

## 第五章

### 結果與討論

#### 5-1、聚亞醯胺經由 KOH 處理的表面開環程度探討

圖 5-1 為聚亞醯胺(PMDA-ODA)經由不同時間 KOH 處理的 ATR-FTIR 光譜圖。在此系列聚亞醯胺(PMDA-ODA)膜中，可以明顯看出在約  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{cm}^{-1}$  及  $1380\text{cm}^{-1}$  有 imide group 的特性吸收峰產生，分別為 C=O 的 asym stretch、C=O 的 sym stretch 及 C-N-C 的 stretch 吸收峰。然而，在約  $1500\text{cm}^{-1}$  及  $1230\text{cm}^{-1}$  分別為聚亞醯胺裡面的苯環及 aromatic ester (Ar-O-Ar)的特徵吸收峰。在理論上，聚亞醯胺(PMDA-ODA)經由 KOH 的處理之後，此一系列 imide 的特徵吸收峰在  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{cm}^{-1}$ 、 $1380\text{cm}^{-1}$  及  $1230\text{cm}^{-1}$  會因處理時間增長使較弱的化學鍵結打斷而變小，但是苯環的吸收峰在約  $1500\text{cm}^{-1}$  因為化學鍵較強不會受 KOH 的影響。所以由此去進一步分析，可以觀察出 imide 特徵吸收峰在  $1720\text{cm}^{-1}$  時經過 KOH 處理後的變化程度最明顯，所以可以藉由此特性吸收峰的變化去計算出 imide 的雜環的開環程度變化。

表 5-1 為分析圖 5-1 的 imide 特徵吸收峰在  $1720\text{cm}^{-1}$  及苯環的吸收峰在  $1500\text{cm}^{-1}$  的相對變化，可以計算出聚亞醯胺經由 KOH 處理的表面開環程度。在未經 KOH 處理時，可以量出 imide 特徵吸收峰的吸收度在  $1720\text{cm}^{-1}$  為 0.9627，而苯環吸收峰的吸收度在  $1500\text{cm}^{-1}$  為 0.8876，如果把這兩個吸收值相除，可以得一個比值為 1.0846，並且定此值為 100%，表示為表面聚亞醯胺的含量為 100%。經過 KOH 處理 10 分鐘之後，量出的 imide 特徵吸收峰的吸收度在  $1720\text{cm}^{-1}$  為 0.2778，苯環吸收峰的吸收度在  $1500\text{cm}^{-1}$  為 0.5611，可以得一個比值為 0.4951，代表著算出來的表面聚亞醯胺的含

量為 45.7%，就是有 54.3%的雜環被切斷變成-COOH 與 R-NH-R' 官能基，而前者在 KOH 中會轉變成比較親水的-COO<sup>-</sup>陰離子官能基。然而在 KOH 處理 20 分鐘、30 分鐘、60 分鐘及 120 分鐘過後，如表 5-1 所示，imide 特徵吸收峰的吸收度在 1720cm<sup>-1</sup> 從 0.1298 減少成 0.0172，經過換算可以得出表面聚亞醞胺的含量從 18.4%變成 4.6%，也代表著有 81.6%到 95.4%的雜環被開環。雖然 KOH 處理時間增長可以得出很大程度的開環比例，並不代表著鹼處理時間越久就越好，從外觀來看，當 KOH 處理 60 分鐘過後，試片四角就會有些微的捲曲，經過 120 分鐘之後，試片不僅捲曲程度變大，並且在試片表面外觀看起來有不平整的情形產生。經過不同 KOH 時間處理的 ATR-FTIR 光譜分析過後，要得到較多的表面開環程度( more wettable -CO<sub>2</sub><sup>-</sup> anions)與平整的外觀，我們選擇 KOH 處理 30 分鐘的試片去進行下一步驟的實驗。



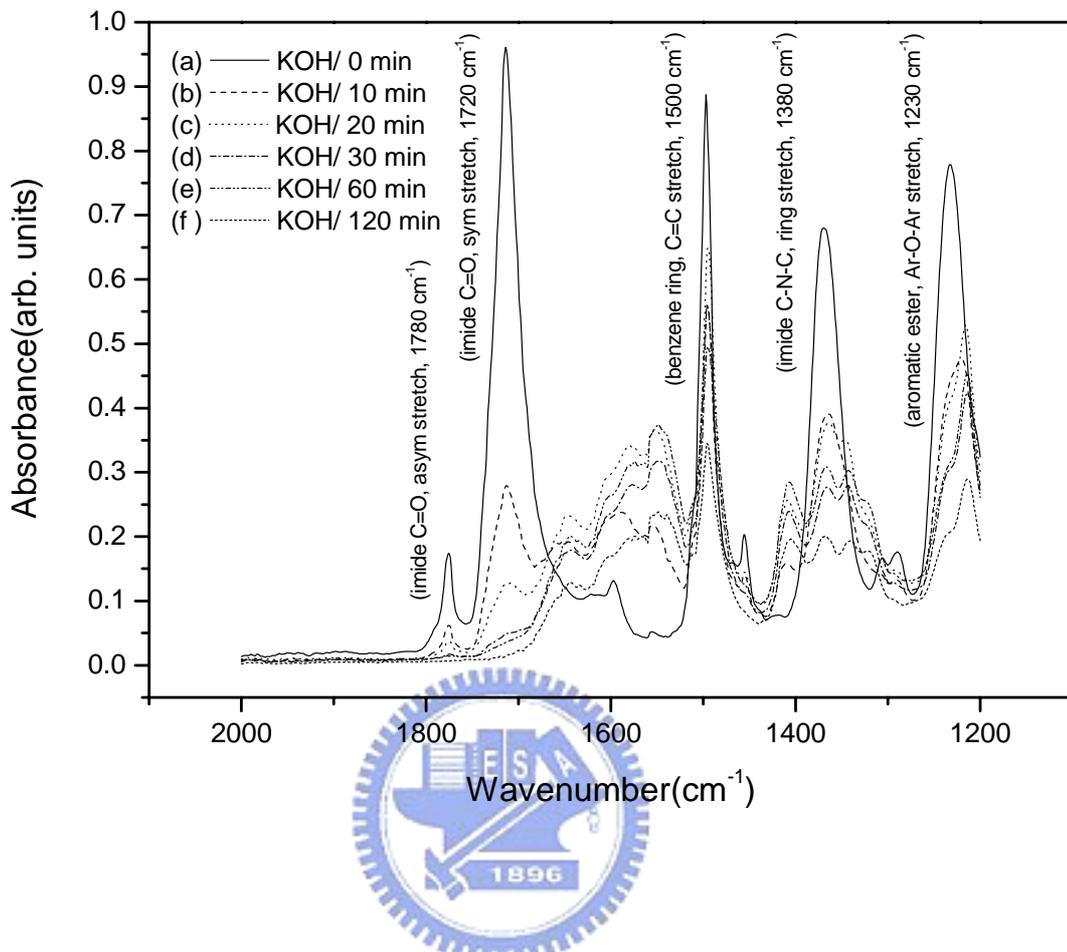


圖 5.1、聚亞醯胺經由不同時間 KOH 處理後的 ATR-FTIR 吸收光譜圖。

表 5.1、聚亞醯胺經由不同時間 KOH 處理過後的雜環開環程度。

KOH/ treated time	Peak Height		$H_{1720}/ H_{1500}$	Relative Surface Imide Content (%)
	At $1720\text{ cm}^{-1}$ (imide peaks)	At $1500\text{ cm}^{-1}$ (benzene ring)		
KOH/ 0 min	0.9627	0.8876	1.0846	100
KOH/ 10 min	0.2778	0.5611	0.4951	45.7
KOH/ 20 min	0.1298	0.6489	0.2000	18.4
KOH/ 30 min	0.0520	0.4917	0.1058	9.8
KOH/ 60 min	0.0396	0.5611	0.0706	6.5
KOH/ 120 min	0.0172	0.3444	0.0499	4.6

## 5-2、KOH 及 NiSO<sub>4</sub> 處理時間最適化探討

表 5-2.1 為 KOH 處理不同時間下量測出的表面接觸角，可以從圖 5-1 得出應證，當 KOH 處理時間越久，表面就會形成越多 -COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup> 的官能基，表示越親水，所以在測量水的表面接觸角時，可以發現當以 KOH 處理 30 分鐘之前，接觸角的改變量比較明顯，在 KOH 處理 30 分鐘之後到 180 分鐘，接觸角的改變漸趨平緩。

表 5-2.2 為 NiSO<sub>4</sub> 處理不同時間下量測出的表面接觸角，可以發現雖然這個步驟是為了使 K 離子與 Ni 離子進行離子交換，但是因為 NiSO<sub>4</sub> 為弱酸性溶液，從圖 5-3-1 可得知，當 NiSO<sub>4</sub> 處理時間越久，會使原本開環而成的 -COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup> 漸漸又局部閉環回 imide 雜環的結構。所以此步驟的離子交換的影響因素是比較複雜的，在離子交換初期從處理 2 到 20 分鐘，測出的表面接觸角是會有上下震盪的，直到處理 30 分鐘過後，表面接觸角值才會慢慢的增大。所以在酸性溶液不要處理太久的前提下，及藉由文獻得知正一價 K<sup>+</sup> 吸附在 -COO<sup>-</sup> 的速度約為正二價 M<sup>2+</sup> 的兩倍【17】，我們選擇 NiSO<sub>4</sub> 處理時間固定為 5 分鐘再去進行之後的還原處理，如此一來，Ni<sup>2+</sup> 吸附在 -COO<sup>-</sup> 的量一定小於 K<sup>+</sup> 吸附在 -COO<sup>-</sup> 的量，就可以間接控制往後還原出來的 Ni 金屬厚度。圖 5-2 為表面接觸角對 KOH 及 NiSO<sub>4</sub> 處理時間的變化圖。

表 5-2.1、KOH 處理時間對接觸角的探討

KOH 處理時間(min)	0	1	2	3	4	5	6	7
Contact angel(H <sub>2</sub> O)	76.3	19.1	26.3	25.1	20.3	23.8	23.7	21.6
KOH 處理時間(min)	8	9	10	20	30	60	180	
Contact angel(H <sub>2</sub> O)	21.3	19.7	19.1	14.1	7.3	6.1	5	

表 5-2.2、NiSO<sub>4</sub> 處理時間對接觸角的探討

NiSO <sub>4</sub> 處理時間(min)	0	2	5	10	20	30	60	120	150
Contact angel(H <sub>2</sub> O)	9.7	50.9	47.9	47.5	47.6	46	49.9	56	57.5

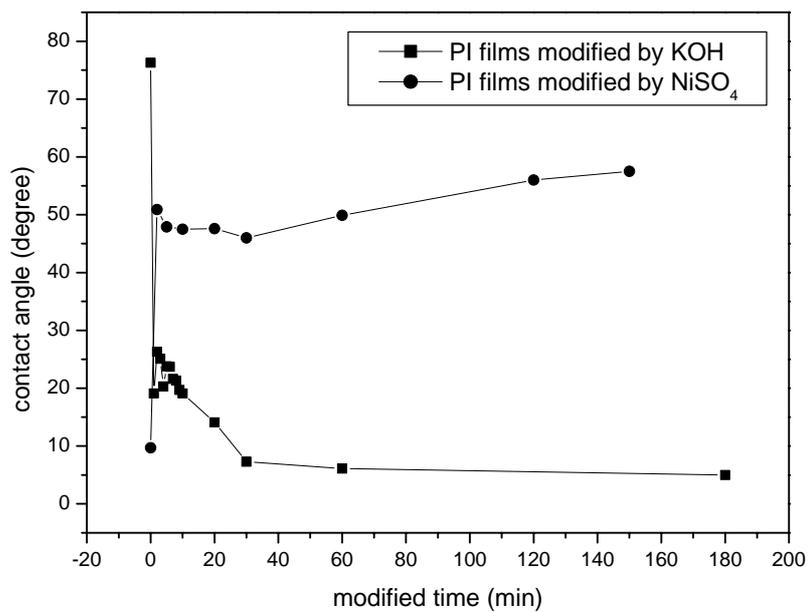


圖 5-2、表面接觸角對 KOH 及 NiSO<sub>4</sub> 處理時間的變化

## 5-3、聚亞醯胺表面金屬化探討

### 5-3-1、ATR-FTIR 光譜分析

圖 5-3-1 為聚亞醯胺表面金屬化流程的 ATR-FTIR 光譜圖。圖 5-3-1(a) 可以看出未經任何處理的 PI 膜在約  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$  及  $1380\text{cm}^{-1}$  分別有明顯的 asymmetric C=O stretching symmetric C=O stretching 及 imide ring C-N-C stretching 特徵吸收峰。基本上在圖 5-3-1(b) 中，經過 KOH(PH=14) 處理過後，會導致 carbonyl stretching 的 imide rings 特徵吸收峰變小，另一方面，在約  $1500\text{-}1700\text{cm}^{-1}$  及  $1400\text{cm}^{-1}$  會因 K 離子的效應及 ionized carbonyl 特徵吸收峰變寬及變大。在圖 5-3-1(c) 中，因為 K 離子與 Ni 離子進行離子交換過程中，有酸性  $\text{NiSO}_4$  水溶液促使閉環的影響，會使在  $1500\text{-}1700\text{cm}^{-1}$  及  $1400\text{cm}^{-1}$  的金屬錯合物及 ionized carbonyl 特性吸收峰明顯變弱。在圖 5-3-1(d) 中，因為經由還原劑  $\text{NaBH}_4$  水溶液(PH=11)的還原處理 30 分鐘，一方面  $\text{NaBH}_4$  會還原 Ni 離子變成 Ni 的金屬粒子，另一方面  $\text{NaBH}_4$  會如同之前 KOH 處理的強鹼開環效應，使原本部分閉環的雜環二次開環成  $-\text{COO}^-$ ，所以可以明顯看出在約  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$  及  $1380\text{cm}^{-1}$  的 imide 特徵吸收峰變小，而在  $1400\text{cm}^{-1}$  的 ionized carbonyl 特性吸收峰明顯變強。在圖 5-3-1(e) 中，可以應證出，如果把圖 4-3-1(d) 中的 PI 膜經由  $310^\circ\text{C}$  熱處理 1 小時去進行熱閉環，可以使原本開的聚亞醯胺表層又閉環回去，而明顯看出在  $1780\text{cm}^{-1}$ 、 $1720\text{ cm}^{-1}$  及  $1380\text{cm}^{-1}$  有 imide 的特徵吸收峰。在圖 5-3-1(f) 中，因為用無電解電鍍方法使之前還原出來的 Ni 奈米顆粒增大及增厚，所以用 ATR-FTIR 已經看不有任何吸收的光譜。

表 5-3-1 為分析圖 5-3-1 中的 imide 吸收峰(在  $1720\text{cm}^{-1}$ )及 benzene ring 吸收峰(在  $1500\text{cm}^{-1}$ )，並且可以算出表面聚亞醯胺的含量。(a)在未經 KOH 處理時，可以量出 imide 特徵吸收峰的吸收度在  $1720\text{cm}^{-1}$  為 0.9627，而苯環吸收峰的吸收度在  $1500\text{cm}^{-1}$  為 0.8876，如果把這兩個吸收值相除，可以

得一個比值為 1.0846，並且定此值為 100%，表示為表面聚亞醯胺的含量為 100%。(b)當經過 50°C 的 KOH 水溶液(PH=14)處理半個小時後，imide 特徵吸收峰的吸收度在 1720cm<sup>-1</sup> 為 0.0520，苯環吸收峰的吸收度在 1500cm<sup>-1</sup> 為 0.4917，可以算出表面聚亞醯胺的含量變為 9.8%。(c)當繼續經過 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液(PH=6)處理 5 分鐘過後，imide 特徵吸收峰的吸收度在 1720cm<sup>-1</sup> 為 0.2004，苯環吸收峰的吸收度在 1500cm<sup>-1</sup> 為 0.4166，因為酸性溶液促進閉環的影響，可以算出表面聚亞醯胺含量為 44.3%。(d)當進行後續 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液(PH=11)處理 30 分鐘，imide 特徵吸收峰的吸收度在 1720cm<sup>-1</sup> 為 0.0284，苯環吸收峰的吸收度在 1500cm<sup>-1</sup> 為 0.3461，因為 NaBH<sub>4</sub> 水溶液二度鹼處理的關係，可以算出表面聚亞醯胺的含量變為 7.6%。(e)把試片(d)去進行進一步的 310°C 熱處理 1 小時，imide 特徵吸收峰的吸收度在 1720cm<sup>-1</sup> 為 0.3325，苯環吸收峰的吸收度在 1500cm<sup>-1</sup> 為 0.5500，可以算出表面聚亞醯胺的含量變為 55.7%，也代表了可能表層有 44.3%的聚亞醯胺被還原出的鎳金屬粒子所擋住。(f)最後經由 50°C 鎳無電解電鍍處理 10 分鐘過後，因為表面為銀色的鎳金屬薄層，代表著試片表面沒有任何明顯的化學官能基，所以基本上光譜圖看不出任何特徵吸收峰。

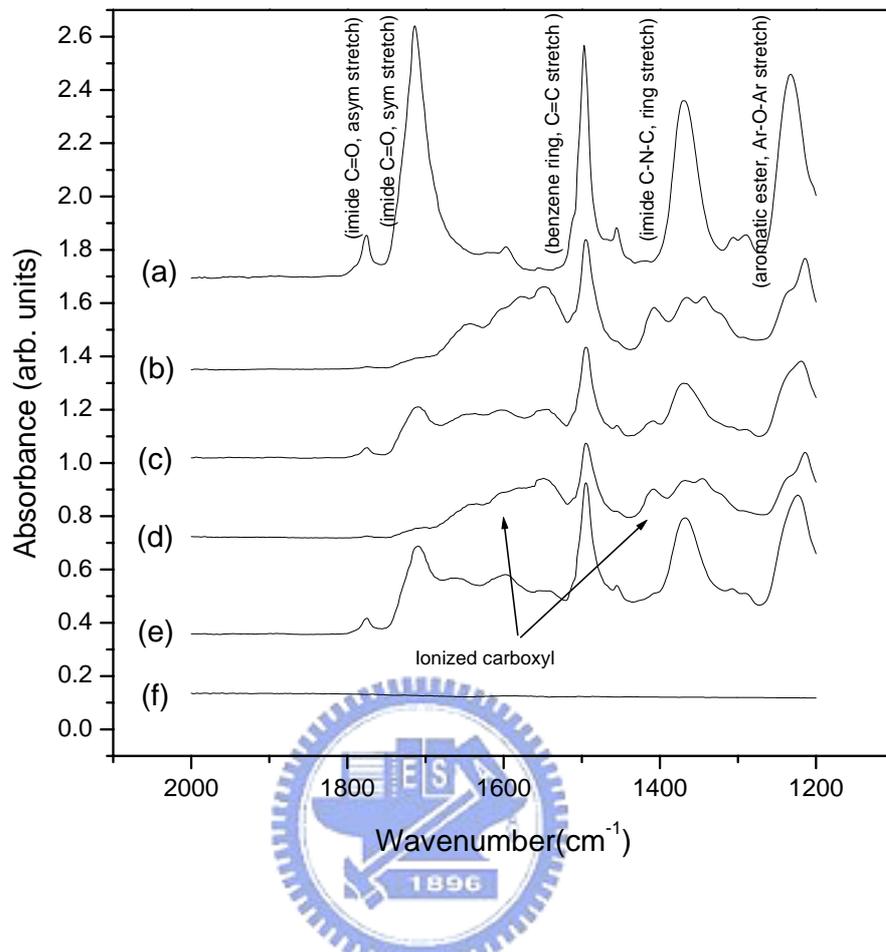


圖 5-3-1、聚亞醯胺表面金屬化流程之 ATR-FTIR 光譜圖。

(a) Bare PI

(b) Bare PI/ KOH (1M, 50 °C, 30 min)

(c) Bare PI/ KOH/ NiSO<sub>4</sub> (1M, 50 °C, 5 min)

(d) Bare PI/ KOH/ NiSO<sub>4</sub>/ NaBH<sub>4</sub> (0.2g/ 100ml D.I. water, 50 °C, 30 min)

(e) Bare PI/ KOH/ NiSO<sub>4</sub>/ NaBH<sub>4</sub> (same with (d), annealing 310°C, 1hr)

(f) Bare PI/ KOH/ NiSO<sub>4</sub>/ NaBH<sub>4</sub>/ DMAB (50 °C, 10 min).

表 5-3-1、表面聚亞醯胺含量對於金屬化流程的變化

Sample	Peak Height		H <sub>1720</sub> / H <sub>1500</sub>	Relative Surface Imide Content (%)
	At 1720 cm <sup>-1</sup> (imide peaks)	At 1500 cm <sup>-1</sup> (benzene ring)		
(a) PI	0.9627	0.8876	1.0846	100
(b) PI/ KOH (PH=14; 50 )	0.0520	0.4917	0.1058	9.8
(c) PI/ KOH/ NiSO <sub>4</sub> (PH=6; 50 )	0.2004	0.4166	0.4810	44.3
(d) PI/ KOH/ NiSO <sub>4</sub> / NaBH <sub>4</sub> (PH=11; 50 )	0.0284	0.3461	0.0821	7.6
(e) PI/ KOH/ NiSO <sub>4</sub> / NaBH <sub>4</sub> (PH=11; 310 )	0.3325	0.5500	0.6045	55.7
(f) PI/ KOH/ NiSO <sub>4</sub> / NaBH <sub>4</sub> / EN (PH=7; 50 )	---	---	---	---

---: the absorbance of functional group was not detected from ATR-FTIR.

### 5-3-2、表面接觸角及表面能探討

表 5-3-2 為探討聚亞醯胺表面金屬化過程中接觸角的變化，並且由水及親油的 di-iodomethane( $C_2H_4I_2$ )所量出來的接觸角，可以算出表面能的變化。(a)聚亞醯胺膜量出水的接觸角為  $75.5^\circ$ ，di-iodomethane 的接觸角為  $41.1^\circ$ ，所以可以進而算出原始聚亞醯胺(PMDA-ODA)的表面能為 39.1 dyne。(b)經過 KOH 處理過後，因為表面會形成親水性的  $-COO^-K^+$  官能基，所以量出水的接觸角為  $7.3^\circ$ ，di-iodomethane 的接觸角為  $26.3^\circ$ ，表面能變為 72.9 dyne，類似於用電漿處理過的表面能變化。(c)經過  $NiSO_4$  水溶液離子交換過後，因為先前探討過的酸性溶液促使閉環的影響，所以量出水的接觸角為  $52.0^\circ$ ，di-iodomethane 的接觸角為  $33.8^\circ$ ，表面能變為 49.2 dyne。(d)經過  $NaBH_4$  水溶液還原出 Ni 金屬奈米粒子在聚亞醯胺表層後，量出水的接觸角為  $76^\circ$ ，di-iodomethane 的接觸角為  $32.6^\circ$ ，表面能變為 43.4 dyne，照理說，PI 表面的 Ni 奈米金屬應該會大幅提高水的接觸角，但是根據先前探討的  $NaBH_4$  水溶液會促使聚亞醯胺表層的二度開環影響，可以猜測在這一消一長間，造成此試片的表面能跟原始的聚亞醯胺膜相差不大。(e)經過把 Ni 奈米金屬粒子進行鎳的無電解電鍍，測量出水的接觸角為  $82.2^\circ$ ，di-iodomethane 的接觸角為  $45.3^\circ$ ，表面能變為 37.2 dyne，可見此表面金屬化的聚亞醯胺與未處理過的聚亞醯胺之間的表面能相差不大，表示此鎳薄層與 PI 之間有不錯得相容性，這可間接應證出 Ni 與 PI 之間有不錯的接著性之原因。

表 5-3-2、聚亞醯胺表面金屬化對於接觸角及表面能的改變

Sample	water	di-iodomethane (C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> I <sub>2</sub> )	Surface energy (dyne)
(a) PI films	75.5	41.1	39.1
(b) K <sup>+</sup> / PI films	7.3	26.3	72.9
(c) Ni <sup>2+</sup> / PI films	52.0	33.8	49.2
(d) Ni-NPs/ PI films	76	32.6	43.4
(e) Ni/ PI films	82.2	45.3	37.2

Sample (a) Bare PI films.

Sample (b) PI films/ KOH (1M, 30min, 50°C).

Sample (c) PI films/ KOH (1M, 30min, 50°C)/ NiSO<sub>4</sub> (50mM, 30min, 50°C).

Sample (d) PI films/ KOH (1M, 30min, 50°C)/ NiSO<sub>4</sub> (50mM, 30min, 50°C)  
/ NaBH<sub>4</sub> (30min, 50°C).

Sample (e) PI films/ KOH(1M, 30min, 50°C)/ NiSO<sub>4</sub> (50mM, 30min, 50°C)  
/ NaBH<sub>4</sub> (30min, 50°C)/ DMAB (10min, 50°C).

### 5-3-3、XRD 分析

圖 5-3-3.1 為此聚亞醯胺材料進行表面金屬化過程的 X-ray 繞射圖譜分析。(a)為聚亞醯胺(PMDA-ODA)膜進行低掠角 X-ray 繞射圖譜，在  $2\theta = 40-80$  度範圍內沒有任何明顯的結晶相產生。(b)為用  $\text{NaBH}_4$  水溶液還原出來 Ni 奈米金屬顆粒在 PI 表層，並且經由  $110^\circ\text{C}$  熱處理 1 小時，可以看出 Ni(111)在  $2\theta = 44.5^\circ$  附近有不是很明顯而寬的非晶相之特性峰存在，此推測為化學還原出的 Ni 奈米金屬顆粒很小所造成。(c)如果以  $\text{NaBH}_4$  水溶液還原出來 Ni 奈米金屬顆粒在 PI 表面，並且接者去進行鎳的無電解電鍍 10 分鐘，再經由  $110^\circ\text{C}$  熱處理 1 小時，可以看出 Ni(111)、Ni(200)及 Ni(220)分別在  $2\theta = 44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$  及  $76.4^\circ$  附近，有比較明顯及寬廣的繞射特性峰存在。(d)如果把  $\text{NaBH}_4$  水溶液還原出來 Ni 奈米金屬顆粒在 PI 表面，並且接者去進行鎳的無電解電鍍 10 分鐘，再經由  $310^\circ\text{C}$  熱處理 1 小時過後，可以看出 Ni(111)、Ni(200)及 Ni(220)分別在  $2\theta = 44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$  及  $76.4^\circ$  附近，有明顯且比較窄的繞射特性峰存在。(e)為市售導電用途鎳金屬片的繞射特性峰。圖 5-3-3.2 為經由化學合成方法製作出 Ni 的 XRD 圖譜(JCPDS file 4-850)，如果將以上化學合成出的表面鎳金屬化 PI 相對於 JCPDS International Center for Diffraction Data)進行比對完全吻合，在  $2\theta = 44.5^\circ$ 、 $51.8^\circ$  及  $76.4^\circ$  分別會有 Ni(111)、Ni(200)及 Ni(220)的繞射特性峰。並且比較試片(d)與試片(e)可以得知，Ni(111)、Ni(200)及 Ni(220)繞射特性峰的強度不同，是因為熱處理溫度不同及無電解電鍍內部電流的大小所影響【35】，如果無電解電鍍在室溫下進行，試片相對於 Ni(111)及 Ni(200)會比較偏向以 Ni(220)的繞射特性峰存在，如果無電解電鍍溫度在  $40-60^\circ\text{C}$  進行，可以發現隨著操作溫度的提升，Ni(111)的繞射特性峰強度相對於 Ni(200)及 Ni(220)的繞射特性峰明顯強許多。另一方面，如果控制無電解電鍍內部的電流密度，使得內部電壓越高，Ni(111)及 Ni(200)的繞射特性

峰強度會越來越小，而相對於 Ni(220)的繞射特性峰會越來越明顯。由圖 5-3-3.1 可知，此一系的表面鎳金屬化聚亞醯胺膜，可以在製備出鎳金屬薄膜後，經由 310°C 的熱處理，使得 Ni(111)的分佈更趨明顯，而這也對將來要去進行金屬線路的蝕刻有所幫助，因為理論上如果 Ni(111)的分佈越多，所蝕刻出來線路的解析度會更好，而這對於將來 FPC 細線化的發展很有幫助。



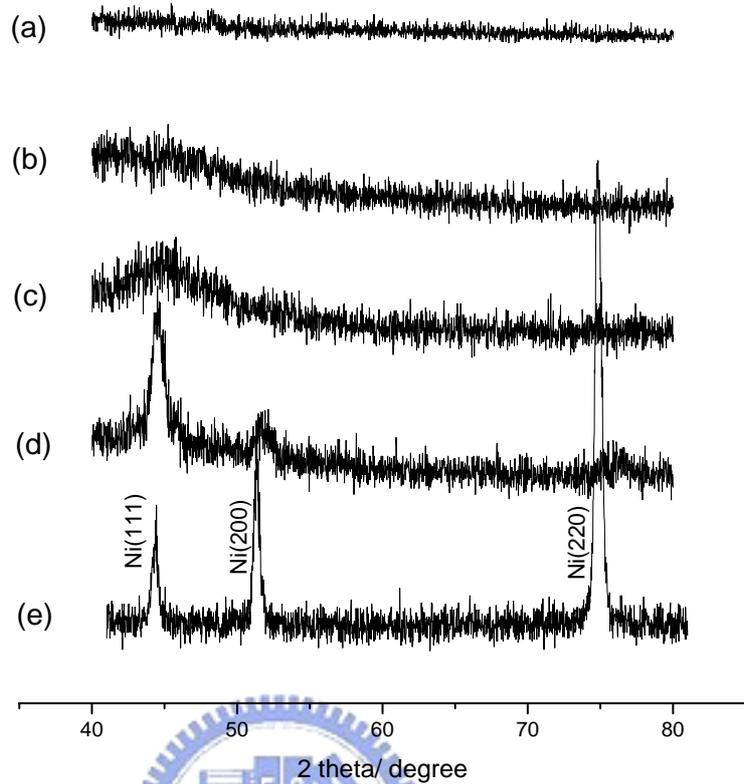


圖 5-3-3.1、聚亞醯胺表面金屬化過程的 XRD 圖譜。

(a) PI films

(b) Ni-NPs/ PI films (annealing at 110°C for 1hr)

(c) Ni/ PI films (annealing at 110°C for 1hr)

(d) Ni/ PI films (annealing at 310°C for 1hr)

(e) The standard of Ni.(應用在導電方面)

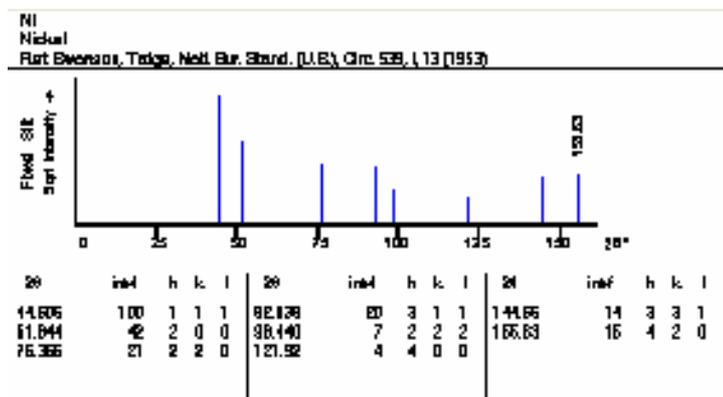


圖 5-3-3.2、經由化學合成方法製作出 Ni 的 XRD 圖譜(JCPDS file 4-850)

## 5-4、聚亞醯胺表面奈米金屬化探討

### 5-4-1、奈米金屬化外觀及特性分析(UV-vis)

圖 5-4-1.1 為(A)為未經處理的聚亞醯胺(PMDA-ODA)。(B)為 5 分鐘 50 °CKOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。(C) 為 10 分鐘 50°C KOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。(D) 為 20 分鐘 50°C KOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。(E) 為 30 分鐘 50°C KOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。(F) 為 60 分鐘 50°C KOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。(G) 為 120 分鐘 50°C KOH 處理過後，經由 50°C 的 NiSO<sub>4</sub> 水溶液的 Ni 離子交換 5 分鐘，再經由 50°C 的 NaBH<sub>4</sub> 水溶液的還原步驟 30 分鐘，所得出的試片。由改變以上(A)到(G)的製程參數，控制不同 KOH 處理的時間，在固定 Ni 離子交換時間及金屬還原的時間，可以間接控制 Ni 奈米金屬顆粒均勻還原於 PI 膜表面的外觀。

圖 5-4-1.2 為此系列聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化的 UV-visible 圖譜。可以明顯看出，隨者 KOH 處理時間增長，在固定 Ni 金屬離子交換及還原條件下，還原出來的 Ni 奈米金屬分佈密度越高，在可見光範圍內，隨著 Ni 還原密度的增加，可見光的吸收度有明顯的增加。

表 5-4-1 為聚亞醯胺表面奈米金屬化的特性分析。分別以不同 KOH 處理時間(相同的 Ni 金屬離子交換及還原條件)對穿透度、膜顏色、膜外觀及無電解電鍍的可行性進行一系列的特性探討。

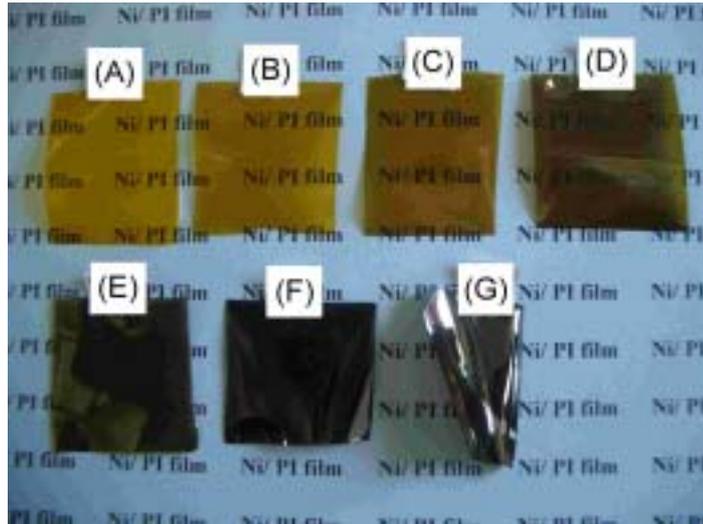


圖 5-4-1.1、不同鹼處理時間下製作出的 Ni 奈米金屬化聚亞醯胺外觀及穿透性: KOH treatment time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 20 min, (E) 30 min, (F) 60 min, (G) 120 min.

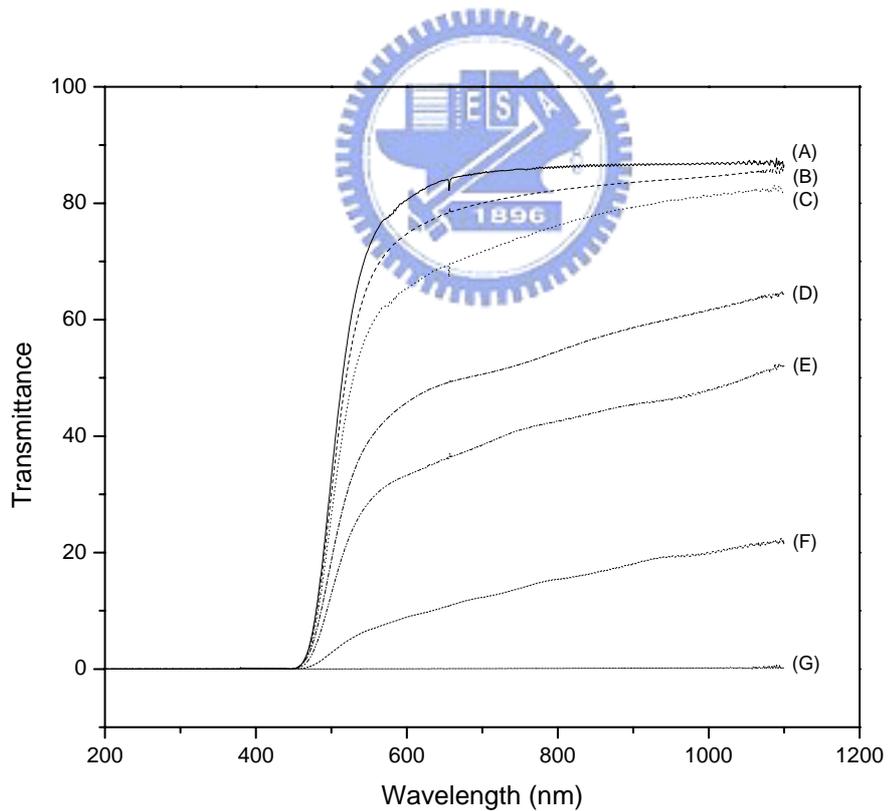


圖 5-4-1.2、不同鹼處理時間的 Ni 奈米金屬化聚亞醯胺的 UV-visible 圖譜。KOH treatment time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 20 min, (E) 30 min, (F) 60 min, (G) 120 min.

表 5-4-1、聚亞醯胺表面奈米金屬化的特性分析

	光穿透度 (570nm)	顏色	膜外觀	無電解電鍍 的可行性
(A)	77.2%	黃色透明	平坦	X
(B)	71.0%	灰黃色透明	平坦	○
(C)	62.4%	黃棕色透明	平坦	○
(D)	42.5%	灰棕色透明	平坦	○
(E)	31.2%	灰黑半透明	平坦	○
(F)	7.6%	灰黑不透明	輕微捲曲	○
(G)	0%	銀色不透明	捲曲	○



#### 5-4-2、奈米金屬化的形態學探討(AFM)

圖 5-4-2.1 為聚亞醯胺表面奈米金屬化的試片(圖 5-4-1 所製備出 (A)-(G))進行 AFM 表面形態學的分析，而每一個試片 AFM 圖左邊為 Top view 圖，右邊為 Phase 圖，可以經由左右兩邊的比對，了解 Ni 奈米金屬顆粒在 PI 表面的分佈情形及形態。(A)為原始的聚亞醯胺(PMDA-ODA)試片，為一平坦的表面，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 0.89nm。(B)為 KOH 處理 5 分鐘過後及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，為稀疏的均勻分佈在 PI 表面，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 7.54nm，而測出的平均粒徑為 85nm。(C) 為 KOH 處理 10 分鐘過後及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，為高低差分佈較大及較不均勻分佈在 PI 表面，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 23.90nm，而測出的平均粒徑為 269nm，這可能是因為 KOH 處理初期，因為 PI 表面開環的官能基分佈較鬆散，導致用  $\text{NaBH}_4$  還原出來的 Ni 奈米粒子會有部分聚集的情形產生。(D) 為 KOH 處理 20 分鐘過後及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，為高低差分佈較窄及較均勻分佈在 PI 表面，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 11.64nm，而測出的平均粒徑為 131nm。(E) 為 KOH 處理 30 分鐘過後及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，為介於 Ni 奈米顆粒在 PI 表面的飽和與非飽和的狀態，由表 4-4-2 可知此表面粗糙度為 14.30nm，而測出的平均粒徑為 161nm。(F)為 KOH 處理 60 分鐘過後，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，為 Ni 奈米顆粒分佈在 PI 表面幾乎飽和的狀態，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 10nm，而測出的平均粒徑為 113nm。(G)為 KOH 處理 120 分鐘過後及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，形成一層平坦的金屬薄層，為 Ni 奈米顆粒均勻分佈在 PI 表面，使得表面由黑色轉變為銀色，由表 5-4-2 可知此表面粗糙度為 5.99nm。在此系列試片的表面粗造度探討方

面，推測在經過 KOH 處理時間初期，因為已經開環的 $\text{-COO}^-$ 量不多及分佈不是很均勻，所以還原出來的 Ni 顆粒在 PI 表面的分佈為不連續的介面，並且有局部奈米顆粒聚集的現象(由 TEM 的截面圖 5-5-3(A)可推知)，所以在 AFM 觀測下會發現，當經過 KOH 處理 10 分鐘過後所還原出來表面的表面粗造度及平均粒徑大小較大，但是當 KOH 處理時間拉長，因為已經開環的 $\text{-COO}^-$ 量幾乎達到飽和，所以會使還原出來的 Ni 顆粒在 PI 表面的分佈較連續，所以在 AFM 觀測下會發現，當 KOH 處理時間由 30 分鐘到 120 分鐘過程中，其所量測出的表面粗造度及平均粒徑大小會越來越小。

圖 5-4-2.2 為聚亞醯胺表面奈米金屬化的試片(圖 5-4-1 所製備出 (A)-(G))進行 AFM 表面形態學的分析得出的 3D 圖。(A)與(G)分別為平坦的 PI 表面及 Ni 金屬表面。(B)與(C)分別為 KOH 處理 5 分鐘及 10 分鐘後，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，因為 KOH 處理初期，表面所開環的 PI 不是達到飽和，因為相對在 Ni 離子交換過程中吸附在已經開環的 $\text{-COO}^-$ 量不多及分佈不是很均勻，推測因為在 P 表層 $\text{-COO}^- \text{Ni}^{2+} \text{OOC-}$ 的形態不多，所以使得還原出來的 Ni 奈米顆粒會產生表層 Ni 離子的轉移局部聚集析出，而用 AFM 看出來像是尖錐狀的小量析出。(D)、(E)及(F)分別為 KOH 處理 20 分鐘、30 分鐘及 60 分鐘後，還原劑還原出來的 Ni 奈米顆粒，因為算是 KOH 處理的一段長時間後，表面所開環的 PI 幾乎達到飽和，幾乎在進行 Ni 離子交換後，表層幾乎為 $\text{-COO}^- \text{Ni}^{2+} \text{OOC-}$ 的形態，所以還原析出的 Ni 奈米顆粒形態，會因為如同以 $\text{-COO}^-$ 為 Ni 奈米顆粒的介面活性劑的方式產生，所以就如同一般用介面活性劑，在溶液狀態下化學合成出的奈米顆粒，並且是以偏向球狀的結構析出。

由 FTIR 的數據及 AFM 的數據，可以推測出此一系列 Ni 奈米顆粒析出在 PI 表面的方式，主要是以表面 Ni 離子接觸到水溶液態的還原劑而析出，接著由於造成 Ni 顆粒下方部分 Ni 離子濃度的變少，使得 PI 較內部的 Ni

離子，因為濃度差造成 Ni 離子滲透到表層並接續析出的現象。圖 5-4-2.3 為 KOH 開環短時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒分佈狀態。圖 5-4-2.3 (A) 為 PI 膜經由短時間 KOH 處理(如:KOH 處理 5 分鐘或 10 分鐘)及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，PI 表層部分形成  $-\text{COO}^-\text{Ni}^{2+}\text{OOC}-$  的形態，造成 PI 表面 Ni 離子分佈不均。圖 5-4-2.3 (B) 為將 5-4-2.3 (A) 浸入  $\text{NaBH}_4$  水溶液去還原 Ni 離子造成的周遭 Ni 離子的分佈改變情形。圖 5-4-2.3 (C) 為將 PI 表層分佈不均的 Ni 離子全部還原出來的形態。圖 5-4-2.4 為 KOH 開環短時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒析出狀態，可以推測出 Ni 奈米顆粒的析出，是因為其析出下方四周造成的 Ni 離子濃度差，使原本離子交換在內層的 Ni 離子慢慢滲透到表面而被還原出來。圖 5-4-2.5 為 KOH 開環長時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒分佈狀態。圖 5-4-2.5 (A) 為 PI 膜經由長時間 KOH 處理(如:KOH 處理 20 分鐘到 60 分鐘)及固定 Ni 離子交換 5 分鐘，PI 表層部分形成  $-\text{COO}^-\text{Ni}^{2+}\text{OOC}-$  的形態，造成 PI 表層 Ni 離子分佈均勻。圖 5-4-2.5 (B) 為將 5-4-2.5 (A) 浸入  $\text{NaBH}_4$  水溶液去還原 Ni 離子造成的周遭 Ni 離子的分佈改變情形。圖 5-4-2.5 (C) 為將 PI 表層分佈均勻的 Ni 離子全部還原出來的形態。圖 5-4-2.6 為 KOH 開環長時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒析出狀態，可以推測出 Ni 奈米顆粒的析出，是因為其析出下方四周造成的 Ni 離子濃度差，但是因為在兩個 Ni 粒子中間所造成離子濃度差的驅動力左右向量相互抵消，所以 Ni 離子主要是由下往上慢慢滲透到表面而被還原出來。

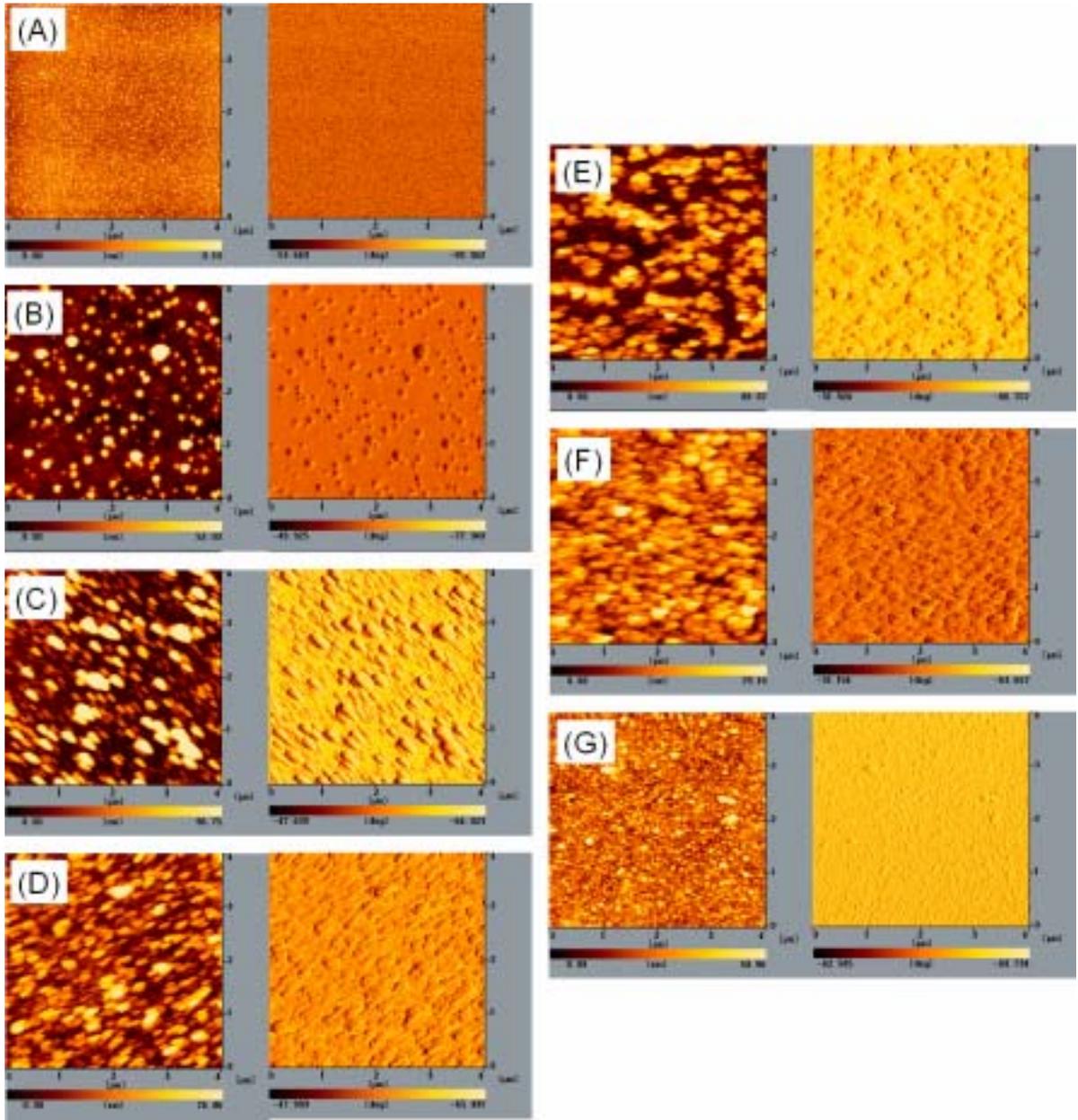


圖 5-4-2.1、Dependence of AFM photographs of the nanostructured Ni-NPs/PI films on the KOH treatment time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 20 min, (E) 30 min, (F) 60 min, (G) 120 min.(left: topview diagram; right: phase diagram).

表 5-4-2、The roughness and average Ni particle size of Ni-NPs/ PI films on the KOH treatment time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 20 min, (E) 30 min, (F) 60 min, (G) 120 min.

KOH treated time of PI	Ra (surface roughness, nm)	D <sub>ave</sub> (average Ni particle size, nm)
(A) 0 min	0.89	---
(B) 5 min	7.54	85
(C) 10min	23.90	269
(D) 20 min	11.64	131
(E) 30 min	14.30	161
(F) 60 min	10.00	113
(G) 120 min	5.99	---

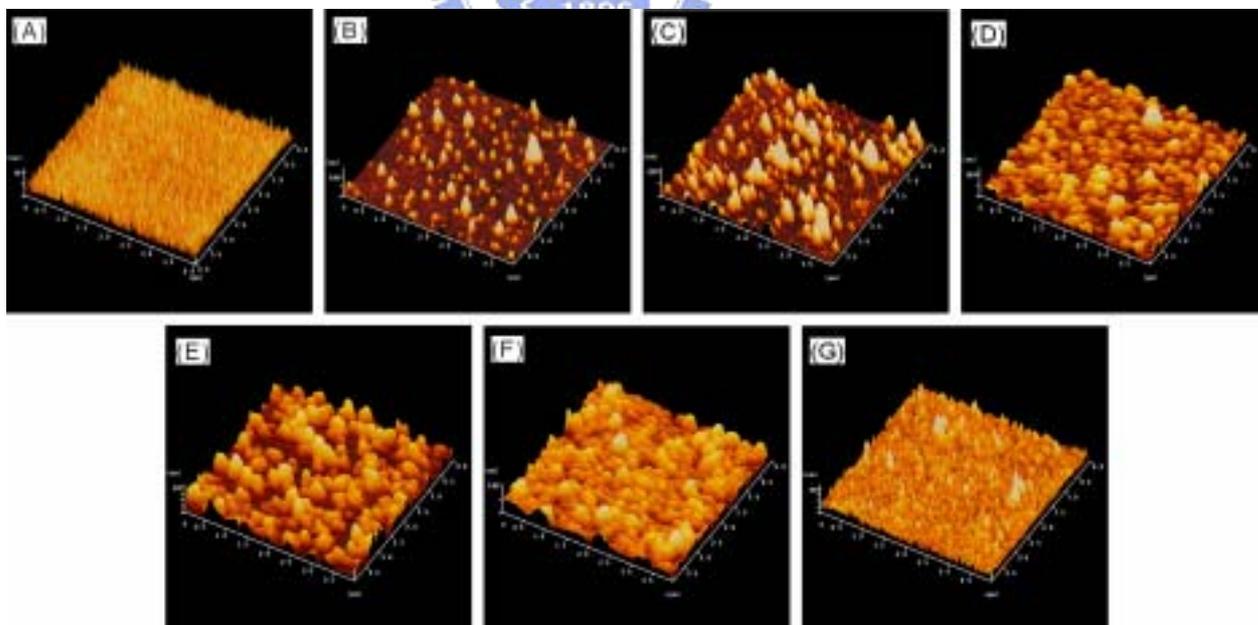


圖 5-4-2.2、Dependence of AFM-3D photographs of the nanostructured Ni-NPs/ PI films on the KOH treatment time: (A) 0 min, (B) 5 min, (C) 10 min, (D) 20 min, (E) 30 min, (F) 60 min, (G) 120 min.

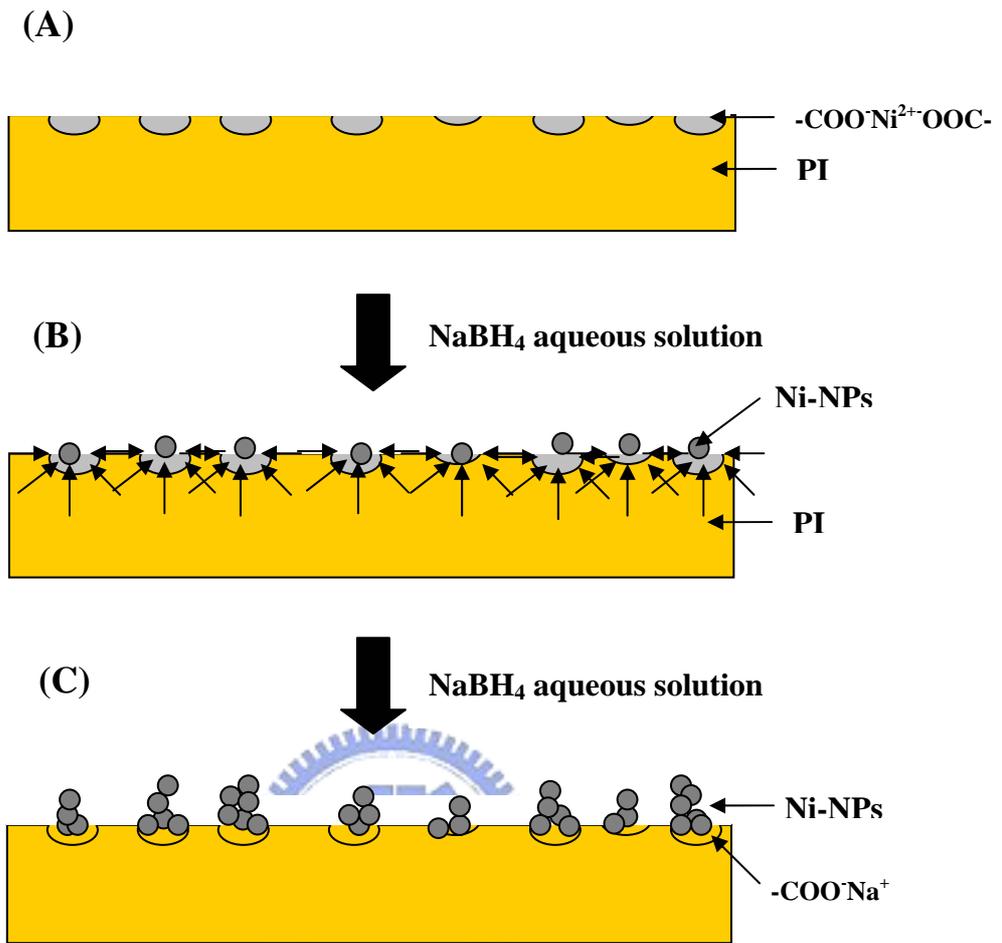


圖 5-4-2.3、KOH 開環短時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒分佈狀態。

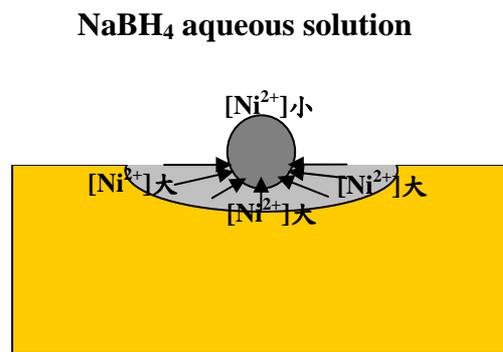


圖 5-4-2.4、KOH 開環短時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒析出狀態。

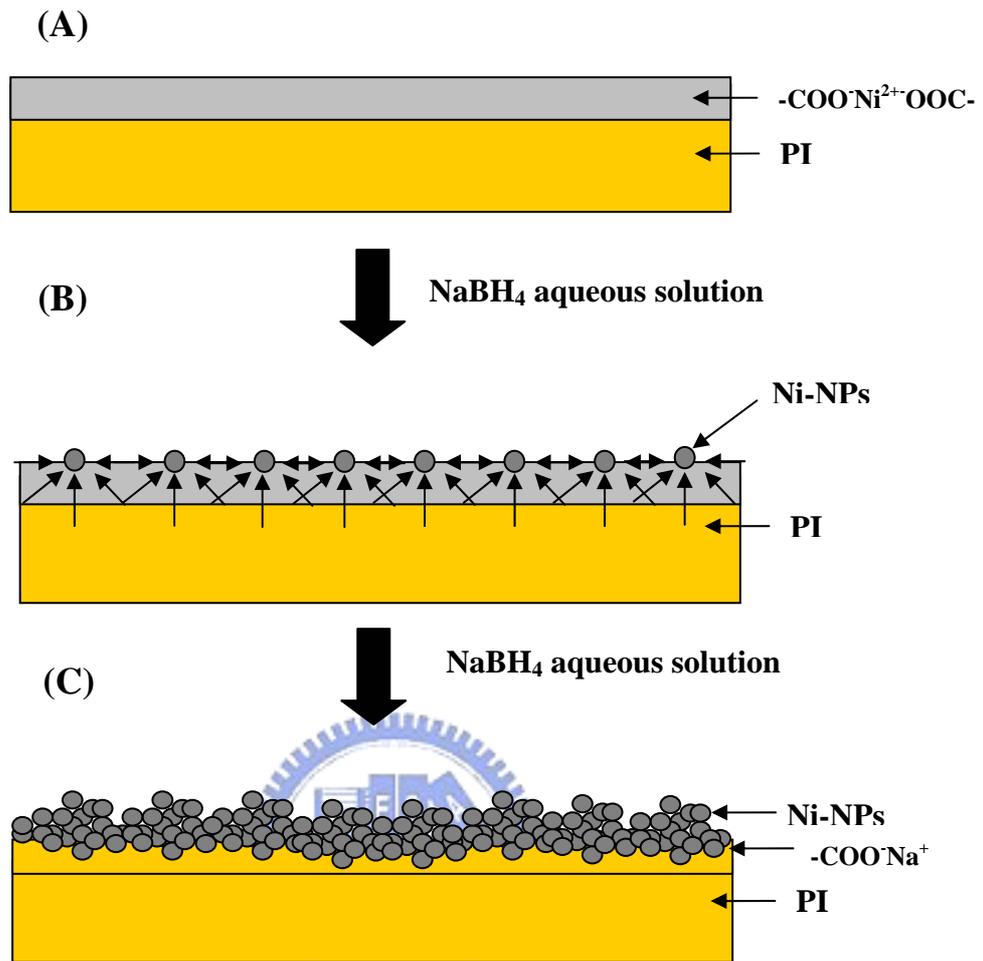


圖 5-4-2.5、KOH 開環長時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒分佈狀態。

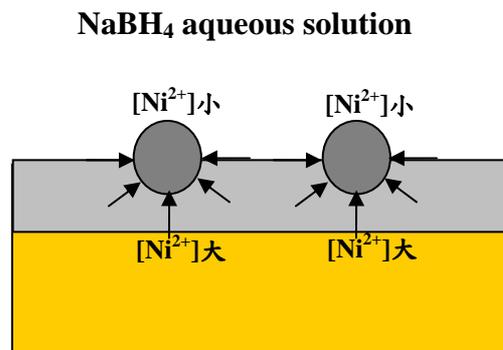


圖 5-4-2.6、KOH 開環長時間所還原出來的 Ni 奈米顆粒析出狀態。

## 5-5、聚亞醯胺表面金屬化探討

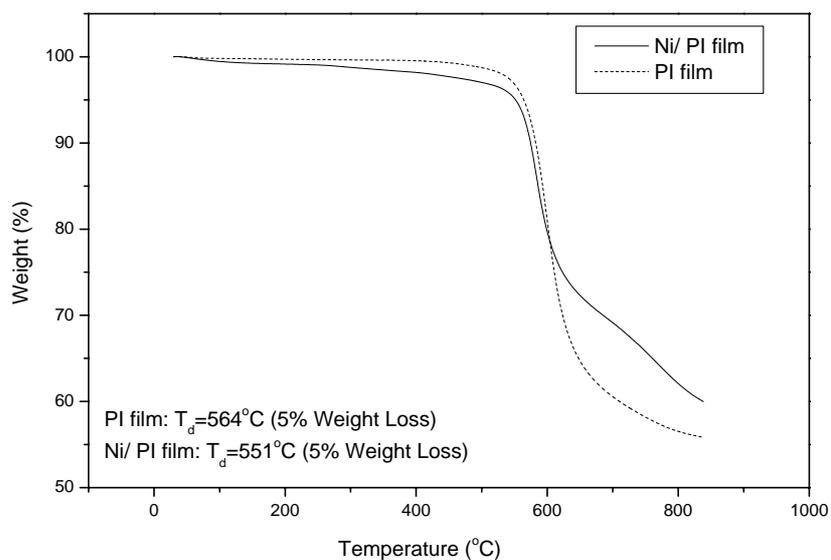
### 5-5-1、熱性質分析

圖 5-5-1.1 為通入  $N_2$  氣體環境下量測出的 TGA 熱性質分析圖，PI film 為未經過任何處理過的聚亞醯胺膜，而 Ni/ PI film 為經過  $50^\circ C$  下的 KOH 處理 30 分鐘、 $NiSO_4$  的鎳離子交換 5 分鐘、 $NaBH_4$  的還原反應 30 分鐘及 DMAB 的鎳無電解電鍍 10 分鐘的表面金屬化聚亞醯胺膜。可以發現 PI film 及 Ni/ PI film 的熱裂解溫度(5% weight loss)分別為  $564^\circ C$  及  $551^\circ C$ ，之所以 Ni/ PI film 的熱裂解溫度會稍微小於未改質過的 PI film，可以推測出一部分原因可能是表面未閉環的雜環在  $175^\circ C \sim 200^\circ C$  附近開始閉環的因素，另一部分，可能是表面奈米金屬化的 PI 介面，在閉環過程中因為有奈米金屬的阻隔，導致一些表面有沒閉環的化學官能基，使得在高溫熱處理過後為比較容易裂解的地方。然而熱處理溫度在  $600^\circ C$  以上，Ni/ PI film 的熱裂解速率相對比未經處理過的 PI film 來得慢，有可能是因為表面金屬化的金屬表面具有較好的熱穩定特性並且扮演為一層阻絕層，減緩 PI 因為熱裂解導致的重量損失。

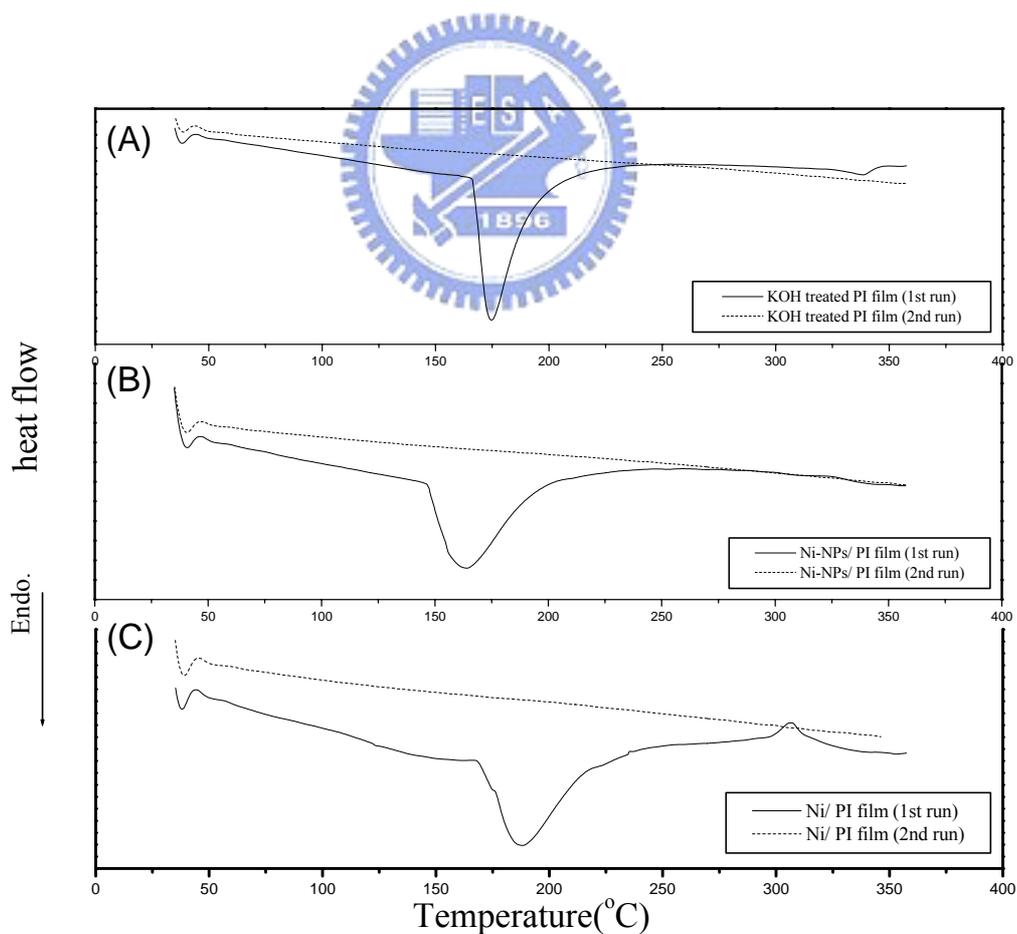
圖 5-5-1.2 為 DSC 的熱性質分析，分別為(A) $50^\circ C$  下 KOH 處理過 30 分鐘的 PI film、(B)  $50^\circ C$  下還原出的 Ni-NPs/ PI film 及(C)  $50^\circ C$  下還原出的 Ni/ PI film。在圖 5-5-1.2(A)中，在第一次測試時，當加熱到  $175^\circ C$  附近，有一個很明顯的反應吸熱峰，推測此為經過 KOH 處理後表面開環的官能基，因為在  $175^\circ C$  附近有足夠的能量使表面的官能基再度閉環，然而，在第二次測試時，就看不太出來有任何的吸放熱峰出現，推測應該是在第一次加熱時已經使表面的官能基完全閉環完畢所致。在圖 5-5-1.2(B)中，在第一次加熱測試時，當加熱到  $165^\circ C$  附近，有一個明顯的反應吸熱峰出現，推測這應該與圖 5-5-1.2(A)一樣，是表面未閉環的官能基因為在  $165^\circ C$  附近有足夠的能量使再度閉環，然而，在第二次測試時，也看不太出有任何的

吸放熱峰出現，推測應該是在第一次加熱時已經使表面的官能基完全閉環完畢所致。在圖 5-5-1.2(C)中，在第一次加熱測試時，當加熱到 190°C 附近，有一個明顯的反應吸熱峰出現，推測這應該與之前的圖一樣，為表面未閉環的官能基因為在 190°C 附近有足夠的能量使再度閉環，當加熱到 310°C 附近，為表面金屬化的鎳金屬層在高溫下的晶格重組所放出的晶格能，然而，在第二次測試時，也看不太出有任何的吸放熱峰出現，這代表此表面金屬化的 PI film 可以經由 310°C 的熱處理，得出表面官能基已經閉環完成且具有較明顯的金屬排列特性。





### 5-5-1.1、TGA 熱性質分析



### 5-5-1.2、DSC 熱性質分析

### 5-5-2、SEM 型態學分析

圖 5-5-2.1 分別對不同製備條件下，沒有另外鍍金，直接看出的 SEM 圖(scale bar 均為 100 nm)，分別為在 50°C 下製備的(A)Ni-NPs/ PI film:KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘及 NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘，所得出的聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化薄層。(B)Ni/ PI film: KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 110°C 一個小時。(C) Ni/ PI film:KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 310°C 一個小時。在圖 5-5-2.1(A)中，此表面的奈米顆粒可以分為較大的外層 Ni 金屬粒子及較小的內層 Ni 金屬粒子兩種，其較內層的金屬粒子直徑約小於 50nm，然而較外層的金屬粒子直徑約 70nm。在圖 5-5-2.1(B)中，此表面為試片(A)，去進行鎳的無電解電鍍 10 分鐘增大出來的 Ni 金屬顆粒，其直徑大小約為 200nm，可以明顯看出經較低溫 110°C 的熱處理，金屬顆粒之間有明顯的晶界。在圖 5-5-2.1(C)中，此表面為試片(A)，去進行鎳的無電解電鍍 10 分鐘增大出來的 Ni 金屬顆粒，以較高溫 310°C 的熱處理，可以看出金屬顆粒之間比較沒有明顯的晶界，而這對於以後要測的機械性質及導電性會有所提升。

圖 5-5-2.2 分別對不同處理時間的鎳無電解電鍍，在沒有另外鍍金的狀態下，直接看出的 SEM 圖(scale bar 均為 100 nm)，分別為在 50°C 下製備的(A)Ni-NPs/ PI film: KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘及 NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘，所得出的聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化薄層。(B)Ni/ PI film: KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 2 分鐘。及分別改變鎳無電解電鍍實驗從 4 到 20 分鐘之(C)到(F)的試片。可以發現當試片經過 4 分鐘無電解電鍍處理後，原本的 Ni 顆粒直徑大小由 50 nm 增大到約 150 nm，

而當處理到 6 分鐘過後，其鎳金屬顆粒直徑會增大到 200 nm，最後當無電解電鍍經過 15 及 20 分鐘過後，整個試片的表面形態從原本 Ni 顆粒的增大轉為 Ni 顆粒的平坦化及增厚，經由 SEM 圖看出來為非常平坦的外觀，已經很難分辨鎳金屬顆粒的大小。



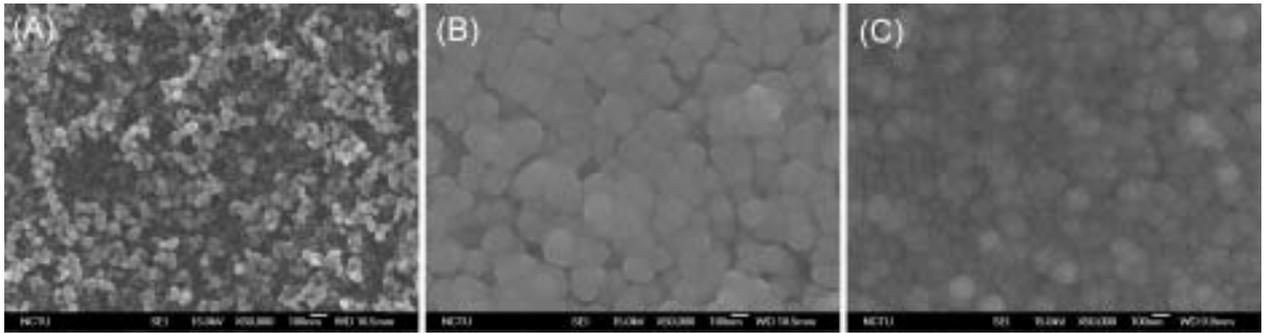


圖 5-5-2.1、FE-SEM photographs of the (A) Ni-Nps/ PI films, (B) Ni/ PI films, annealing at 110°C for 1hr and (C) Ni/ PI films, annealing at 310°C for 1hr.

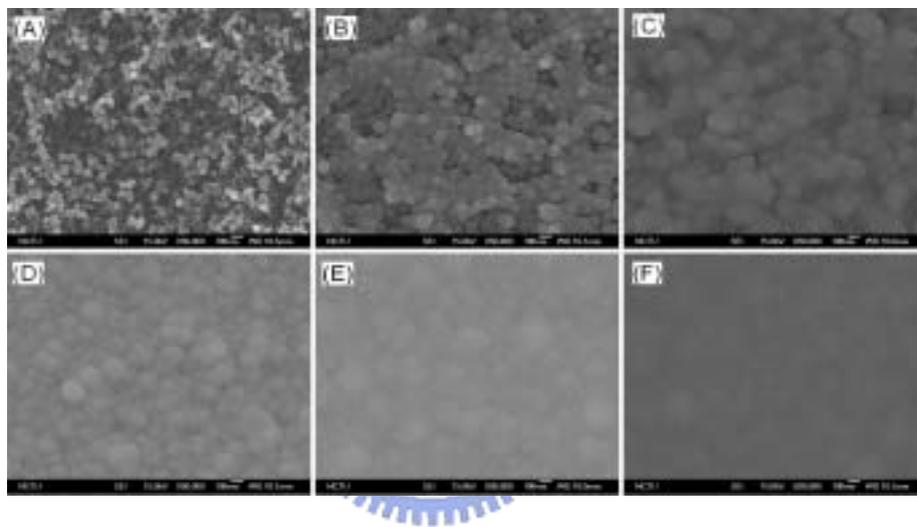


圖 5-5-2.2、FE-SEM photographs of the growth of electroless nickel layer on Ni-NPs/ PI films. The EN solution treatment is used at 50°C for (A) 0 min, (B) 2 min, (C) 4 min, (D) 6 min, (E) 15 min, (F) 20 min.

### 5-5-3、TEM 的截面形態探討

圖 5-5-3 為 TEM 的截面形態分析：(A) Ni-NPs/ PI films：KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘及 NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘，所得出的聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化薄層及熱處理 310°C 一個小時。(B) Ni/ PI film：KOH 水溶液處理 5 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘，之後沒有經過任何熱處理。(C) Ni/ PI film：KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 310°C 一個小時。在圖 5-5-3(A)中，Ni 奈米金屬層的厚度約為 300 nm，金屬層右邊為聚亞醯胺，其中間的介面為灰黑色的區域。在圖 5-5-3(B)中，此試片主要可以分為四層，從表面到 PI 基材分別為鎳金屬層(200 nm)、鎳奈米金屬層(40 nm)、PI 經由 KOH 處理過後的-COO<sup>-</sup>K<sup>+</sup>層(100 nm)及最內部的 PI 層。在圖 5-5-3(C)中，因為此試片為 Ni-NPs/ PI film 經由鎳無電解電鍍增大鎳金屬顆粒，並且填補鎳奈米金屬之間的孔隙，所以得出金屬表面比較平坦，然而，因為鎳金屬經過 310°C 入處理後，其金屬晶格會重新排列及稍微滲透到 PI 的表層，形成微觀鎳金屬與 PI 之間的奈米結構的牽制【32】，所以猜測這也是此材料經過一些接著性的百格測試後，有不錯的接著性的原因所在。

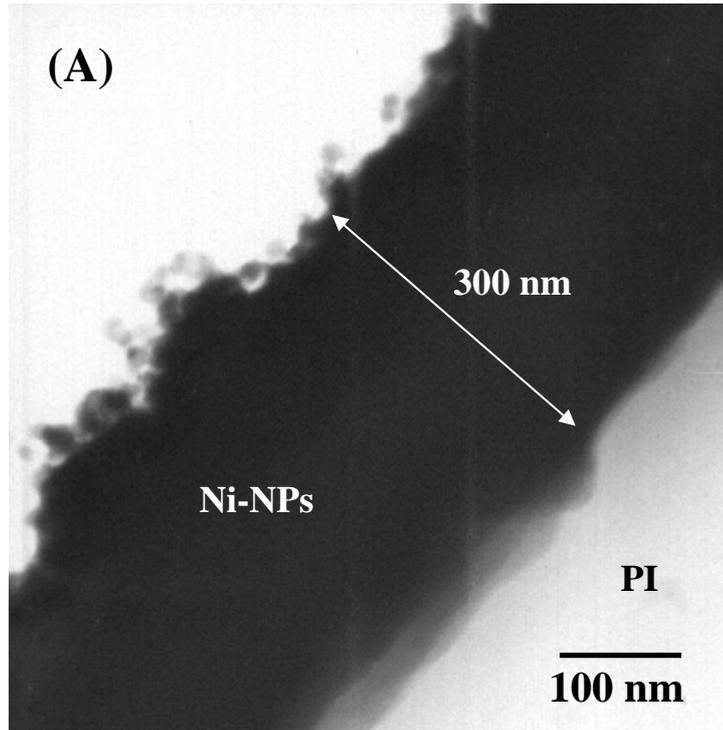


圖 5-5-3(A)、Ni-NPs/PI film 之 TEM 圖(KOH 處理 30 分鐘/ NiSO<sub>4</sub> 處理 5 分鐘/ NaBH<sub>4</sub> 處理 30 分鐘/ 熱處理 310°C 1 小時)。

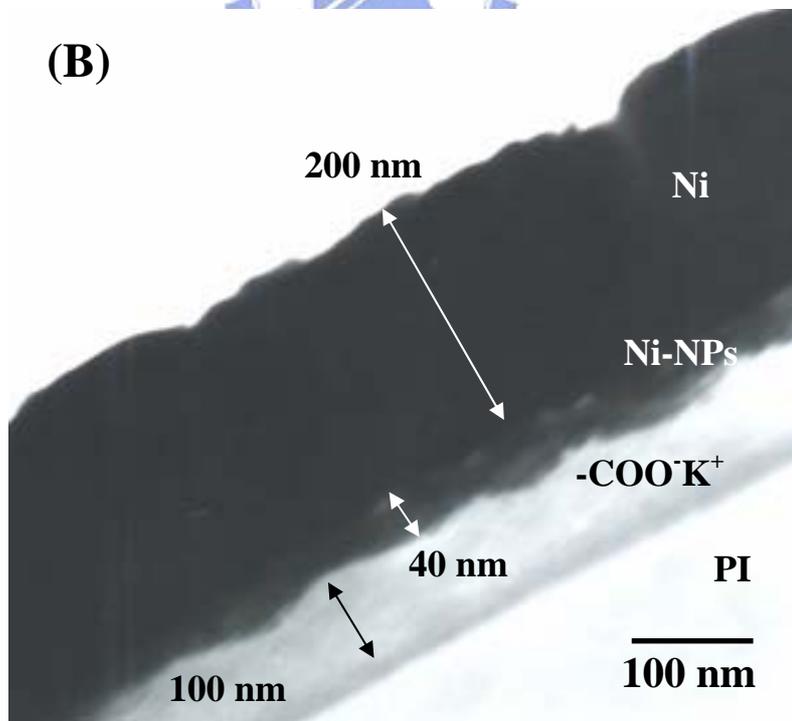


圖 5-5-3(B)、Ni/PI film 之 TEM 圖(KOH 處理 5 分鐘/ NiSO<sub>4</sub> 處理 5 分鐘/ NaBH<sub>4</sub> 處理 30 分鐘/ 鎳無電解電鍍 10 分鐘)。

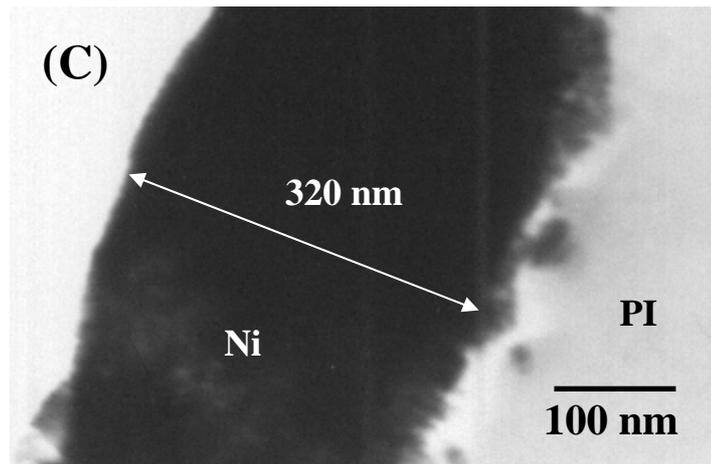


圖 5-5-3(C)、Ni/PI film 之 TEM 圖(KOH 處理 30 分鐘/ NiSO<sub>4</sub> 處理 5 分鐘/ NaBH<sub>4</sub> 處理 30 分鐘/ 鎳無電解電鍍 10 分鐘/ 熱處理 310°C 1 小時)。



#### 5-5-4、表面鎳金屬化 PI 製程的鎳金屬成長機制

根據 SEM 及 TEM 的形態學分析，可以大概推論此表面鎳金屬化 PI 製程的鎳金屬成長機制可以分為三個步驟，第一步驟為 Ni 奈米顆粒的還原析出機制(圖 5-5-4.1)，第二步驟為表面 Ni 奈米顆粒的無電解增大機制(圖 5-5-4.2)，第三步驟為表面 Ni 金屬的平坦化及增厚機制(圖 5-5-4.3)。首先在第一步驟過程中，由 TEM 的截面圖(圖 5-5-3(B))可知，當經過改變 KOH 處理時間、固定  $\text{Ni}^{2+}$  離子離子交換的時間，使  $\text{Ni}^{2+}$  離子定量分布在 PI 膜的表層形成  $-\text{COO}^-\text{Ni}^{2+}\text{OOC}-$  形態，當把試片放入  $\text{NaBH}_4$  水溶液後(如圖 5-5-4.1(a)所示)，如此一來，會使整個還原系統的  $\text{Ni}^{2+}$  離子有濃度差，當表面  $\text{Ni}^{2+}$  離子接觸到  $\text{NaBH}_4$  水溶液後，會即刻還原成 Ni 金屬顆粒，使試片表面  $\text{Ni}^{2+}$  離子濃度較低，而間接使較內層的  $\text{Ni}^{2+}$  離子往外層擴散，並且接觸還原劑而析出，所以由此還原劑水溶液所製作出來的 Ni 金屬層比較接近試片外層。當經過過量  $\text{NaBH}_4$  水溶液還原 30 分鐘後，即可得試片表面鎳奈米金屬化 PI 膜(如圖 5-5-4.1(b)所示)。在第二步驟過程中，由 SEM 圖(圖 5-5-2.2)及 TEM 圖(圖 5-5-3(B))可知，把第一步驟製作出的表面鎳奈米金屬化 PI 經由鎳無電解電鍍，可以發現原本 Ni 金屬顆粒大小會由無電解時間的拉長而慢慢變大，而由 TEM 截面圖可知，在黑色無電解電鍍層及白色 PI 之間會有一層較黑灰色的一層，由此推測出此第二步驟過程中，主要是以表面 Ni 奈米顆粒的增大為主，而相對於較內層的 Ni 奈米顆粒比較沒有增大的情形產生。在第三步驟過程中，當步驟二的試片表面達到一定平坦度及密度分佈過後，試片主要是以 Ni 金屬層的增厚為主，而其增厚的機制可以經由鎳無電解電鍍的公式(P. 24)可以推出。

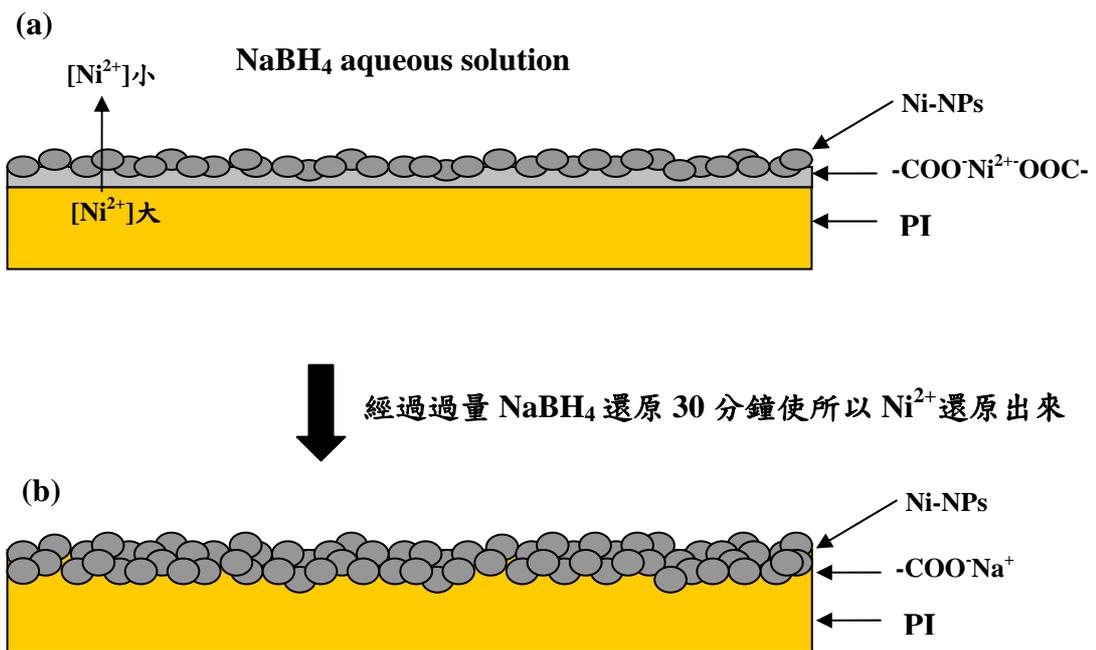


圖 5-5-4.1、Ni 奈米顆粒的還原析出機制。

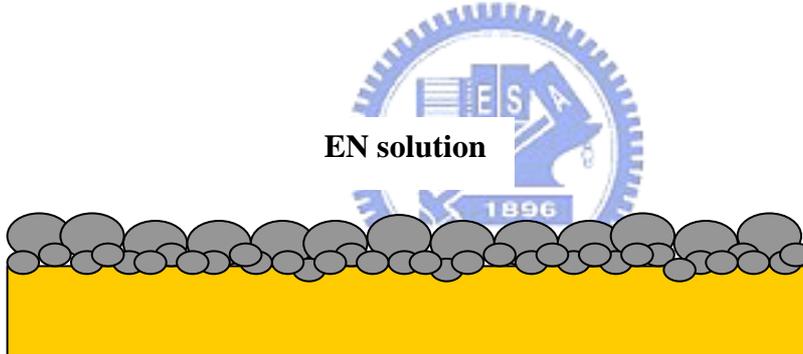


圖 5-5-4.2、表面 Ni 奈米顆粒的無電解增大機制。

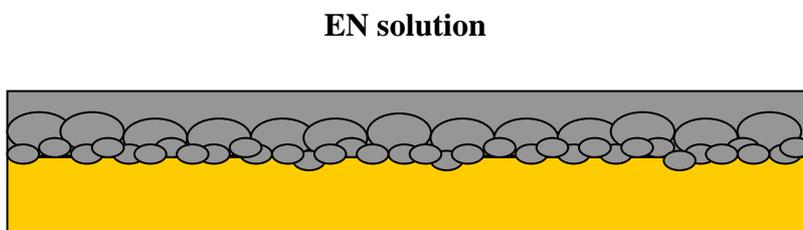


圖 5-5-4.3、表面 Ni 金屬的平坦化及增厚機制。

## 5-6、表面金屬化的聚亞醯胺表面電阻探討

表 5-6 為用四點探針對於聚亞醯胺表面金屬化流程的表面電阻值探討。(1)為未經過任何處理過的 PI，因為電阻值大過量測範圍，所以用四點探針量測不出其表面電阻值。(2) Ni-NPs/ PI film：為 KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘及 NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘，所得出的聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化薄層，在製作完畢後直接去進行表面電阻值的量測，可以測出表面電阻為 15.88M Ω/cm<sup>2</sup>。(3) Ni-NPs/ PI film：為 KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘及 NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘，所得出的聚亞醯胺表面 Ni 奈米金屬化薄層，在製作完畢後隔一天以後進行表面電阻值的量測，可能是奈米金屬表面鈍化的原因，電阻值變大而超出量測範圍，所以用四點探針量測不出表面電阻值。(4) Ni/ PI film：為 KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘及鎳無電解電鍍 10 分鐘後，其測出的表面電阻值為 6.44 Ω/cm<sup>2</sup>。(5) KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 110°C 一個小時，其測出的表面電阻值為 3.45 Ω/cm<sup>2</sup>。(6) KOH 水溶液處理 30 分鐘後、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 310°C 一個小時，其測出的表面電阻值為 0.83 Ω/cm<sup>2</sup>，此低電阻值對於往後進行直接電鍍銅的步驟已經十分可行。

表 5-6、The surface resistance of bare PI, modified by using the alkaline hydrolysis and ion exchange with nickel ions.

Sample (Mode: V/I)	Current ( $\mu\text{A}$ )	Volt (mV)	Surface resistance ( $\Omega/\text{cm}^2$ )
(1) PI	---	---	---
(2) Ni-NPs/ PI (directly measured after modified)	100	1000	15.88M
(3) Ni-NPs/ PI films (measured after modified for over 1 day)	---	---	---
(4) Ni/ PI films (without annealing)	100	10	6.44
(5) Ni/ PI films (annealing 110°C/ 1h)	100	10	3.45
(6) Ni/ PI films (annealing 310°C/ 1h)	100	10	0.83

---: the surface resistance was not detected from four point probe.

### 5-7、表面金屬化的聚亞醯胺接著性測試

圖 5-7.1 與圖 5-7.2 分別為 Ni/ PI film 百格測試前、後的圖片，而此 Ni/ PI film 為經過 KOH 水溶液處理 30 分鐘、NiSO<sub>4</sub> 水溶液處理 5 分鐘、NaBH<sub>4</sub> 水溶液處理 30 分鐘、鎳無電解電鍍 10 分鐘及熱處理 310°C 一個小時的試片。圖 5-7.1 為用百格刀刮出 100 格的方格在 Ni/ PI film 上，而每小格為 1mm ×1mm。圖 5-7.2 為使用 3M Scotch 的 610-1PK 膠帶平貼在刮出來的百格處所撕下後的樣貌，可以發現在測試前後沒有任何明顯的剝離痕跡，所以由 ASTM D3359-95 可知，此試片為最高的等級 5B。

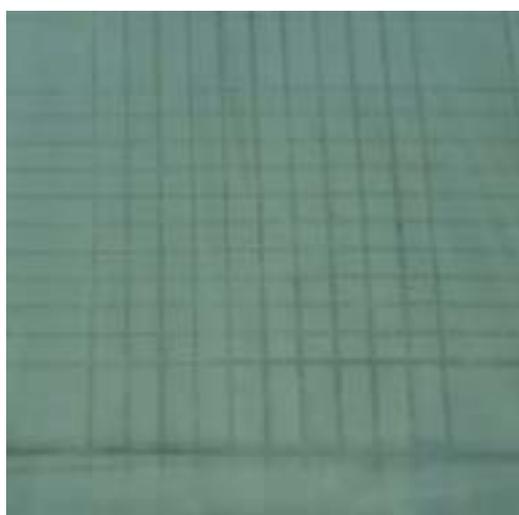


圖 5-7.1、Ni/ PI film 百格測試前。

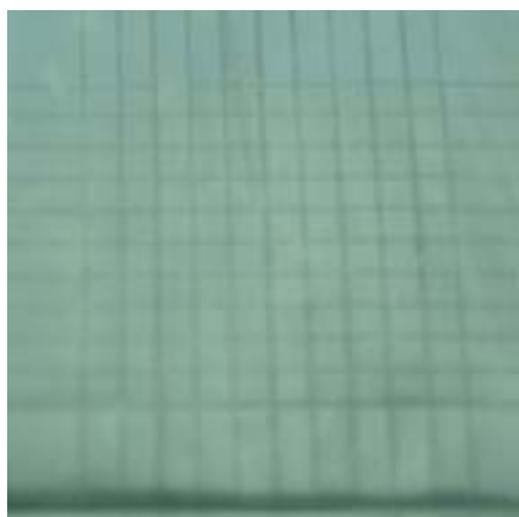


圖 5-7.2、Ni/ PI film 百格測試後。

### 5-8、表面金屬化的聚亞醯胺蝕刻線路測試

圖 5-8.1 為製作出的表面金屬化聚亞醯胺膜，經由貼上乾式光阻、UV 曝光及  $\text{CuCl}_2$  蝕刻，所得出的 Ni 線路圖，細的線為 1.5 mm，較粗的線為 3 mm。



圖 5-8.1、聚亞醯胺表面 Ni 金屬化線路。

圖 5-8.2 為偏光顯微鏡( $\times 25$ )下，觀測出來蝕刻的線路，巨觀看來型態完整沒有任何 Ni 與 PI 之間的剝離或破壞。

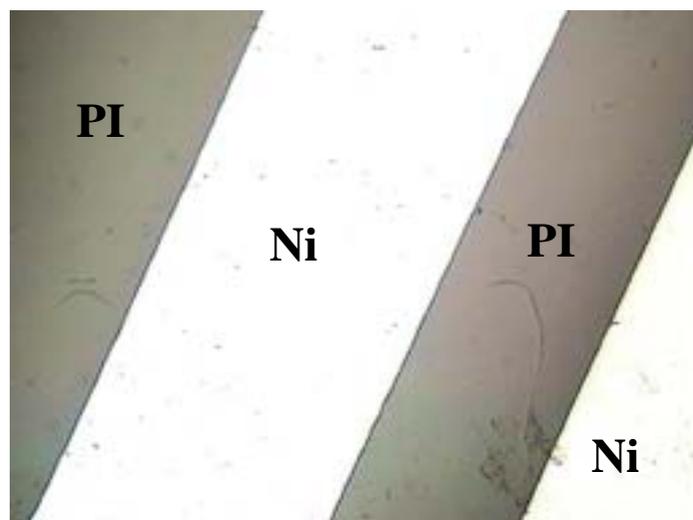


圖 5-8.2、偏光顯微鏡下的聚亞醯胺表面 Ni 金屬化線路。

圖 5-8.3 為 SEM 下觀察此表面 Ni 金屬化 PI，經由乾式光阻製作出的線路邊界，左邊為 PI 基材，右邊為化學合成出的 Ni 金屬，可以看出此 Ni 線的邊界大約有  $2-3\ \mu\text{m}$  的模糊區域，表示這對於製作  $10-50\ \mu\text{m}$  的線寬應該是可行的，推論如果應用濕式光阻去製作金屬線路，應該會使邊界的解析度更好。

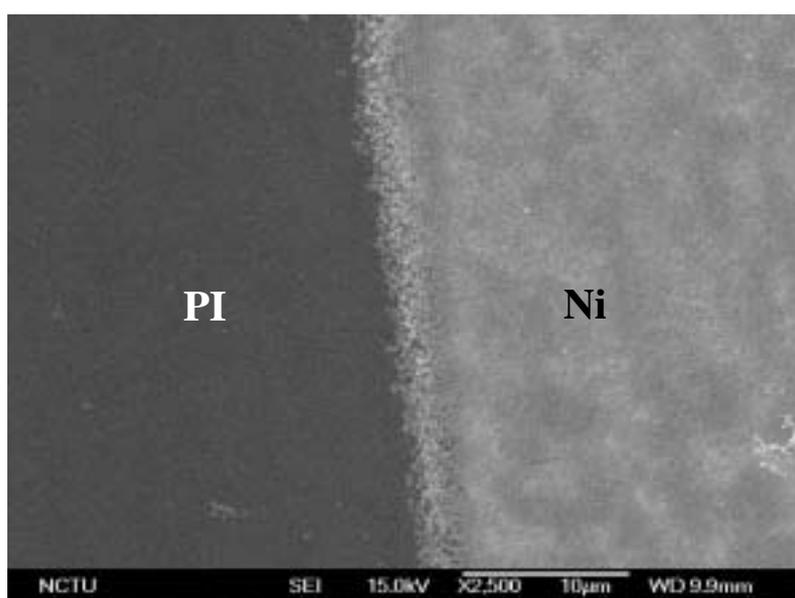


圖 5-8.3、SEM 下的聚亞醯胺表面 Ni 金屬化線路。