米鑽石粒子與奈米碳管，不但使薄膜之熱膨脹係數值提升，也增加了電熱式微致動器之輸出位移量，模擬分析結果與實驗量測結果可能的誤差原因，一為純鎳與奈米複合材料之電阻值隨溫度變化而改變，其次為模擬熱分析時忽略了熱對流的機制。

6.5 穿透式電子顯微鏡試片觀察之分析

鎳基奈米複合材料之材料機械性質的改善主要因為鑽石粒子、奈米碳管與二氧化矽粒子鑲入鎳基材中，鎳基奈米複合材料相較於純鎳材料有較高或較低的楊氏係數與硬度值，由於鑽石與奈米碳管之熱膨脹係數過小，所以，鎳基奈米鑽石複合材料系統中無法對於熱膨脹係數之增加作適當的說明，然而，有學者利用微結構組織來說明熱膨脹係數的變化，其研究指出膨脹係數與晶粒大小有關，當晶粒大時，則膨脹係數小，反之，當晶粒小時，則膨脹係數大[56-58]。因此，我們將藉由鎳基奈米鑽石、奈米碳管與二氧化矽複合材料的TEM微結構組織來進一步探討鎳基奈米複合材料熱膨脹係數提升或降低之原因。

根據 TEM 的結果分析，圖 6.10 為純鎳微致動器之 TEM 微結構

組織，其鎳晶粒尺寸約為 100nm，鎳晶粒形狀近似圓形並混有細小的等軸晶，純鎳微致動器之微結構組織並未發現有任何的缺陷產生。圖 6.11 為鍍液中添加鑽石粒子平均粒徑 500nm 之鎳基鑽石奈米複合材料微致動器之 TEM 微結構組織，其鎳晶粒尺寸約為 400nm 600nm，鎳晶粒形狀近似長橢圓形並混有細小的等軸晶，除此之外，鎳基鑽石奈米複合材料鍍層之晶界鑲有奈米鑽石粒子如圖 6.12 所示。

當鍍液中添加的鑽石粒子平均粒徑為 125nm 時，其鎳基鑽石奈米複合材料微致動器之 TEM 微結構組織如圖 6.13 所示，鎳晶粒形狀與圖 6.11 相同，但鎳晶粒尺寸較小，其尺寸大小約為 200nm 400nm，而鑽石粒子不但分散在晶界，而且大部分的鑽石粒子皆鑲在鎳晶粒裡，如圖 6.14 所示。圖 6.15 為鎳基二氧化矽奈米複合材料微致動器之 TEM 微結構組織，其結果顯示二氧化矽鑲在鎳晶粒中。

由上述的結果發現，當鍍液中添加鑽石粒子之複合鍍層，其鎳晶粒微結構組織形狀從圓形變化為長橢圓形，當鑽石粒子平均粒徑由 500nm 變化至 125nm 時，則晶粒尺寸改變，且鑽石粒子不僅僅鑲在晶界，大部分的鑽石粒子鑲在晶粒中，因此，本研究結果指出添加奈米粒子之複合鍍層其熱膨脹係數變化應與晶粒形狀和奈米

粒子鑲的位置有關，並非與文獻中所提及的晶粒的大小與熱膨脹係數有直接關係。



表 6.1 ANSYS 模擬材料性質表

	鎳	鎳基鑽石奈米複合材料	鎳基奈米碳管複合材料	鎳基二氧化矽奈米複合材料
楊氏係數(GPa)	190.6	230	235	180
密度(kg/m ³)*	8908	8882	7565	8908
熱膨脹係數(10 ⁻⁶ /)	23	50	34.8	18
蒲松比				0.31
熱傳導係數(W/mK)				90.5
比熱(J/Kg-K)				443.08
電阻率(μΩ-cm)				13.5

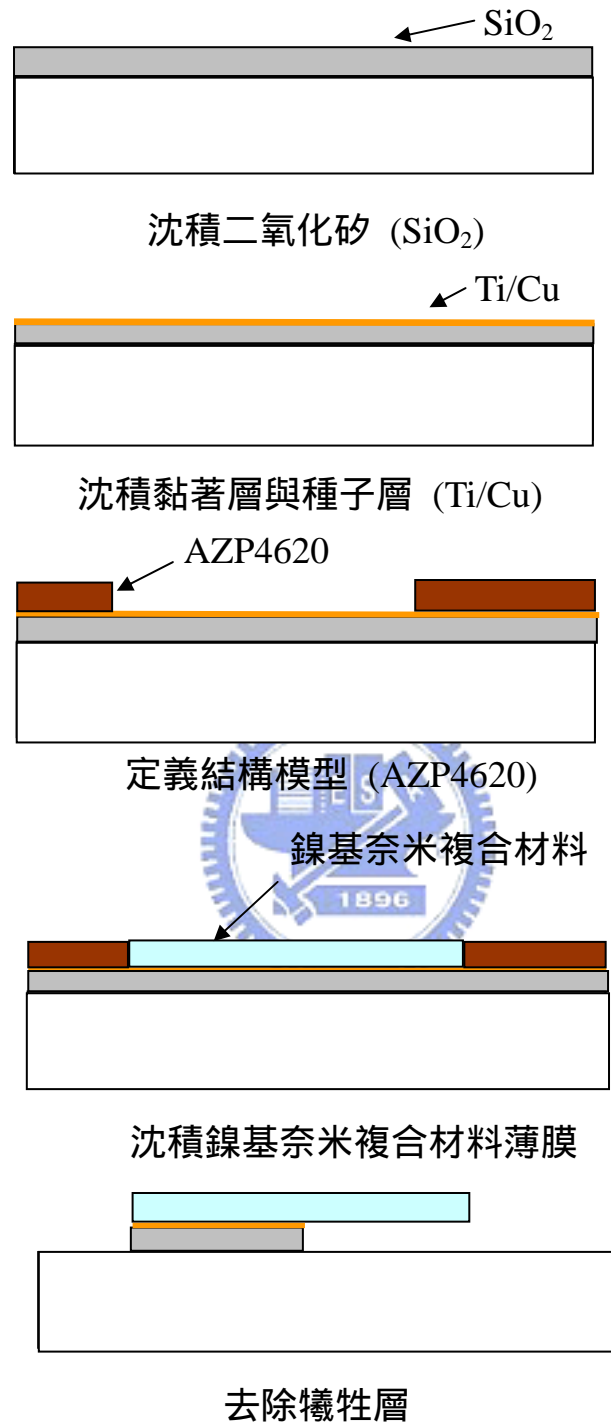
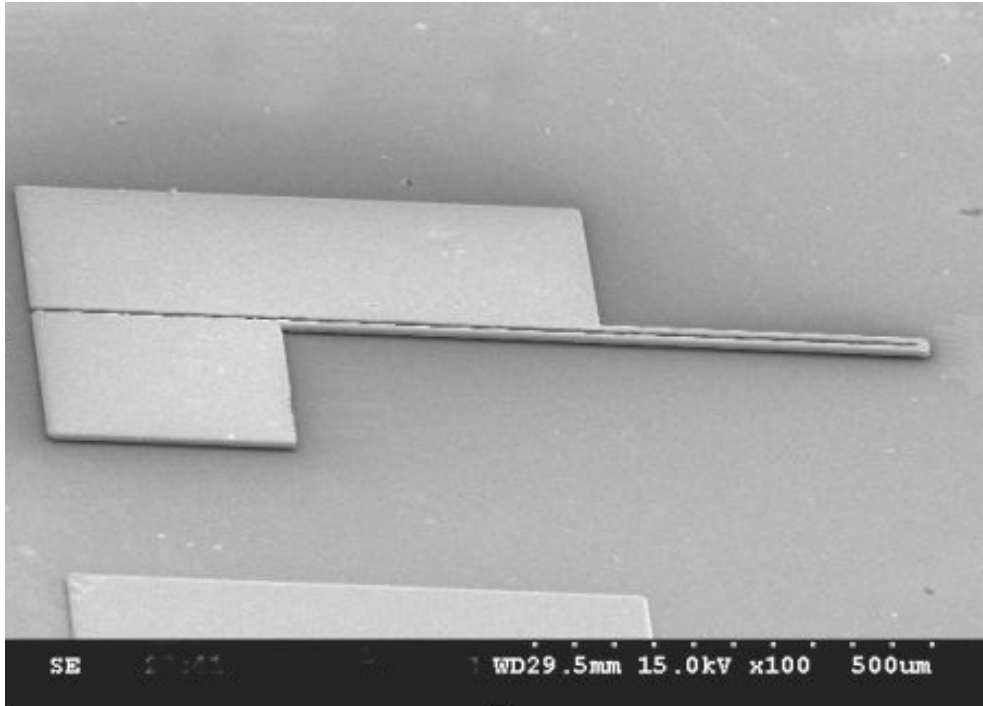
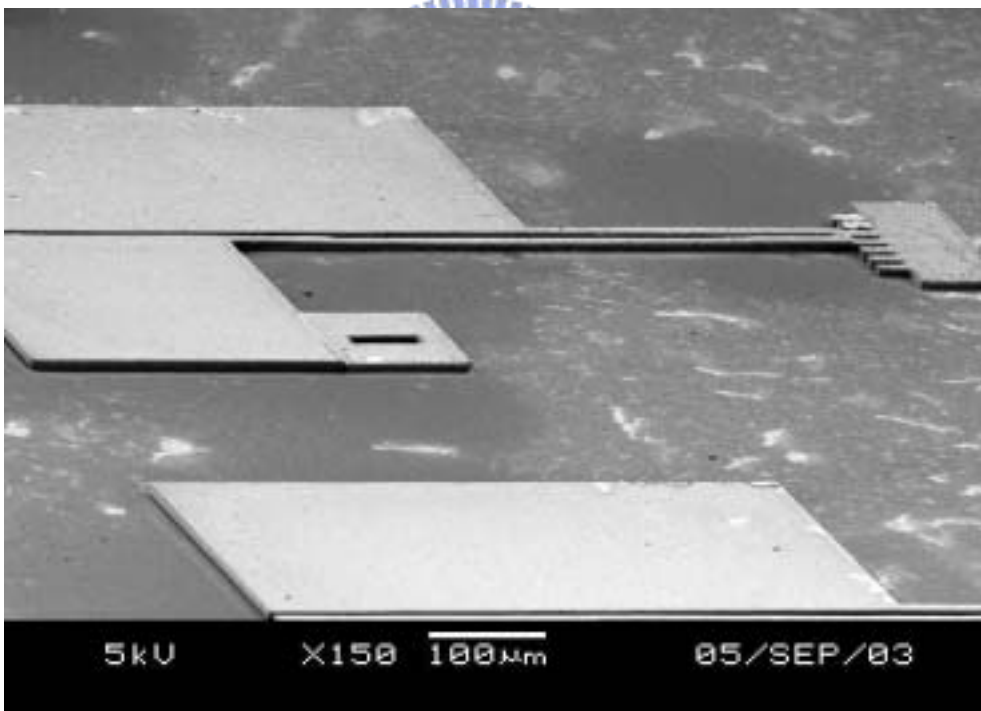


圖 6.1 鎳基奈米複合材料電熱微致動器之製作流程

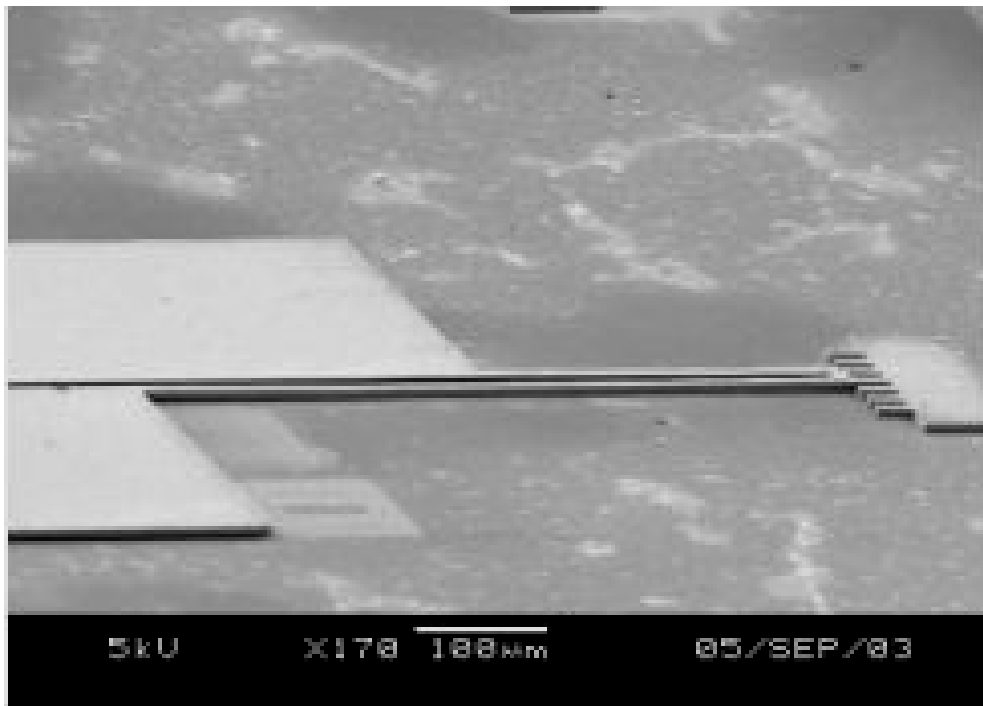


(a)

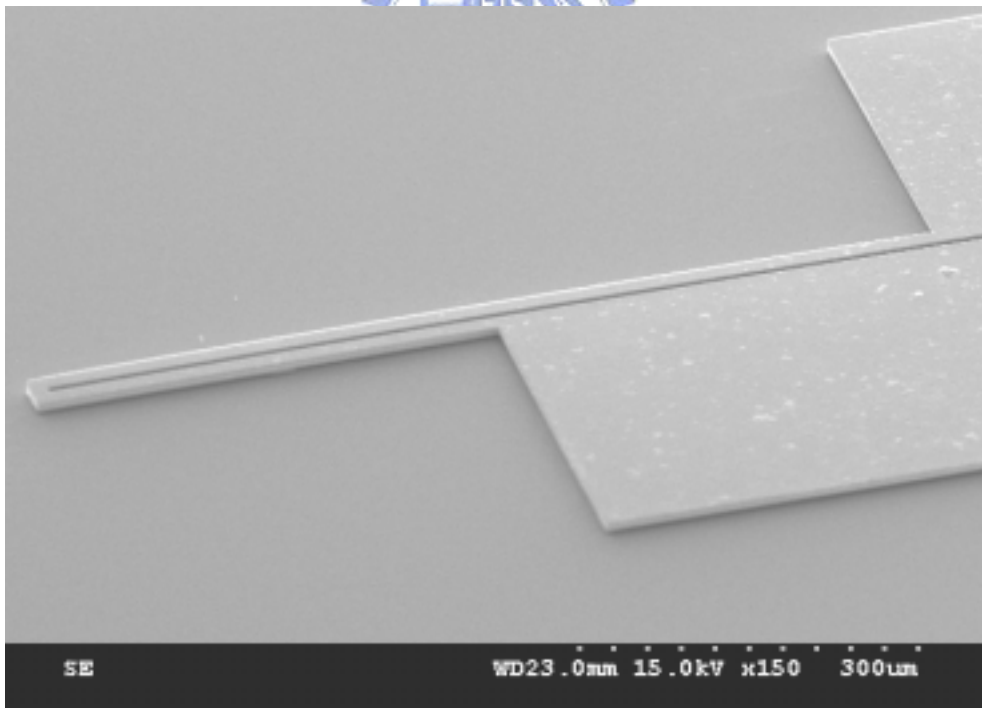


(b)

圖 6.2 電熱式微致動器之 SEM (a)純鎳,(b)鎳基鑽石奈米複合材料(鑽石平均粒徑 500nm, 2g/L)(續)

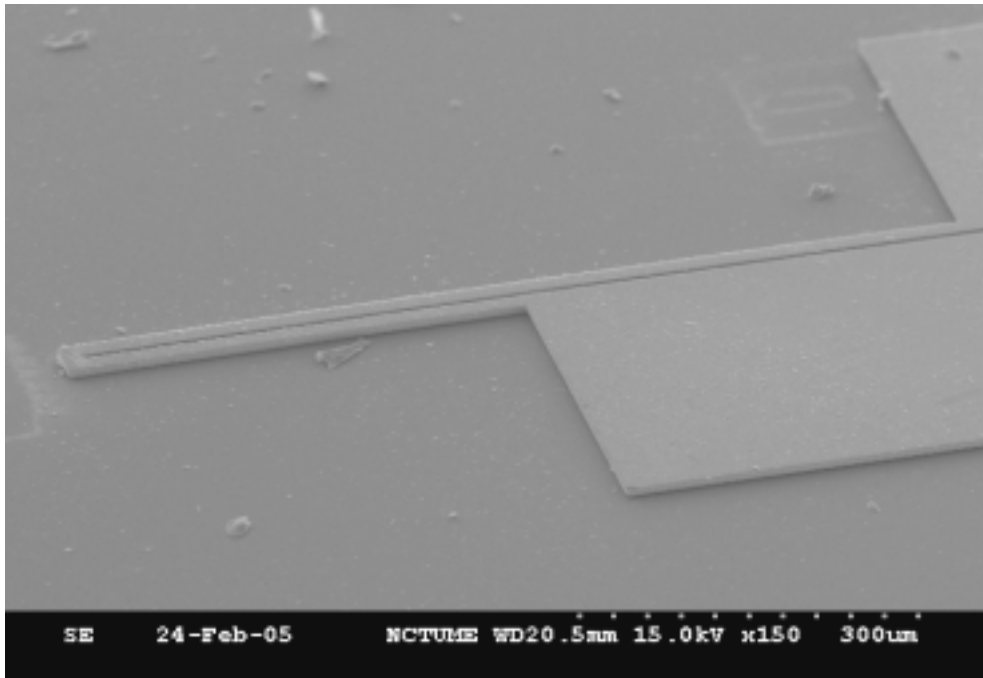


(c)

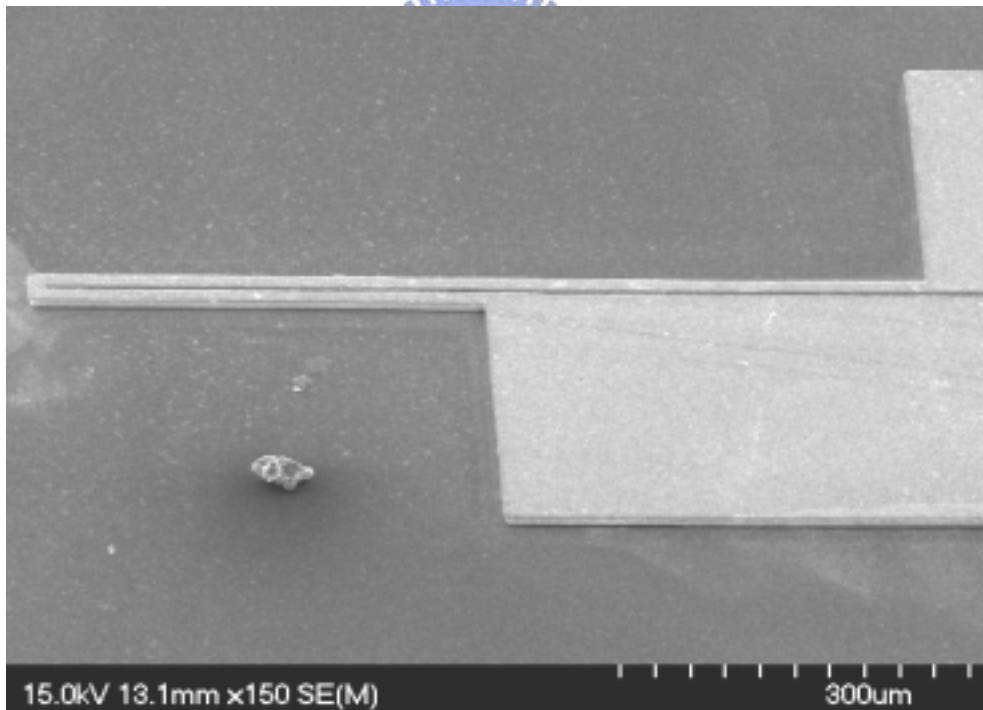


(d)

圖 6.2 電熱式微致動器之 SEM (c) 鎳基奈米碳管複合材料，(d) 鎳基二
氧化矽奈米複合材料



(a)



(b)

圖 6.3 鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微致動器之 SEM (a)鑽石粒子平均粒徑 125nm , (b)鑽石粒子平均粒徑 50nm

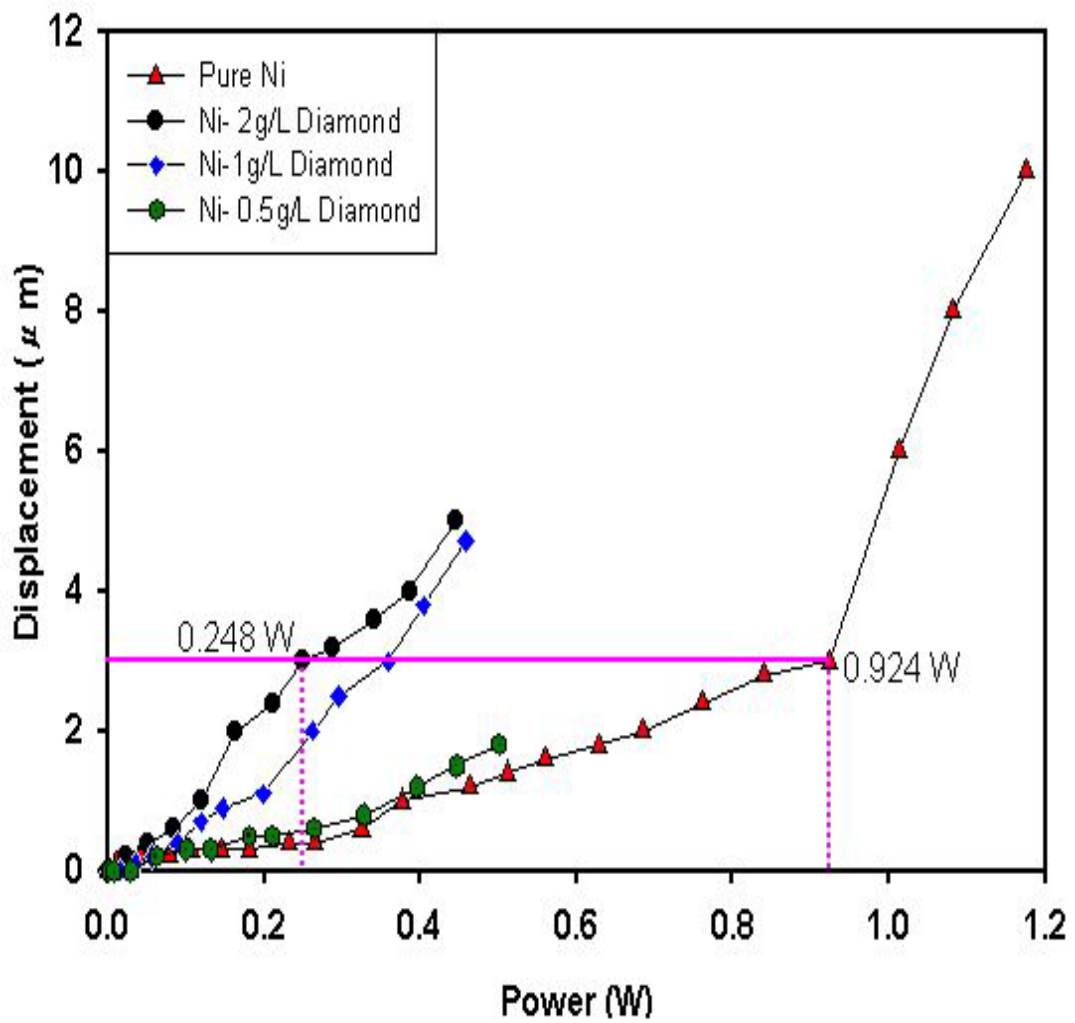


圖 6.4 鎳基鑽石奈米複合材料之電熱式微致動器輸入電壓與輸出位移的關係

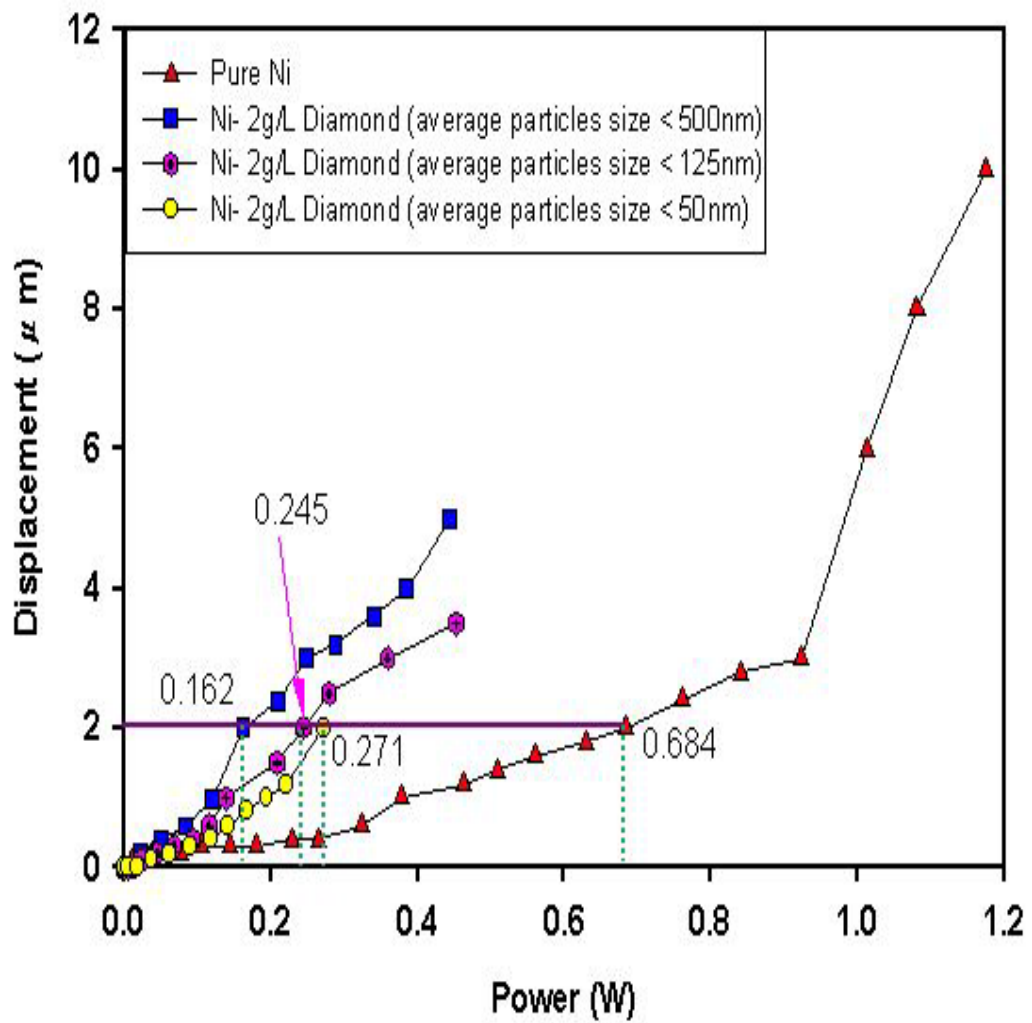


圖 6.5 添加不同鑽石粒徑之鎳基鑽石奈米複合材料電熱式微致動器
輸入電壓與輸出位移之關係

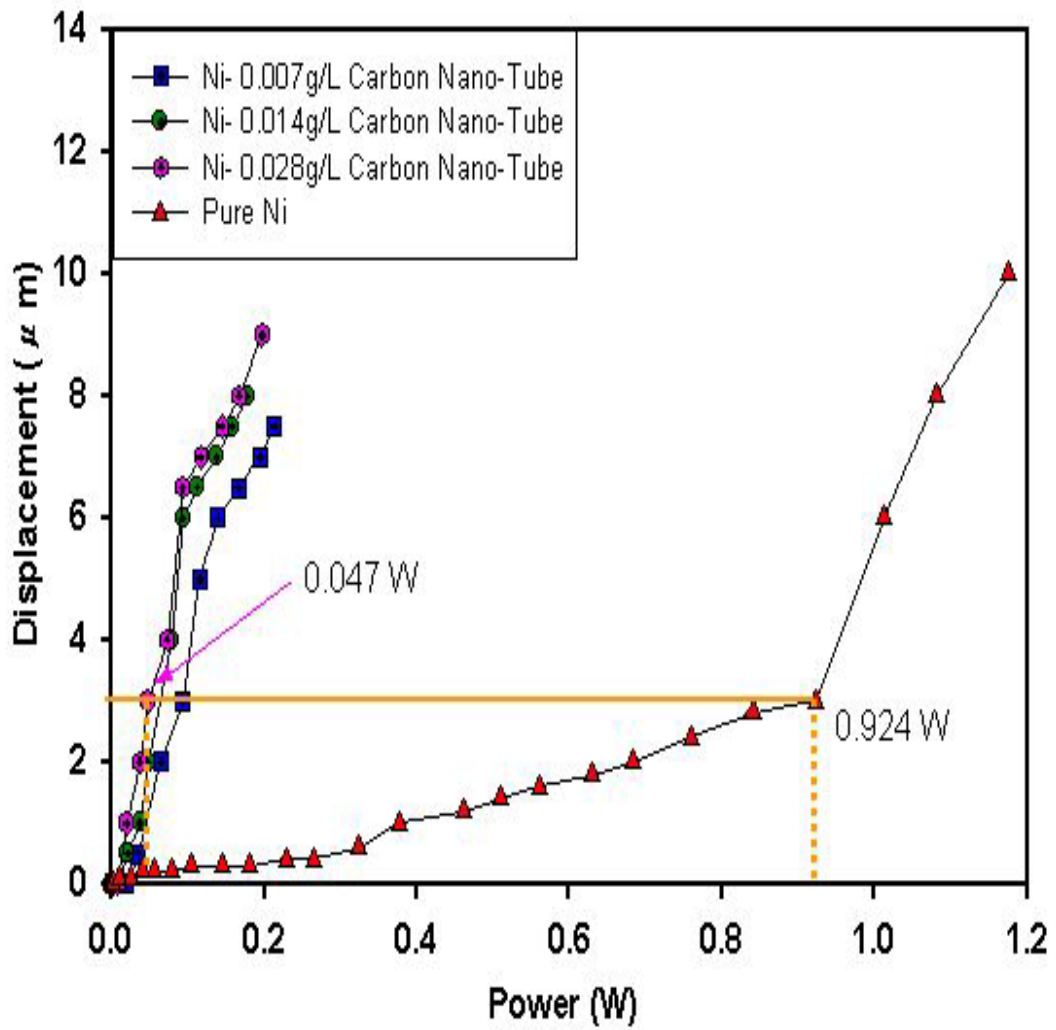


圖 6.6 鎳基奈米碳管複合材料之電熱式微致動器輸入電壓與輸出位移之關係

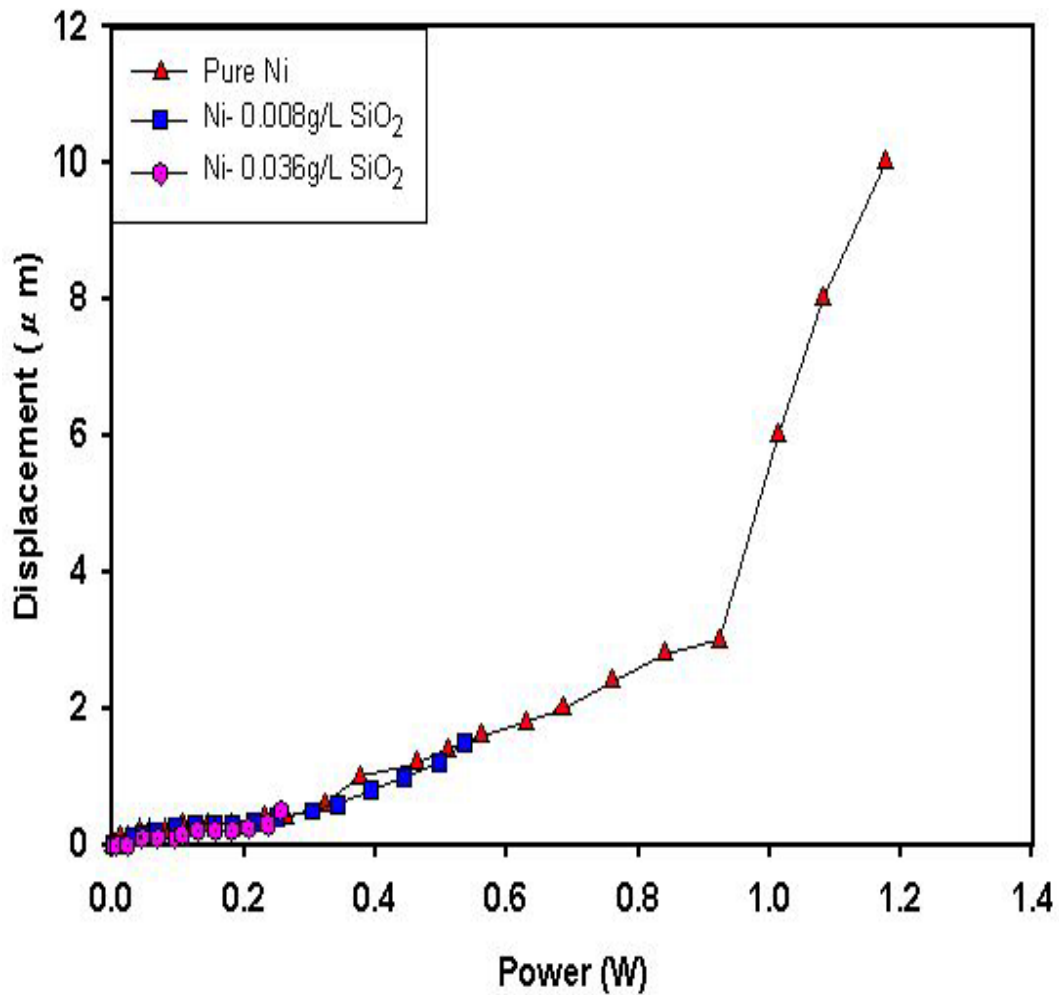


圖 6.7 鎳基二氧化矽奈米複合材料之電熱式微致動器輸入電壓與輸出位移之關係

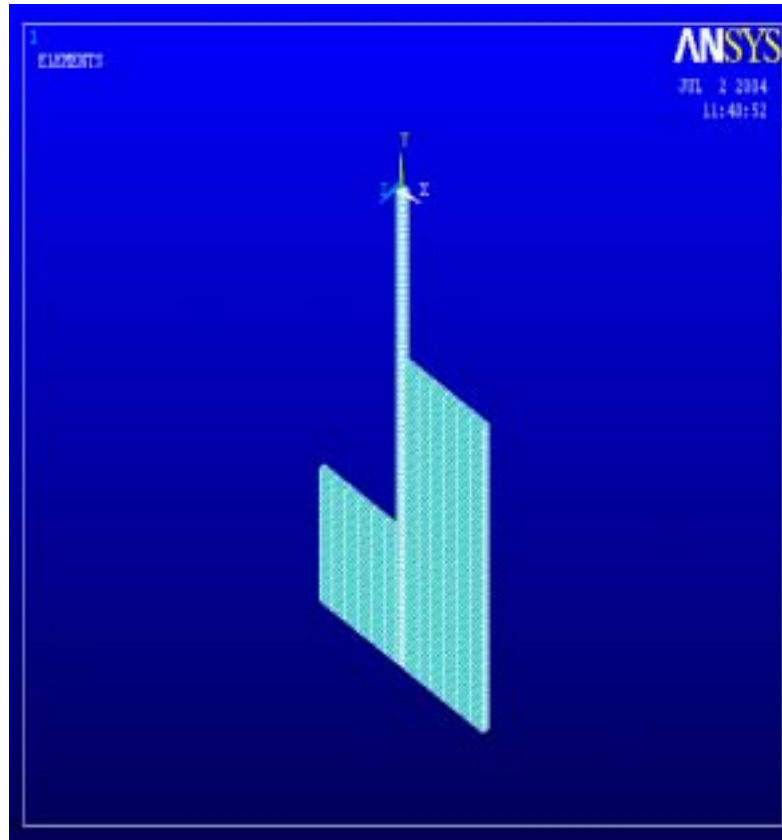


圖 6.8 有限元素模擬電熱式微致動器之模型

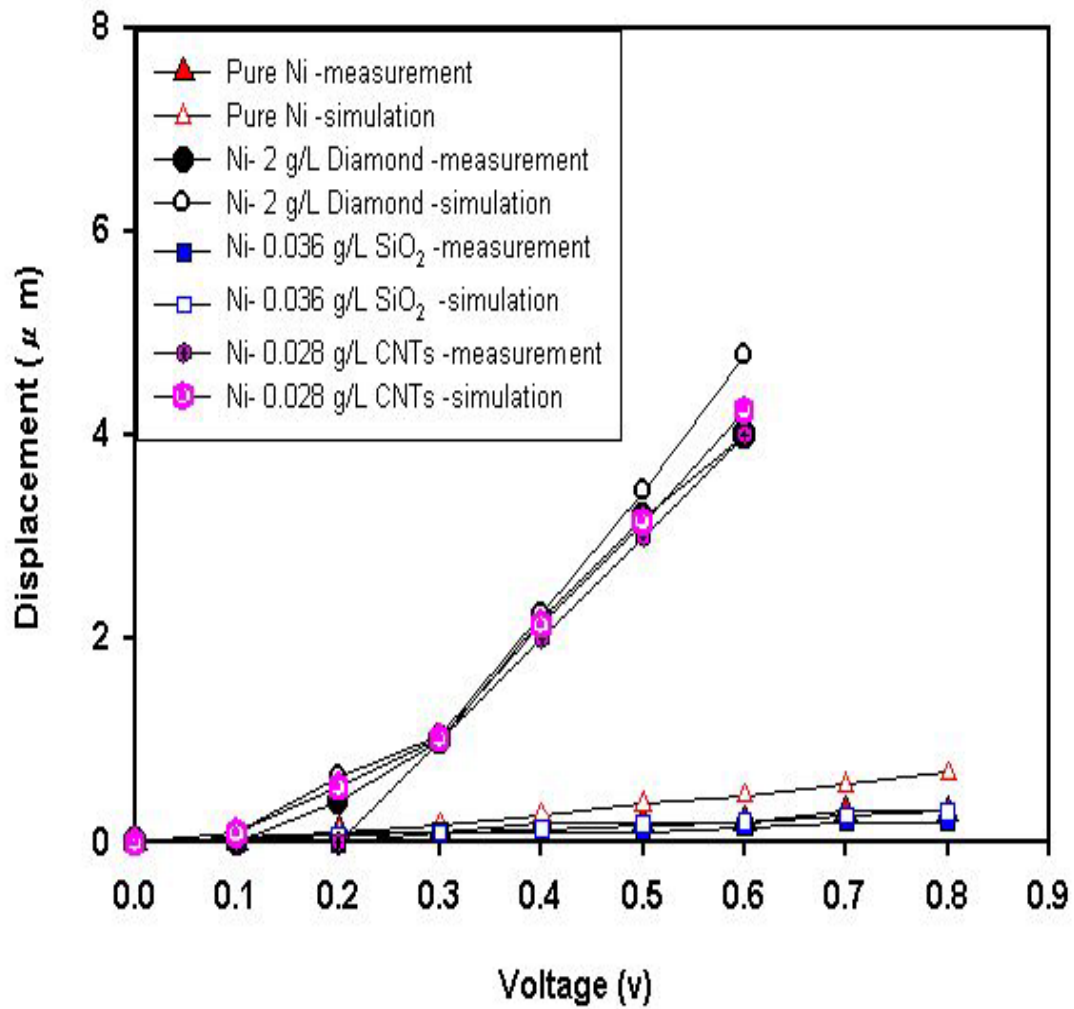


圖 6.9 比較實驗值與模擬值之電熱式微致動器在不同應用電壓與位移量之關係

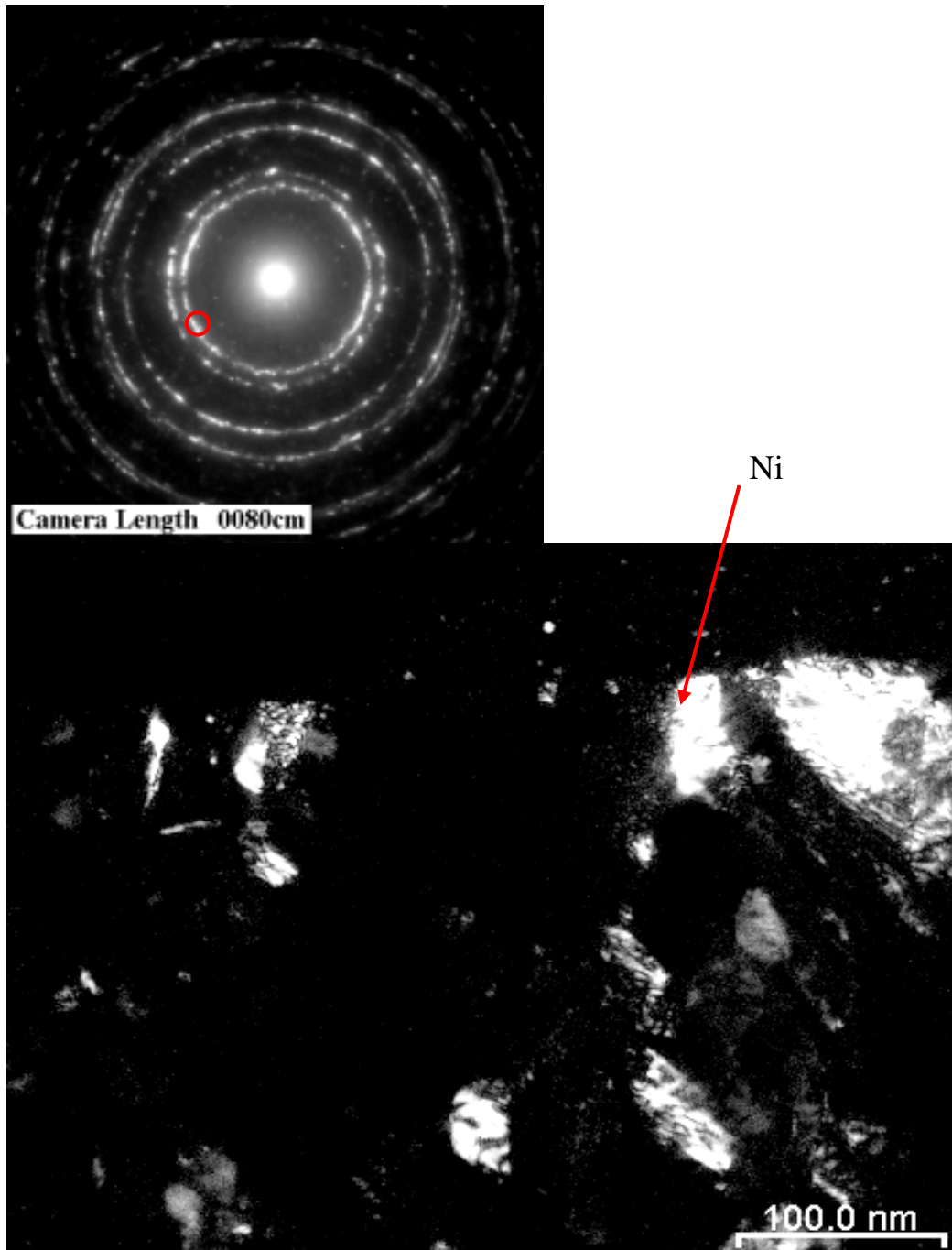


圖 6.10 純鎳之電熱式微致動器之 TEM

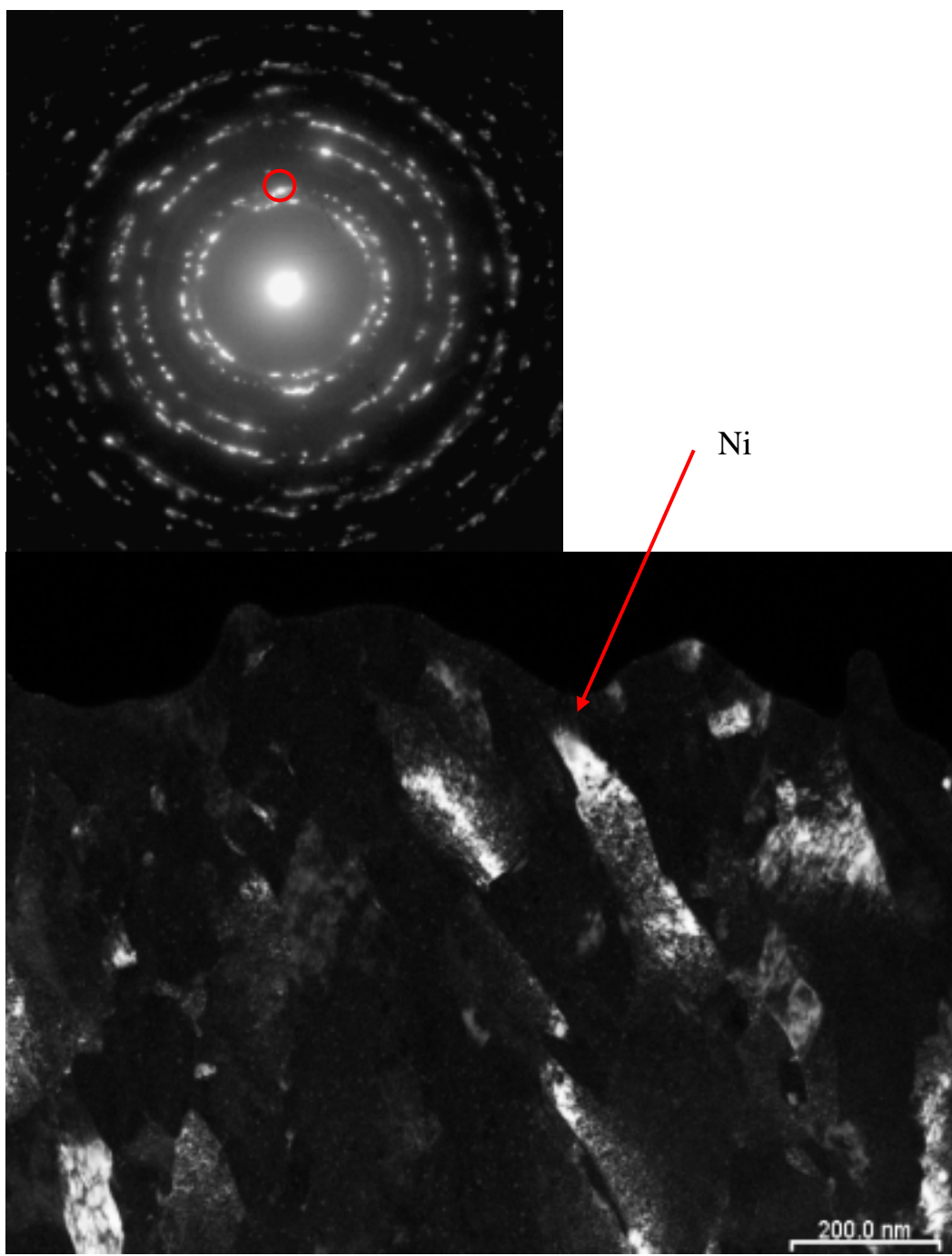


圖 6.11 鎳基鑽石奈米複合材料（平均粒徑 500nm）之 TEM

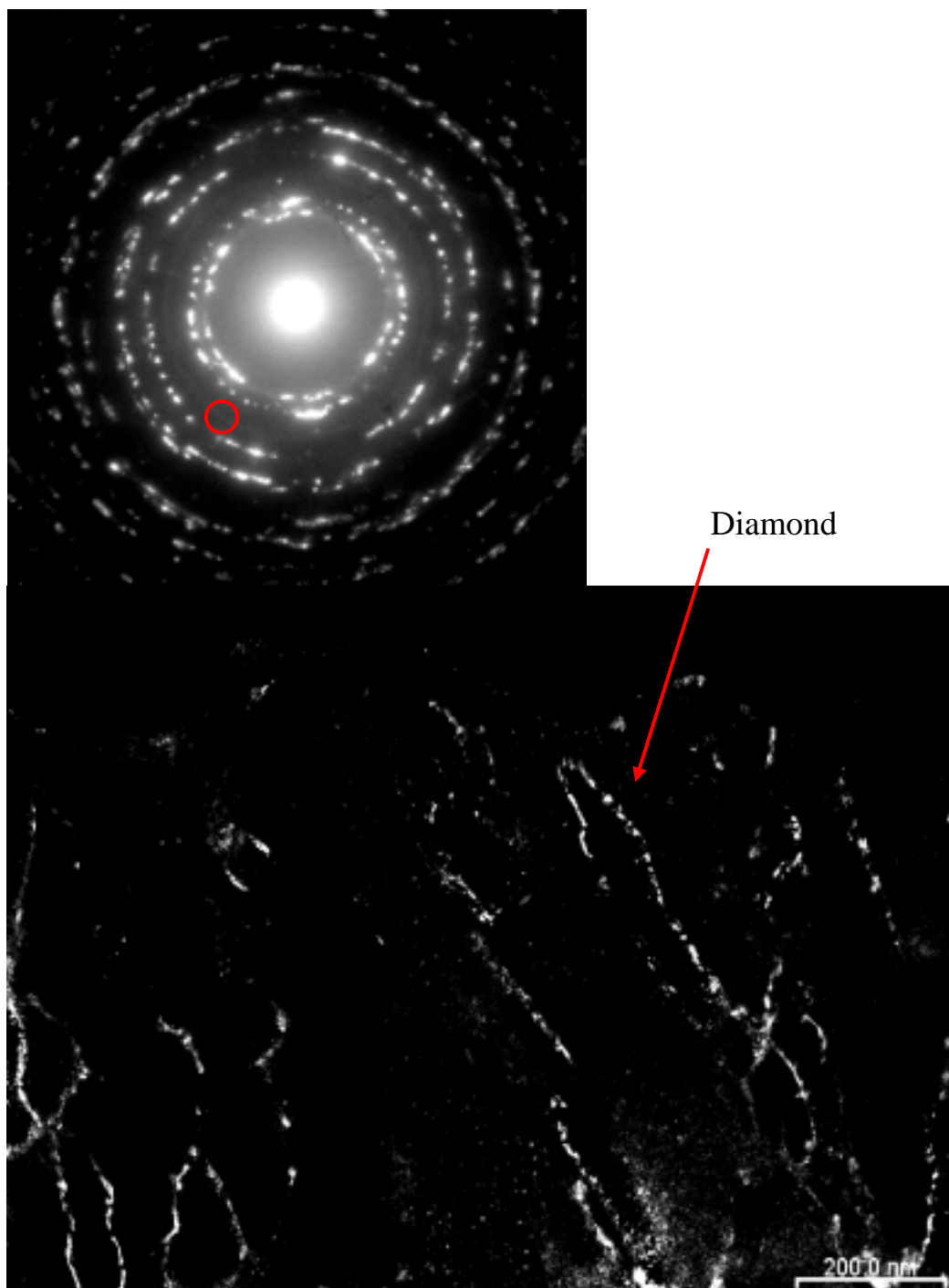


圖 6.12 鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 500nm) 之 TEM , 其鑽石
粒子鑲在晶界

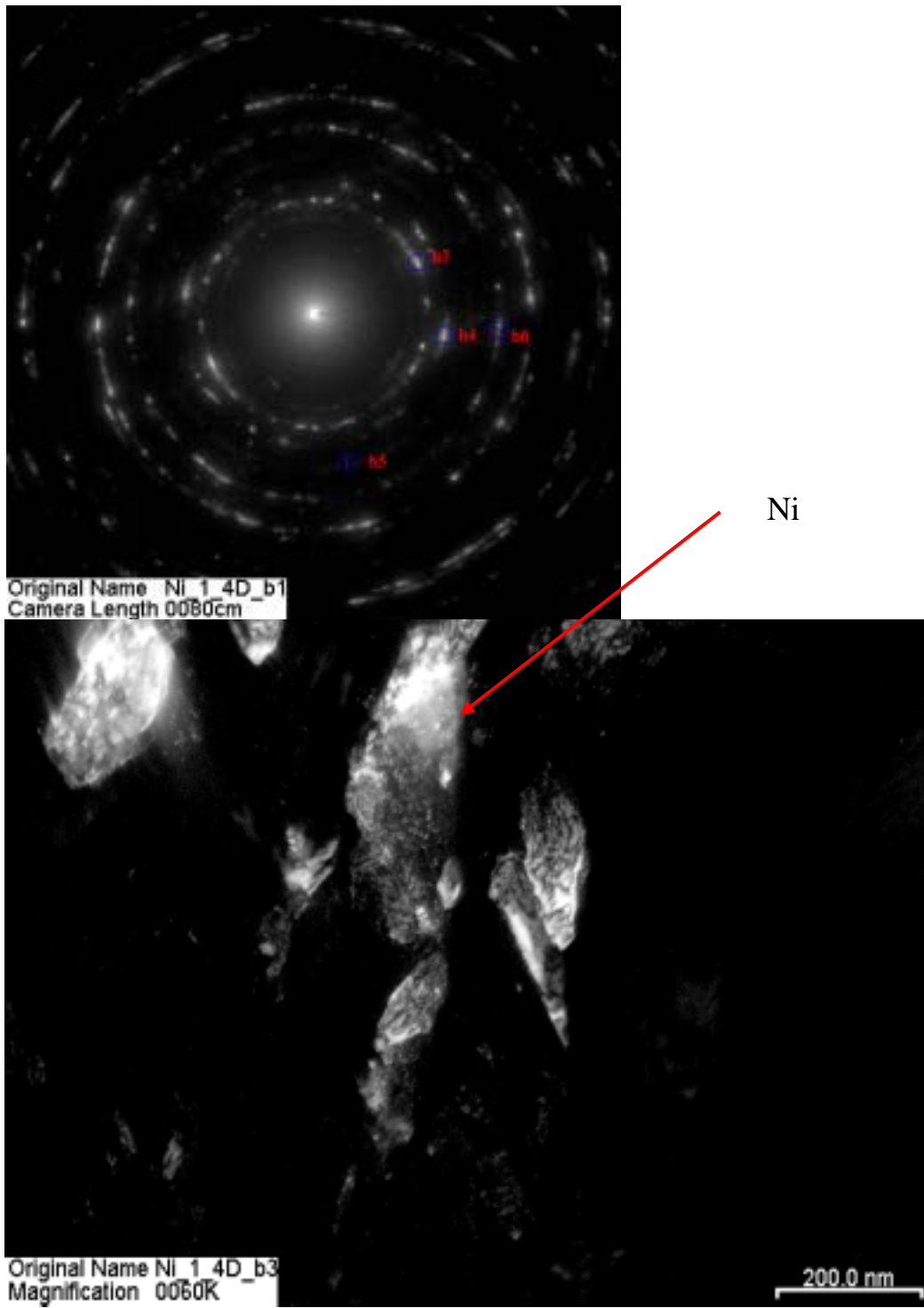


圖 6.13 鎳基鑽石奈米複合材料（平均粒徑 125nm）之 TEM

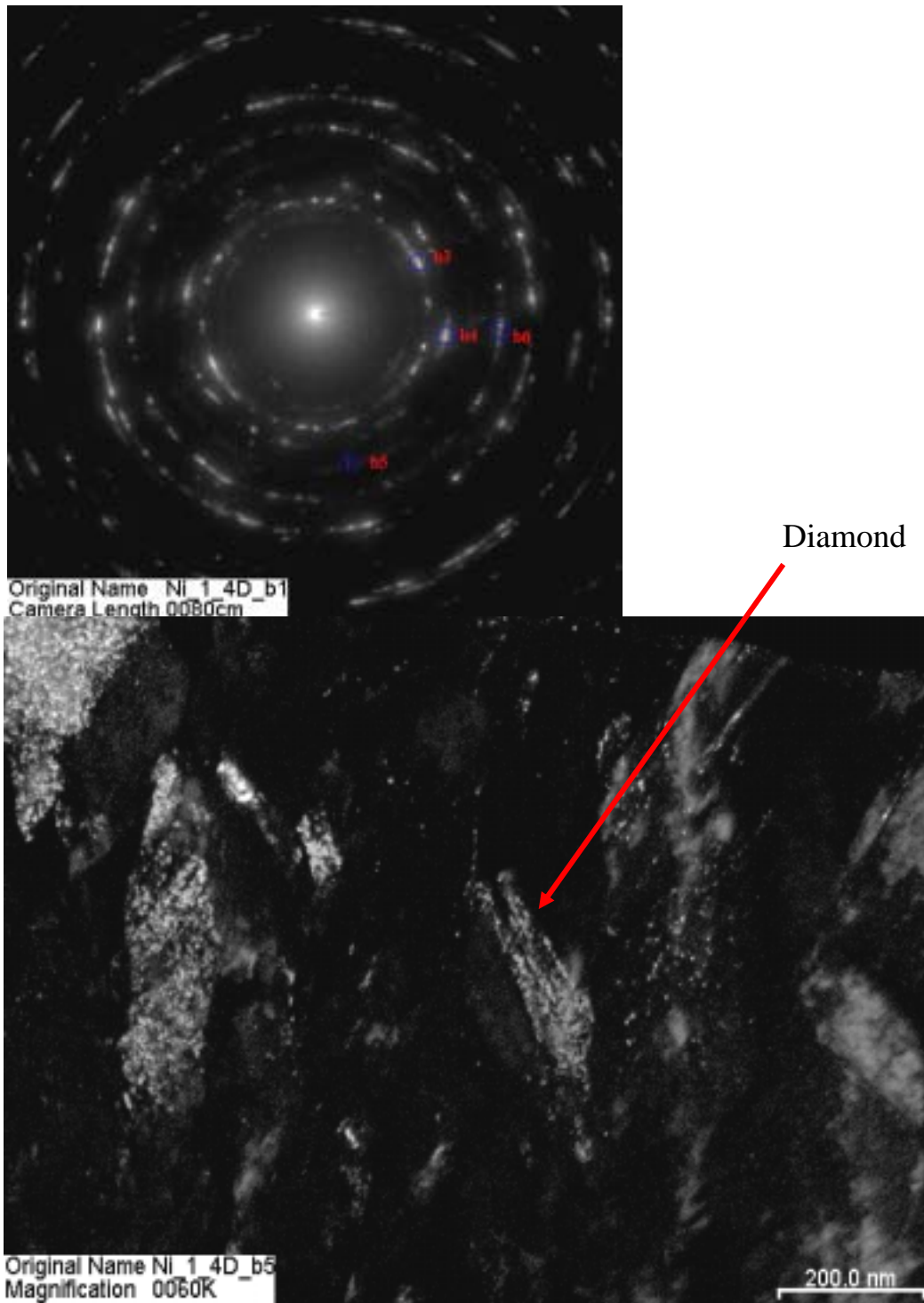


圖 6.14 鎳基鑽石奈米複合材料 (平均粒徑 125nm) 之 TEM , 其鑽石
粒子鑲在晶界與鎳晶粒

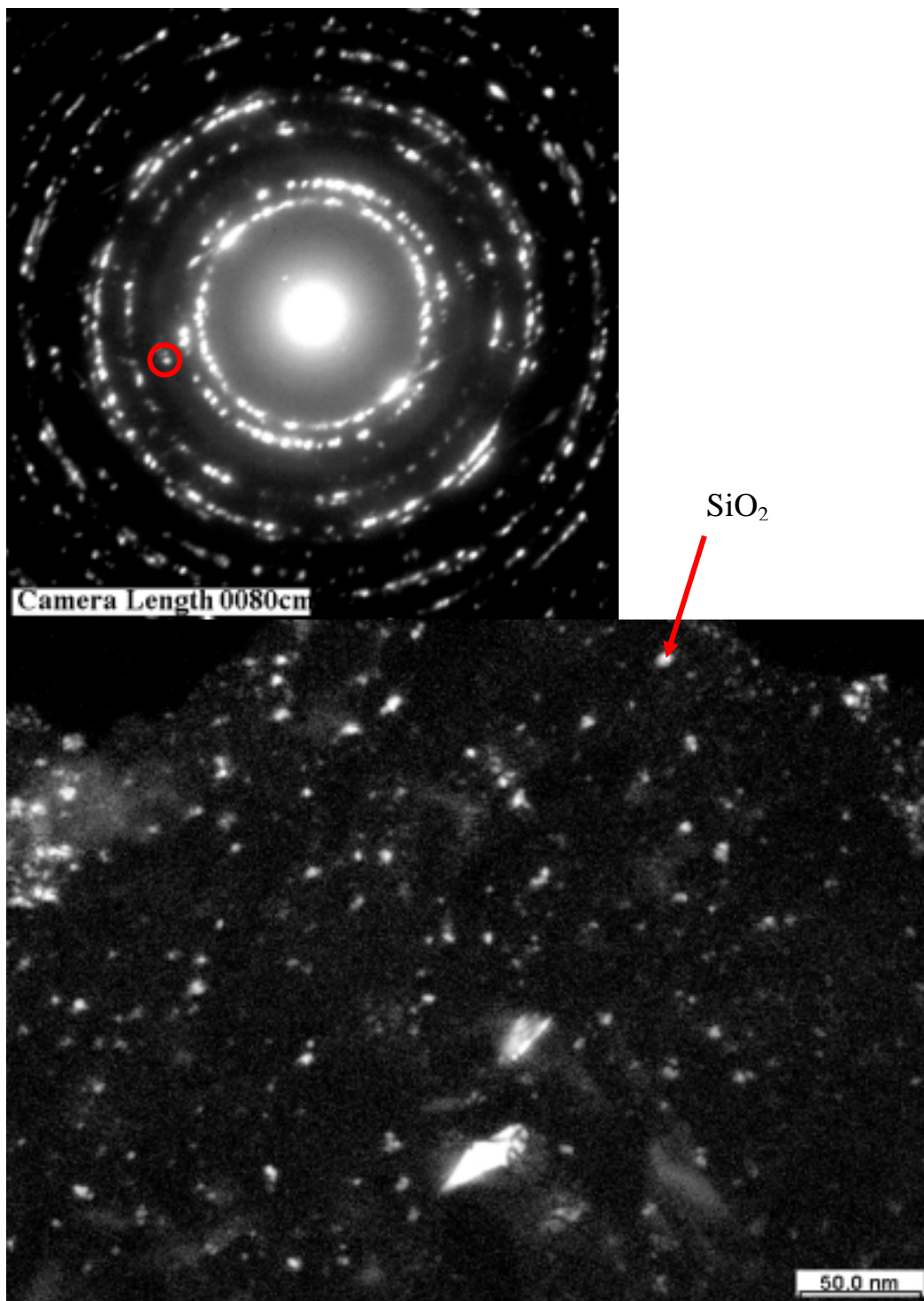


圖 6.15 鎳基二氧化矽奈米複合材料之 TEM，其二氧化矽鑲在鎳晶粒

第七章 結論

7.1 結論

我們已經成功的將鑽石、奈米碳管與二氧化矽奈米粒子均勻分散於電鍍液中，其中奈米碳管利用特殊的酸氧化方法使其膠狀溶液能分散均勻，且藉由低溫無應力 (stress-free) 直流電鍍沈積技術將鑽石、奈米碳管與二氧化矽併入鎳基材中，更進一步以鎳基奈米複合材料製作懸臂樑與電熱式微致動器，探討其機械性質與微致動器之性能。實驗結果，可歸納出下列的結論：

- 1.由量測鎳基鑽石奈米複合材料 (鑽石粒子平均粒徑 500nm) 之共振頻率，隨著添加鑽石粒子與奈米碳管濃度增加，則鎳基奈米複合材料之楊氏係數對密度的比值愈高，且鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料之楊氏係數對密度的比值分別高於純鎳 1.3 倍與 1.47 倍。
- 2.奈米壓痕量測結果發現，隨著添加鑽石粒子與奈米碳管濃度增加，則鎳基奈米複合材料之楊氏係數與硬度值愈高，但鍍液中添加二氧化矽時，則楊氏係數與硬度值隨著二氧化矽濃度增加而下降。
- 3.熱膨脹係數方面，隨著添加鑽石粒子與奈米碳管濃度增加，則鎳基奈米複合材料之熱膨脹係數愈高，且鎳基鑽石奈米複合材料 (鑽石

粒子平均粒徑 500nm) 與鎳基奈米碳管複合材料之熱膨脹係數分別高於純鎳 2 倍與 1.5 倍，但鍍液中添加二氧化矽時，則熱膨脹係數值隨著二氧化矽濃度增加而下降。

4. 電性方面，鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料之電阻率都顯示比摻雜的複晶矽($\sim 10 \times 10^{-6} \text{ m}$)還要有好的導電性，鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料之電阻率分別為 $128.57 \times 10^{-9} \text{ cm}$ 與 $156.78 \times 10^{-9} \text{ -cm}$ 。
5. 電熱式微致動器性能量測方面，在相同輸出位移量時，鎳基鑽石奈米複合材料與鎳基奈米碳管複合材料之微致動器所需之輸入功率比純鎳所製作之微致動器分別減少了 73% 與 95%。
6. 電熱式微制動器在正常可逆的變形範圍下操作，鎳基鑽石奈米複合材料所製作之微制動器的可逆輸出位移量為 $3 \mu\text{m}$ 以內，而鎳基奈米碳管複合材料所製作之微制動器的可逆輸出位移量為 $7 \mu\text{m}$ 以內，但純鎳微制動器在輸出位移量超過 $1.8 \mu\text{m}$ 後，即不可逆變形無法回到原點。

7.2 未來展望

本研究發現鎳基奈米複合材料具有相當優越的機械性質，如楊氏係數、硬度值、熱膨脹係數與共振頻率，可更廣泛應用於 MEMS

元件，如熱伸長式致動器、微共振器、微開關器等。然而，對於鎳基奈米複合電鍍，可進行不同之電鍍參數探討，如攪拌方式、電流密度、pH 值與操作溫度，以釐清各參數對複合鍍層之影響，並作為改善複合鍍層製程的基礎。

此外，金屬基奈米複合材料所添加的第二相增強材料，可以選擇具有導磁性之奈米粒子，如鐵、鈷與鎳，利用非磁性材料（如銅）與磁性材料（如鎳）交替成長而形成的多層膜，它具有巨磁阻的現象，未來可應用於硬碟讀寫磁頭、記憶晶片。



參考文獻

- [1] C. P. Hsu, W. C. Tai, and W. Hsu, "Design and Analysis of an Electro-thermally Driven Long-Stretch Micro Drive with Cascaded Structure", *2002 ASME International Mechanical Engineering Congress & Exposition, New Orleans, Louisiana*, pp., 17-22, 2002.
- [2] P. M. Zavracky, S. Majumder, and N. E. McGruer, "Micromechanical Switches Fabricated Using Nickel Surface Micromachining", *Journal of Micro -electromechanical Systems*, Vol. 6, pp. 3-9, March 1997.
- [3] A.F. Zimmermann, G. Palumbo, K.T. Aust and U. Erb, "Mechanical Properties of Nickel Silicon Carbide Nanocomposites", *Materials Science and Engineering*, vol. A328, pp.137-146, 2002.
- [4] M. Okumiya, Y. Tsunekawa, T. Saida and R. Ichino, "Creation of High Strength Bonded Abrasive Wheel with Ultrasonic Aided Composite Plating", *Surface and Coatings Technology*, vol. 169-170, pp.112-115, 2003.
- [5] Y. H. Choa, J. K. Yang, B. H. Kim, Y. K. Jeong, J. S. Lee, T. Nakayama, T. Sekino and K. Niihara, "Preparation and Characterization of Metal/Ceramic Nanoporous Nanocomposite Powders", *Journal of Magnetism and Magnetic Material*, vol. 266, pp. 12-19, 2003.
- [6] C. Xia, X. Guo, F. Li, D. Peng and G. Meng, "Preparation of Asymmetric Ni/Ceramic Composite Membrane by Electroless Plating", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 179, pp.229-235, 2001.
- [7] T. Kasagi, "Particle Size Effect on the Complex Permeability for

Permalloy Composite Materials”, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 35, pp. 3424-3426, 1999.

[8] L. Carroll, M. Sternitzke and B. Derby, “Silicon Carbide Particle Size Effects in Alumina-based nanocomposites”, *Acta mater.*, vol.44, pp. 4543-4552, 1996.

[9] L. N. Tsai, G. R. Shen, Y. T. Cheng, and Wensyang Hsu, “Power and Reliability Improvement of an Electro-Thermal Microactuator Using Ni-Diamond Nanocomposite”, *IEEE ECTC, Las Vegas*, 2004.

[10] Robert M. Jones, *Mechanics of Composite Materials*, U.S.A., 1975.

[11] T. J. Reinhart and L. L. Clement, in *Engineered Materials Handbook*, ASM, Metals Park, OH, vol. 1, pp. 27, 1987.

[12] T. W. Clyne and P. J. Wither, in *An Introduction to Metal Matrix Composites*, E. A. Davis and I. M. Ward, eds., Cambridge University Press. N.Y, 1993.

[13] X. Changgeng, D. Zonggeng and Z. Lijun, “The Properties of Electrodeposited Ni-P-SiC Composite Coatings”, *Plating and Surface Finishing*, pp.54-57, 1988.

[14] J. Naser, W. Riehemann, and H. Ferkel, “Dispersion Hardening of Metal by Nanoscaled Ceramic Powders”, *Materials Science and Engineerin*, vol. A234-236, pp. 467-469, 1997.

[15] M. Verelst, J.P. Bonino, M. Brieu and A. Rousset, “Thermomechanical Properties of Ni-Al₂O₃ Metal Matrix Composites Produced by Electroforming”. *Material Science and Engineering A*, vol. 191, pp. 165-169, 1991.

[16] A. K. Sikder, D. S. Misra, D. Singhal, and S. Chakravorty, “Surface

Engineering of Metal-Diamond Composite Coatings on Steel Substrates Using Chemical Vapor Deposition and Electroplating Routes”, *Surface and Coatings Technology*, vol. 114, pp. 230-234, 1999.

[17] E.C. Lee and J.W. Choi, A Study on the Mechanism of Formation of Electrodeposited Ni-Diamond Coating”, *Surface and coating Technology*, vol. 148, pp. 234-240, 2001.

[18] L. Orlovskaja, N. Periene, M. Kurtinaitiene and S. Surviliene, “Ni-SiC Composite Plated Under a Modulated Current”, *Surface and coating Technology*, vol. 111, pp. 234-239, 1999.

[19] L. Benea, P. L. Bonora, A. Borello and S. Martelli, “Wear Corrosion Properties of Nano-structure SiC-Nickel Composite Coatings Obtained by Electroplating”, *Wear*, vol. 249, pp. 995-1003, 2002.

[20] K. H. Hou, M.D. Ger, L.M. Wang and S.T Ke, “The Wear Behaviour of Electro-Codeposited Ni-SiC Composites”. *Wear*, vol. 253, pp. 994-1003, 2002.

[21] S. Arai, M. Endo, and N. Kaneko “Ni-Deposited Multi-Walled Carbon Nanotubes by Electrodeposition”, *Carbon*, vol. 42, pp. 641-644, 2004.

[22] C. S. Lin and K. C. Huang “Codeposition and Microstructure of Nickel-SiC Composite Coating Electrodeposited from Sulphamate Bath”, *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34: pp. 1013-1019, 2004.

[23] K. S. Teh, Y. T. Cheng, and Liwei Lin, “Nickel Nano-Composite Film for MEMS Applications”, The 12th International Conference on *Solid State Sensors, Actuators and Microsystems*, Boston, pp. 1534-1537, 2003.

[24] W. H. William, in: *The Properties of Electrodeposited Metals and*

Alloys, 2nd (American Electroplaters and Surface Finishing Society, Florida), pp. 253-325, 1986.

[25] G. Maurin, A. Lavanant, “Electrodeposition of Nickel/Silicon Carbide Composite Coatings on Rotating Disc Electrode”, *J. of Applied Electrochemistry*, vol. 25, pp. 1113-1121, 1995.

[26] F. K. Sautter, “Electrodeposition of Dispersion-Hardened Nickel-Al₂O₃ Alloys” *J. of The Electrochemical Society*, vol.110, pp. 557-560, 1963.

[27] M. Verelst, J. P. Bonino and A. Rousset, “Electroforming of Metal Matrix Composite: Dispersoid Grain Size Dependence of Thermostructural and Mechanical Properties”, *Materials Science and Engineering*, vol. A135, pp. 51-57, 1991.

[28] A. M. El-Sherrick and Erb, “Adhesion & Corrosion Performance of Nanocrystalline Ni Coatings”, *Plating and Surface Finishing*, pp. 85-89, 1995.

[29] V. B. Singh and R.S. Sarabi, “Hardness and Structure of Electrodeposited Nickel From a Nickel Sulfamate-Formamide Bath”, *Plating and Surface Finishing*, pp. 54-57, 1996.

[30] S. K. Verma and H. Wilman, “The Structure and Crystal Growth of Nickel Electrodeposit From a Sulphamate Bath on Polished Polycrystalline copper, in Relation to Thickness, Rate of Deposition, Temperature and Stirring”, *J. Phys. D: Appl. Phy.*, vol. 4, pp. 2051-2065, 1971.

[31] S. Nakahara and E. C. Felder, “Defect Structure in Nickel Electrodeposits”, *J. Electrochem. Soc. : Electrochemical Science and*

Technology, vol. 129, pp. 45-49, 1982.

[32] 蘇癸陽編譯，實用電鍍理論與實際，復文書局。

[33] F. A. Lowenheim, *Electroplating*, 1st Ed., McGraw-Hill, 1978.

[34] 薑曉霞、沈傳，化學鍍理論及實踐，國防工業出版社，北京。

[35] G. Maurin and A. Lavanant, “Electrodeposition of Nickel/Silicon Carbide Composite Coating on a Rotation Disc Electrode”, *J. Apply Electrochem.*, vol. 25, pp. 1113-1121, 1995.

[36] N. Guglielmi, “Kinetics of the Deposition of Inert Particles From Electrolytic Baths”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, pp. 1009-1012, 1972.

[37] P. Sarkar and P. S. Nicholson, “Electrophoretic Deposition(EPD): Mechanisms, Kinetics, and Application to Ceramics”, *J. American Ceramic Soc.*, vol. 79, pp. 1987-2000, 1996.

[38] 汪建民，材料分析，中國材料科學學會，新竹。

[39] 陳燦林、陳譽文、戴鴻名，“奈米工具：掃描探針顯微設備”，機械工業雜誌，255期，民國九十三年六月。

[40] <http://www.nchu.edu.tw/~rict/ea/92-principle.html>

[41] 蔡欣昌，“利用微機械結構萃取薄膜材料機械性質”，國立清華大學，博士論文，民國九十二年六月。

[42] L. Riester, P.J. Blau, E. Lara-Curzio and K. Breder, “Nanoindentation with a Knoop Indenter” *Thin Solid Films*, vol. 377-378, pp.635-639, 2000.

[43] <http://www.nanoindentation.cornell.edu>

[44] C. Fischer-, C. Anthony, *Nanoidentation*, Springer-Verlag New

York Inc., New York, 2002.

[45] S. Timoshenko, D. H. Young, and W. Weaver, Jr., *Vibration Problems in Engineering*, 4th Ed. New York: John Wiley and Sons, 1974.

[46] J. K. Luo, A. J. Flewitt, S. M. Spearing, N. A. Fleck, and W. I. Milne, "Young's Modulus of Electroplated Ni Thin Film for MEMS Applications", *Materials Lett.*, Vol. 58, pp. 2306-2309, 2004.

[47] X. Li and B. Bhushan, "A Review of Nanoindentation Continuous Stiffness Measurement Technique and Its Applications", *Materials Characterization*, vol. 48, pp. 11-36, 2002.

[48] D. G. Han, and G. M. Ckoi, "Computer Simulation of the Electrical Conductivity of Composites: the Effect of Geometrical Arrangement", *Solid State Ionics*, vol. 106, pp. 71-87, 1998.

[49] W. Zhao, C. Song, and P. E. Phrsson, "Water-Soluble and Optically pH-Sensitive Single-Walled Carbon Nanotubes from Surface Modification", *J. American Chemical Soc.*, vol. 106, pp. 71-87, 1996.

[50] A. G. Rinzler, J. Liu, H. Dai, P. Nikolaev, C. B. Huffman, F. J. Rodriguez-Macias, P. J. Boul, A. H. Lu, D. Heymann, D. T. Colber, R. S. Lee, J. E. Fischer, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. E. Smalley, "Large-Scale Purification of Single-Wall Carbon Nanotubes: Process, Product, and Characterization", *Appl. Phys.* vol. 67, pp. 29-37, 1998.

[51] C. S. Pan, and W. S. Hsu, "An Electro-Thermally and Laterally Driven Polysilicon Microactuator", *J. Micromech. And Microeng.* vol. 7, pp. 7-13, 1997.

[52] W. D. Callister and Jr., *Materials Science and Engineering*, 3rd Ed., John Wiley and Sons Inc., pp.516-521, 1994.

[53] George E. Dieter, *Mechanical Metallurgy*, 3rd Ed., McGraw-Hill

Book Company, New York, pp.184-240, 1978.

[54] J. P. Holman, *Heat Transfer*, 6th Ed., New York: McGraw-Hill, 1989.

[55] C. S. Pan and Wen Syang Hsu, “A Microstructure for in situ Determination of Residual Strain”, *IEEE/ASME J. Microelectromechanical Systems*, vol. 8, pp. 200-207, 1999.

[56] K. LU, and M. L. Sui, “Thermal Expansion Behaviors in Nanocrystalline Materials with a Wide Grain Size Range”, *Acta. Metall. Mater.*, vol. 43, pp. 3325-3332, 1995.

[57] U. Erb, “Electrodeposited vs. Consolidated Nanocrystals: Differences and Similarities”, *Nanostructured Materials*, vol. 6, pp. 533-538, 1995.

[58] H. Zhang, and B. S. Mitchell, “Thermal Expansion Behavior and Microstructure in Bulk Nanocrystalline Selenium by Thermomechanical Analysis”, *A270*, pp. 237-243, 1999.

發表著作

國外期刊論文

1. G. S. Shen, Y. T. Cheng, and L. N. Tsai, “Synthesis and Characterization of Ni-P-CNTs Nanocomposite Film for MEMS Applications”, *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol.4, pp.539-547, 2004.
2. L. N. Tsai, Y. T. Cheng, W. S. Hsu, and W. L. Fang, “Ni-Carbon Nanotubes Nanocomposite for Robust Microelectromechanical Systems Fabrication”, *J. Vac. Sci. Technol. B*, vol.24, pp.205-210, 2006.
3. L. N. Tsai, G. S. Shen, Y. T. Cheng, and W. S. Hsu, “Performance Improvement of an Electrothermal Microactuator Fabricated Using Ni-Diamond Nanocomposite”, *J. Microelectromechanical Systems*, vol. 15, pp. 149-158, 2006.

國外會議論文

1. L. N. Tsai, G. S. Shen, Y. T. Cheng, and W. S. Hsu, “Power and Reliability Improvement of an Electro-thermal Microactuator Using Ni-Diamond Nanocomposite”, *IEEE Electronic Component and*

Technology, Las Vegas, USA, pp. 472-476, 2004.

2. G. S. Shen, L. N. Tsai, Y. T. Cheng, T. Y. Chao, T. K. Lin, and W. S. Hsu, “Ni-P-CNTs Nanocomposite Film for MEMS Applications”, *IEEE Nanotechnology*, Munich, pp.192-194, 2004.

3. L. N. Tsai, Y. T. Cheng, and W. S. Hsu, “Nanocomposite Effects on the of Thermal Expansion Modification for High Performance Electro-Thermal Microactuator”, *IEEE MEMS, Milam, USA* , pp. 467-470, 2005.

