

第四章

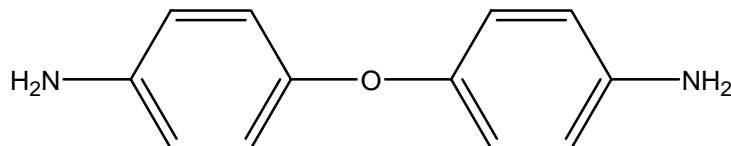
實驗方法

4-1、實驗儀器

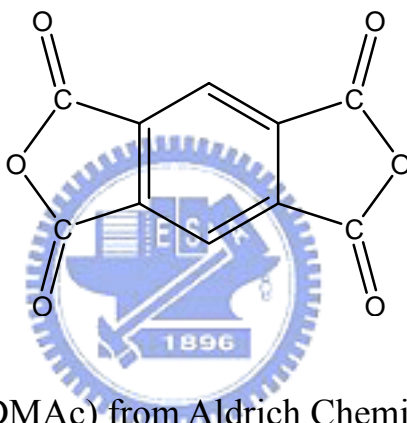
- 1、程式控制高溫烘箱: DV605，可達 450 ，Channel 公司。
- 2、平移式自動塗佈機(Applicator):環洋精機製造，自行設計。
- 3、塗膜厚度控制用刮刀。
- 4、聚亞醯胺合成裝置: 機械攪拌器、三頸瓶。
- 5、真空防潮乾燥器。
- 6、恆溫水槽。
- 7、全反射傅式轉換紅外線光譜分析儀(ATR-FTIR) Perkin Elmer LEE-59。
- 8、熱重分析儀(Thermal Gravimetric Analyzer, TGA): DuPont 2950。
- 9、熱差分析儀(Thermogravimetry and Differential scanning calorimetry, DSC):
DuPont。
- 10、表面接觸角分析儀。
- 11、四點探針(NAPSON NAP-RT-80/RG-80)。
- 12、場發射式掃描式電子顯微鏡(JEOL FE-SEM)。
- 13、原子力電子顯微鏡(SEIKO SPI3800N)。
- 14、穿透式電子顯微鏡(HITACHI H600)。
- 15、電鍍用設備；恆溫槽，電源供應器。
- 16、超音波震盪機(詠欣)。
- 17、百格刀(ERICHSEN 295/V)。
- 18、超薄切片機(Leica ultrathin microtome)。
- 19、UV 曝光機。
- 20、CuCl₂ 蝕刻設備。

4-2、實驗藥品及器材

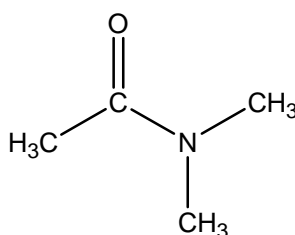
1、4, 4'-diaminodiphenylether (ODA, 98%) from Aldrich Chemical Co.: 使用前必須在真空 110 下乾燥 3 個小時 (MW=200.24, m.p.=218°C)。



2、Pyromellitic dianhydride (PMDA) from TCI: 使用前須經由高純度的 acetic anhydride 的再沉澱純化處理並且在真空 120 下乾燥至少 14 小時 (MW=218.12, m.p.=227°C)。



3、Dimethylacetamide (DMAc) from Aldrich Chemical Co.: 使用前經 molecular sieves 除水處理 (MW=87.12, b.p.=357.43K)。



4、Potassium hydroxide (KOH) from TCI: 使用 KOH 配成的 1M 的 KOH 水溶液 (MW=56.11)。

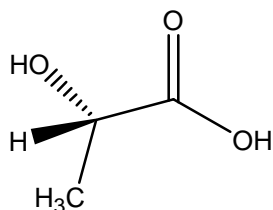
5、NiSO₄ · 6H₂O from TCI: 使用 NiSO₄ · 6H₂O 配成 1M 的 NiSO₄ 水溶液 (MW=154.76)。

6、Sodium borohydride (NaBH₄) from TCI

7、Dimethylamine borane (DMAB): $((\text{CH}_3)_2\text{NH} \cdot \text{BH}_3)$ from TCI

8、Sodium citrate $(\text{HO}(\text{COONa})(\text{CH}_2\text{COOH})_2)$ from TCI

9、Lactic acid from Fluka.



10、去離子水

11、高純度氮氣(新大氣體)

12、丙酮(景明化工；工業級)

13、乙醇(景明化工；工業級)

14、玻璃載板(東光玻璃)

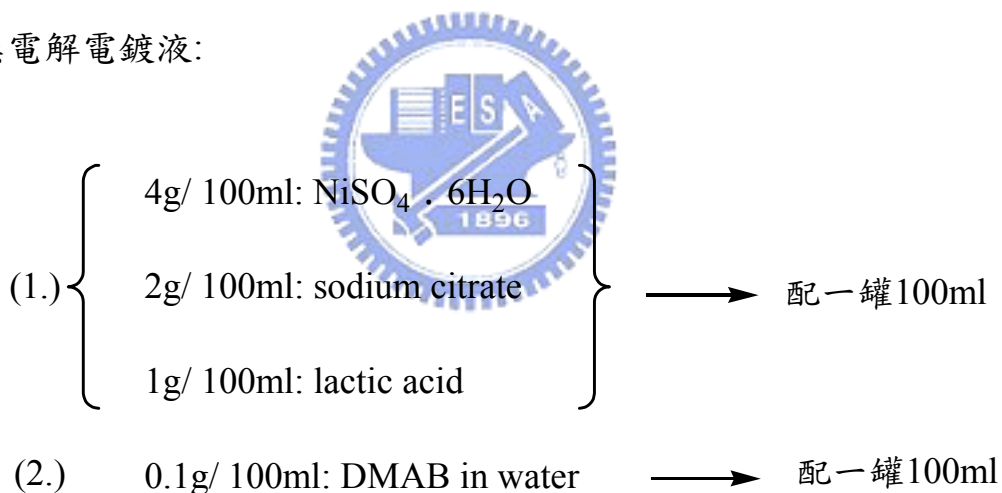
15、乾式光阻(正型)



4-3、實驗步驟

4-3.1、藥品純化及事前處理

- (1) 二酸酐單體(PMDA):利用醋酸酐當溶劑去進行再結晶的純化步驟，取約 40g 的 PMDA 去溶於 200ml 的醋酸酐中，加熱到二酸酐完全溶解過後，再去沸騰回流約半各小時，之後靜置使其自然回到室溫，並且靜置一夜後，以抽氣過濾裝置得出已經再結晶過的二酸酐單體，並且將結晶的 PMDA 置於 120 真空烘箱持續真空加熱處理 24 小時即可使用。
- (2) 二胺單體(ODA): 將其置於 100 真空烘箱除水 24 小時即可使用。
- (3) 溶劑(DMAc): 利用顆粒狀的 4A 分子篩除水 24 小時即可使用。
- (4) 無電解電鍍液:



(1.)+(2.): the stock solution:(配完可以保存一個星期)

$V/V = 4/1 = (1.)/(2.)$

配完為PH=3.6用KOH水溶液去中和到PH=7

4-3.2、聚亞醯胺之合成及成膜

- (1) 在室溫下，將事先除水過的攪拌棒及 500ml 反應瓶架設好，並且通入高純氮 10 分鐘，以確保實驗合成氣氛的乾燥。
- (2) 將純化過的二胺單體(ODA)17.94g 加入反應瓶中，再加入溶劑(DMAc)212.5g 攪拌至 ODA 完全溶解。
- (3) 將二酸酐(PMDA)19.55g 分成五批依次加入上述反應瓶之中(其中二酸酐與二胺莫耳比為 1.01:1)，加入完最後一批 PMDA 單體過後，繼續反應 2 小時即可得固含量為 15wt%的聚醯胺酸。
- (4) 把聚合完成的聚醯胺酸經由脫泡機脫泡過後，即可經由刮刀法把固含量為 15wt%的聚醯胺酸刮在乾淨的玻璃機板上。
- (5) 再經由階段性升溫的熱處理(升溫步驟由下圖 3-3.2 所示)，一方面進行聚醯胺酸熱閉環成聚亞醯胺，另一方面去進行脫水趕溶劑的步驟，如此一來，等待試片熱處理過後回室溫，即可得一片均勻性很好的聚亞醯胺膜。

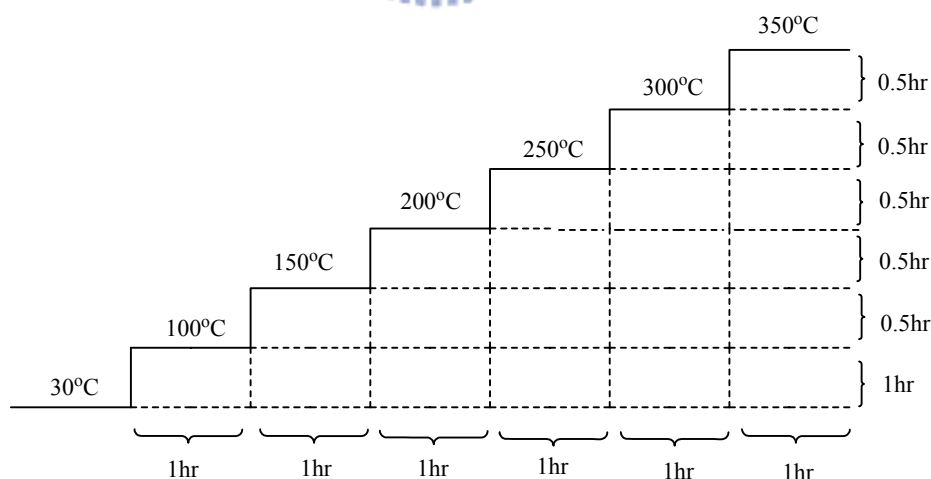


圖 4-3.2、聚亞醯胺膜階段性升溫的熱處理步驟

4-3.3、聚亞醯胺膜表面金屬化

試片置備流程如下頁的圖 4-3.3 所示:

- (1) 把所製作出來的聚亞醯胺膜(圖 4-3.3(a))浸在 KOH(1M; 50)水溶液中數分鐘，再取出用大量去離子水沖洗，去沖掉沒反應在被鹼開環的聚亞醯胺上的其他離子。
- (2) 將第一步驟鹼處理過的試片(圖 4-3.3(b))，浸入 NiSO₄ 水溶液(50mM; 50)中數分鐘，去進行 Ni²⁺ 離子交換，並取出用大量去離子水沖洗，再用氮氣把試片吹乾。
- (3) 將第二步驟處理過的試片(圖 4-3.3(c))，浸入 NaBH₄ 水溶液(0.2g/ 100ml D.I. water)中，去進行氧化還原反應，還原出鎳金屬奈米顆粒於聚亞醯胺上，最後用大量去離子水沖洗試片。
- (4) 將第三步驟處理過的試片(圖 4-3.3(d))，浸入無電解電鍍液中數分鐘，再取出用大量去離子水沖洗試片，即可得用化學方法表面金屬化的聚亞醯胺膜。

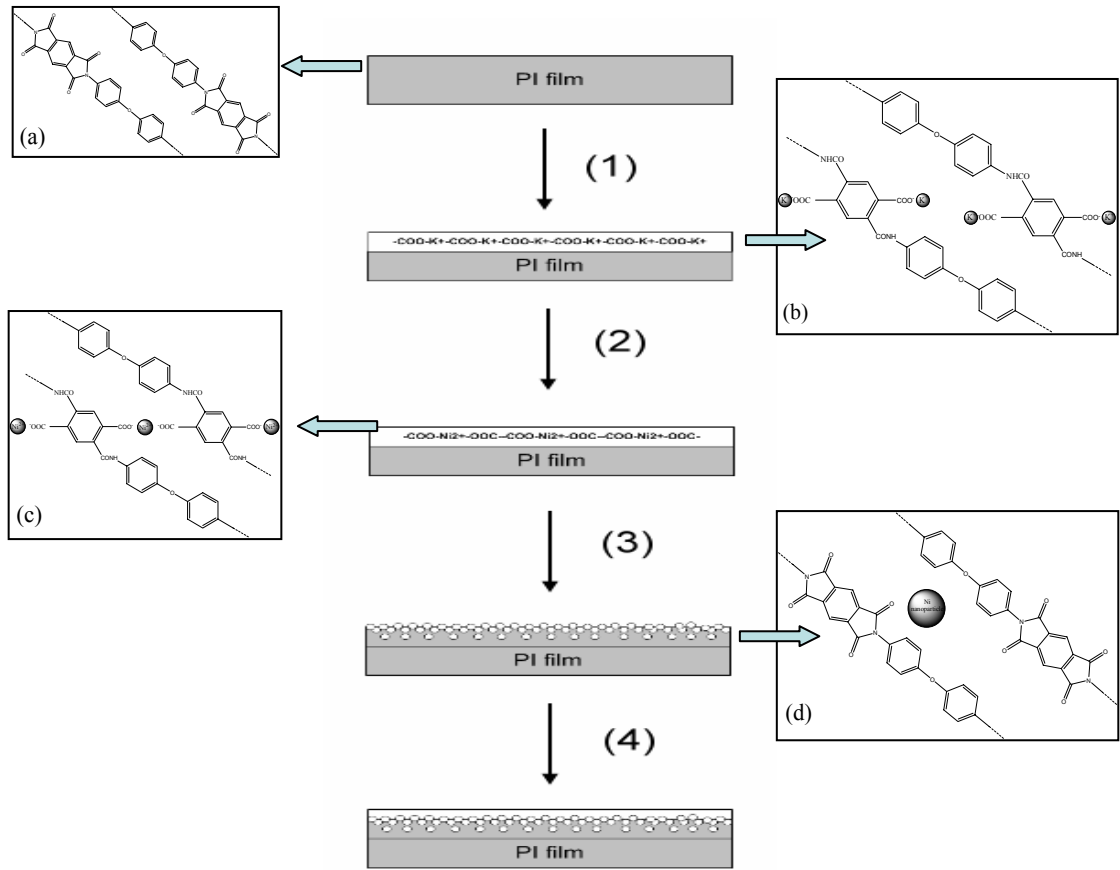


圖 4-3.3、試片製備流程圖

4-4、材料性質測試

4-4.1、全反射傅氏轉換紅外線光譜(ATR-FTIR)分析

由於本實驗是將 PI 膜去進行一些表面處理，例如：(1)強鹼的表面處理，(2)鎳金屬離子的表面離子交換，(3)硼氫化鈉去還原出來鎳金屬及(4)DMAB 無電解電鍍出鎳薄層。因此利用全反射傅氏轉換紅外線光譜(ATR-FTIR)的分析，分析試片在 $1200\sim 2000\text{cm}^{-1}$ 範圍內的 PI 的特性振動吸收頻率，可以了解 PI 膜表面官能基的化學變化，並且可以去定量出 PI 表面的雜環經過這些不同溶液或溫度的處理後開環的程度，也可以了解各個步驟的反應最佳狀態。

4-4.2、表面接觸角及表面能分析

由於本實驗是將 PI 膜去進行一些表面處理，例如：(1)強鹼的表面處理，(2)鎳金屬離子的表面離子交換，(3)硼氫化鈉去還原出來鎳金屬及(4)DMAB 無電解電鍍出鎳薄層。因此利用表面接觸角分析儀，分析水及 di-iodomethane ($\text{C}_2\text{H}_4\text{I}_2$)對於 PI 表面處理過的接觸角變化，並且經由水的標準表面能 $46.8(\text{dyne})$ 及 di-iodomethane 的標準表面能 $6.7(\text{dyne})$ 的校正，可以求出不同表面處理條件的表面能變化。並且經由這些表面能的數值差異，可以使我們了解無機材料與有機材料的介面相容性。

4-4.3、X 光繞射分析

由於本實驗是將 PI 膜去進行一些表面處理，例如：(1)強鹼的表面處理，(2)鎳金屬離子的表面離子交換，(3)硼氫化鈉去還原出來鎳金屬及(4)DMAB 無電解電鍍出鎳薄層。因此利用 X 光繞射(X-ray diffraction)來作為鎳奈米粒子、無電解鍍鎳及熱處理後鎳金屬的晶體特性分析。本實驗是

使用清大材料的低掠角 X-光繞射儀，使用銅靶發出($\lambda=1.5406$ 埃)之光源以入射角 1° 射入試片，操作電壓為 40kV，操作電流為 150mA，分析條件為 $4^\circ/\text{min}$ ，掃描的 2θ 範圍由 40° 到 80° ，每格 0.02° 記錄一次數據。將測出的結果與 JCPDS(International Center for Diffraction Data)進行比對，以確定鎳金屬製作於 PI 表面的製程條件。

4-4.4、原子力顯微鏡(AFM)分析

由於本實驗使用硼氫化鈉去還原出來鎳奈米金屬在 PI 的表面，經由表面電阻的測試，如果在鹼處理的步驟時間不長，則此還原出的奈米鎳金屬薄層導電鍍就不會很好，所以為了進一步去了解以不同鹼處理時間對於鎳奈米金屬在 PI 表面的分佈型態、奈米晶粒的成長情形及影響，因此利用原子力顯微鏡來進行材料表面的分析。試片裁成大小約 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ ，使用 Seiko 的 SPI 3800N AFM (Tapping Mode) 進行掃描區域大小為 $4\mu\text{m}\times 4\mu\text{m}$ 的量測。



4-4.5、場發射式掃描式電子顯微鏡(FE-SEM)分析

選擇表面導電鍍不錯的試片(Ni-NPs/ PI film 及 Ni/ PI film)，裁成大小約 $5\text{mm}\times 5\text{mm}$ ，並且在沒有經過另外的鍍金程序下，直接經由碳膠把試片黏貼於 SEM 的 holder 上進行此類 Ni-NPs/ PI film 及 Ni/ PI film 材料的表面型態學的分析。操作電壓為 15 kV，工作距離為 10 mm，tilt 角度=0，倍率均調為 $\times 50000$ ，scale bar 均為 100 nm。

4-4.6、穿透式電子顯微鏡(TEM)分析

將試片包埋於 epoxy 基材裡面，而 epoxy 的製備方法為選用 2.5 克的 ERL 4206、1.5 克的 DER 736、6.5 克的 NSA 及 0.075 克的 DMAE 四種試

藥，使這四種試藥均勻混和變成金黃透明後，加入包埋的 cell 內，最後在真空下 70°C 進行 epoxy 的聚合約 2 天即可。把包埋過的試片，經由超薄切片機切出試片的截面，並且由鍍碳銅網撈起，則為觀測 TEM 的試片。

4-4.7、表面電阻值分析

本實驗主要以四點探針去進行表面電阻值的測試，選擇 V/I 模式去分析實驗完整流程的表面電阻值變化，並且採取多區域分析求取平均值，如此一來，可以進一步了解每個實驗程序的操作條件及薄膜厚度對表面導電的相對關係。

4-4.8、薄膜接著性分析

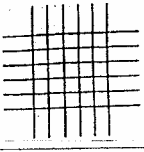
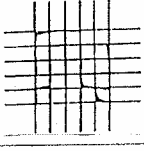
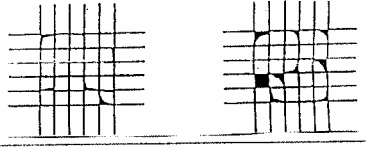
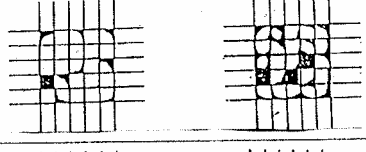
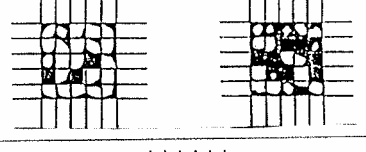
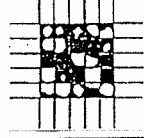
本實驗做出的鎳金屬薄層大約為 300nm，因為金屬層很薄，所以無法使用萬能拉力機去進行剝離測試(peel strength test)，所以為了進行薄膜接著性的初步測試，使用百格刀將試片切成 100 格的正方格，隨後以 3M 的 Scotch 610-1PK 的膠帶進行百格測試。下表為 ASTM D3359-95 百格測試的等級判別方式。

測試的操作步驟如下：

- 1、用刮刀，刀角尖在金屬表面交叉劃成正方格，把一平方公分的四方格分成 100 格，每一格為 1mm ×1mm。
- 2、用刷子將金屬表面及線的凹槽輕輕清除乾淨碎屑。
- 3、用標準膠帶，黏在 100 小格的表面，並且用手指壓表面，使膠帶完全密合黏住後，瞬間撕拉膠帶。
- 4、判別 100 小格的金屬表面有無脫落，可用放大鏡判別邊緣及邊角，有無脫落。

表4-4.8、ASTM測試結果等級判別

(ASTM D 3359 - 95)

等級	脫落面積百分比	表面脫落情形圖示 (*以 25 小格表面為例) 與膠帶黏貼範圍之百分比
5B	0 % 完全沒有	
4B	低於 5 %	
3B	5 ~ 15 %	
2B	15 ~ 35 %	
1B	35 ~ 65 %	
0B	大於 65 %	

4-4.9、聚亞醯胺表面 Ni 線路的製作

把製作出的表面 Ni 金屬化聚亞醯胺膜，經由乾式光阻的貼合，確定光阻與試片的密合性，不要有氣泡的產生，如果有氣泡用丙銅洗掉重新貼過，隨後選擇線寬為 2mm 的光罩去進行 UV 曝光的步驟 20 秒，接著浸在 NaOH 水溶液中 20 秒及用水沖洗，把光阻沒照到 UV 的部分洗掉，最後在 CuCl₂ 蝕刻液的沖洗下 5-6 秒及用丙酮沖洗掉光阻，即可得出聚亞醯胺表面 Ni 金屬化的線路。

4-5、實驗流程及測試圖



ATR-FTIR	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
Contact angle & Surface energy	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
XRD	<input type="radio"/>	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
UV-vis	<input type="radio"/>	×	×	<input type="radio"/>	×
TGA	<input type="radio"/>	×	×	×	<input type="radio"/>
DSC	<input type="radio"/>	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
AFM	<input type="radio"/>	×	×	<input type="radio"/>	×
SEM	×	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
TEM	×	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
4 point probe	<input type="radio"/>	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
百格測試	×	×	×	<input type="radio"/>	<input type="radio"/>
金屬線路製作	×	×	×	×	<input type="radio"/>