

無電鍍 NiP 析鍍於矽基材及應用於生長奈米碳纖之研究

研究生：蔡定侃

指導教授：朝春光 博士

國立交通大學

材料科學與工程研究所

摘要

本研究針對 pH 5.2 4.2 , P 含量為 10.7 20.3 at% 的無電鍍 NiP , 在矽基材的析鍍行為、析鍍機制以及鍍層的結晶形態 , 做一深入徹底的探討 , 使用 FESEM 與 AFM 觀察 NiP 鍍層之表面形貌影像 , TEM 進行 NiP 鍍層之橫截面影像及晶格影像觀察 , 並以 EDS 進行成份分析。另外 , 利用 20.3 at% P 含量的無電鍍 NiP 合金做為催化金屬 , 以 MHCVD 法生長 CNFs , 探討 CNFs 的生長形態 結構以及場發射性質。

實驗結果顯示 , 操作溫度 65 90 , P 含量 10.7 20.3 at% 的無電鍍 NiP , 在矽基材的鍍層結構均呈柱狀結構 , 其析鍍反應機制為電化學機制 , 10.7 at% P 含量的 NiP 鍍層在 65 90 之析鍍速率為 5.62 26.02 $\mu\text{m/hr}$, 析鍍活化能為 16.66 Kcal mole^{-1} 。15.2 at% P 含量的 NiP 鍍層在 65 90 之析鍍速率為 2.56 18.72 $\mu\text{m/hr}$, 析鍍活化能為 18.99 Kcal mole^{-1} 。20.3 at% P 含量的 NiP

鍍層在 65 90 之析鍍速率為 1.37 12.49 $\mu\text{m/hr}$ ，析鍍活化能為 22.13 Kcal mole^{-1} 。無電鍍 NiP 鍍層之結晶性的觀察結果顯示；Ni 原子的有序排列範圍隨 P 含量增加而減小，P 含量從 10.7 at% 增至 20.3 at%，有序排列範圍大小約從 8 nm 降至 1.5 nm。

以無電鍍 NiP 為催化金屬所生長之 CNFs 呈彎曲形貌，纖體內部具泡狀空孔，CNFs 的成長速率和 NiP 催化合金的厚度有關，增加 NiP 合金的厚度會使 CNFs 的成長速率降低，CNFs 的直徑隨著催化合金膜厚的增加而增加。Raman 光譜的分析結果，以 NiP 合金膜為催化金屬所生長之 CNFs，具有相當程度的結晶化，HRTEM 的晶格影像顯示，CNFs 為多壁的奈米碳纖，纖體由含有缺陷之平行石墨層所構成，並且與纖體軸向呈一傾斜角度。膜厚 20 nm 的 NiP 催化合金膜所生長之 CNFs，起始電場約為 0.11 $\text{V}/\mu\text{m}$ ，門檻電場約為 3.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ ，最高電流密度約可達 32.8 mA/cm^2 。膜厚 30 nm 和 40 nm 的 NiP 催化合金膜所生長之 CNFs，其起始電場幾乎相同，約為 0.22 $\text{V}/\mu\text{m}$ ，但其門檻電場分別約為 3.4 和 4.1 $\text{V}/\mu\text{m}$ ，而其最高電流密度分別可到達 30.1 mA/cm^2 和 23.7 mA/cm^2 。

The study of the electroless NiP deposition on silicon and the application for the growth of carbon nanofibers

Student : Ting-Kan Tsai Advisor : Chuen-Guang Chao

Department of Materials Science and Engineering

National Chiao Tung University

ABSTRACT

The deposition behavior, deposition mechanism, deposition rate and crystallinity of the electroless NiP with 10.7 – 20.3 at % P deposited on Si substrate are studied using transmission electron microscope (TEM), field emission scanning electron microscope (FESEM), atom force microscope (AFM), and energy dispersive X-ray spectrum (EDS). The carbon nanofibers (CNFs) were grown on an electroless NiP catalyst with 20.3 at % P deposited on Si substrate in a microwave heating chemical vapor deposition (MHCVD) system. The growth morphology, graphite structure and field emission properties of the NiP catalyzed-CNFs have been studied.

Combining cross-sectional and surface observations show that the

reaction mechanism of electroless NiP on Si is an electrochemical mechanism and the deposits are composed of a columnar structure grown along the vertical direction of the substrate surface. The phosphorus content does not have influence on the deposition behavior but affects the crystallinity of the deposits. The as-deposited NiP with 10.7 at% P consists of Ni nanocrystal about 3~8 nm distributed randomly in the deposits and the activation energy is 16.66 Kcal mole⁻¹. The deposition rates for the deposits with 10.7 at% P plated at 65,70,80 and 90 are 5.62, 7.09, 15.37 and 26.02 μm/hr, respectively. The size of nanocrystal in the deposits with 15.2 at% P is about 2~5 nm and the activation energy of the deposit is 18.99 Kcal mole⁻¹. The deposition rates for the deposits with 15.2 at% P plated at 65,70,80 and 90 are 2.56, 4.97, 10.37 and 18.72 μm/hr, respectively. The deposit with 20.3 at% P has a smaller order range under 1.5 nm and the activation energy of the deposit is 22.13 Kcal mole⁻¹. The grain size of the deposit decreases as its phosphorus content increases. The deposition rates for the deposits with 20.3 at% P plated at 65,70,80 and 90 are 1.37, 1.84, 5.08 and 12.49 μm/hr, respectively.

The CNFs catalyzed by the electroless NiP is not vertically aligned

but randomly tangled. There are many bubble voids at the inside of CNFs. The growth rate of the CNFs decreases and the diameter of the CNFs increases as the thickness of the NiP catalyst film increases. The observations of Raman and HRTEM reveal that CNFs have a multiwalled structure and are composed of parallel graphite planes with defects tilted from their axis. Field emission measurement indicates that the NiP catalyzed-CNFs have excellent field emission properties. It is showed that there is a strong correlation between the diameter, growth rate and field emission properties of the CNFs and the thickness of the electroless NiP catalyst film.



誌謝

本論文承蒙指導教授朝春光博士的悉心指導，方能順利完成，僅藉此向老師致上衷心的謝意，感謝老師多年來的教導與鼓勵，使我在學識上及為人處世方面有所精進。本論文亦經陳文照教授、陳克昌教授、李勝隆教授、楊哲人教授及本所涂肇嘉教授的悉心審核及指正建議，促使本論文更加完整，在此誠致謝忱。

由衷感謝屏東科技大學材料所所長陳文照教授在論文與 TEM 的指導，同事劉偉隆及謝淑惠在論文及實驗上的幫忙，清大莊佳智在 CVD 及電性量測的協助，實驗室李秉璋、陳仁君、陳俊沐、蔡欣瑩、陳建仲、陳蓉萱等學長學弟妹的幫忙與協助，另外感謝虎尾科技大學提供此一進修機會，以及材料系同仁在個人進修期間的配合協助，在此一併致上最誠摯的謝意。

家人的關懷與付出，是我這段時間裡精神上最大的支柱與鼓勵。感激雙親的辛苦栽培，兄姊的關懷，摯愛妻子的默默付出，還有兩個可愛的兒子，謝謝您們！

再次誠摯地感謝所有關心及幫忙的人，謝謝！

目 錄

中文摘要
英文摘要
誌謝
目錄
表目錄
圖目錄



第一章 前言	1
第二章 文獻回顧	4
2-1 無電鍍鎳析鍍	4
2-1-1 簡介	4
2-1-2 無電鍍鎳鍍液	5
2-1-3 無電鍍鎳的化學熱力學	7
2-1-4 無電鍍 NiP 之反應機制	10
2-1-5 無電鍍 NiP 之結晶性	14
2-1-6 在矽基材析鍍無電鍍 NiP	16

2-2 奈米碳纖	22
2-2-1 簡介	22
2-2-2 奈米碳纖的結構特性	23
2-2-3 奈米碳纖的生長機制	25
2-2-4 奈米碳纖的生長特性	27
2-2-5 碳奈米結構之場發射特性	29
第三章 實驗方法與分析技術	40
3-1 無電鍍鎳析鍍製程	40
3-1-1 Si 基材	40
3-1-2 Si 基材之前處理	40
3-1-3 無電鍍 NiP 析鍍	41
3-1-4 無電鍍 NiP 之成分鑑定	42
3-1-5 無電鍍 NiP 析鍍形態與機制的觀察	43
3-1-6 無電鍍 NiP 之析鍍速率與活化能	43
3-1-7 無電鍍 NiP 之結晶性觀察	44
3-2 奈米碳纖之製程與分析	44
3-2-1 NiP 催化金屬之析鍍	44
3-2-2 奈米碳纖之製程	45
3-2-3 NiP 催化合金之形態觀察	45

3-2-4 CNFs 形態的觀察.....	46
3-2-5 CNFs 的結構鑑定.....	46
3-2-6 CNFs 的場發射電性量測.....	47
3-3 電子顯微鏡試片之製作與相結構鑑定.....	47
3-3-1 電子顯微鏡試片之製作.....	47
3-3-2 相結構鑑定.....	49
第四章 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍形態.....	53
4-1 無電鍍 NiP 之鍍層結構.....	53
4-2 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍形態.....	54
4-2-1 敏化處理.....	58
4-2-2 活化處理.....	59
4-2-3 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍形態.....	60
第五章 無電鍍 NiP 在矽基材析鍍之反應機制.....	77
第六章 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍速率與活化能.....	89
6-1 pH 5.2.....	89
6-2 pH 4.8.....	90
6-3 pH 4.2.....	90
第七章 無電鍍 NiP 之結晶性.....	101
第八章 以無電鍍 NiP 生長奈米碳纖.....	108

8-1 NiP 催化合金的型態.....	108
8-2 CNFs 的生長.....	109
8-3 形態觀察.....	110
8-4 結構分析.....	111
8-5 場發射性質量測.....	112
第九章 結論與未來研究方向.....	123
9-1 結論.....	123
9-1-1 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍行為.....	123
9-1-2 以無電鍍 NiP 為催化金屬生長 CNFs.....	124
9-2 未來之研究方向.....	125
參考文獻.....	127



表目錄

表 3-1 矽晶片之規格.....	51
表 3-2 無電鍍 NiP 鍍液配方與操作條件.....	51
表 6-1 鍍液 pH 5.2 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值.....	92
表 6-2 鍍液 pH 4.8 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值.....	93
表 6-3 鍍液 pH 4.2 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值.....	94



圖目錄

圖 2-1 Ni - P 平衡相圖.....	32
圖 2-2 Ishibashi 之局部電池 (local cell) 反應模型.....	32
圖 2-3 Takano 之 SiO ₂ 反應機制.....	33
圖 2-4 依管徑大小區分之各種一維形態的碳材.....	34
圖 2-5 Baker 所提之 CNFs 生長機制.....	35
圖 2-6 不規則狀 CNFs 的生長行為.....	35
圖 2-7 管狀 CNFs 的生長機制.....	36
圖 2-8 圓錐狀 (cone like) CNFs 的生長機制.....	36
圖 2-9 CNFs 之生長速率曲線.....	37
圖 2-10 催化金屬顆粒大小對 CNFs 生長速率的影響.....	38
圖 2-11 催化金屬 Co 生長 CNFs 之活化能.....	38
圖 2-12 CNFs 生長與氣化之可逆性示意圖.....	39
圖 2-13 (a) 鑽石薄膜與 (b) 奈米碳管之場發射行為.....	39
圖 3-1 微波加熱化學氣相沉積法 (MHCVD) 之設備裝置.....	52
圖 4-1 pH 5.2 , 析鍍溫度 90 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM 橫截面影像.....	65
圖 4-2 pH 5.2 , 析鍍溫度 80 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	

橫截面影像.....	65
圖 4-3 pH 5.2 , 析鍍溫度 70 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	66
圖 4-4 pH 5.2 , 析鍍溫度 65 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	66
圖 4-5 pH 4.8 , 析鍍溫度 90 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	67
圖 4-6 pH 4.8 , 析鍍溫度 65 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	67
圖 4-7 pH 4.2 , 析鍍溫度 90 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	68
圖 4-8 pH 4.2 , 析鍍溫度 65 , 析鍍時間 10min 的 NiP 鍍層 FESEM	
橫截面影像.....	68
圖 4-9 敏化試片 TEM 橫截面影像.....	69
圖 4-10 敏化試片之 TEM 表面形貌影像.....	69
圖 4-11 敏化試片之電子束繞射圖.....	70
圖 4-12 敏化試片之 EDS 能譜分析圖.....	70
圖 4-13 活化試片之 TEM 橫截面影像.....	71
圖 4-14 活化試片之 FESEM 表面形貌影像.....	71

圖 4-15 活化試片之 TEM 表面形貌影像.....	71
圖 4-16 活化試片之 EDS 能譜分析圖.....	72
圖 4-17 活化試片之 TEM 擇區繞射圖.....	72
圖 4-18 (a) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影 像, 析鍍時間 2s.....	73
圖 4-18 (b) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影 像, 析鍍時間 4s.....	73
圖 4-18 (c) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影 像, 析鍍時間 6s.....	73
圖 4-18 (d) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影 像, 析鍍時間 15s.....	73
圖 4-18 (e) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影 像, 析鍍時間 60s.....	73
圖 4-19 (a) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形 貌影像, 析鍍時間 2s.....	74
圖 4-19 (b) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形 貌影像, 析鍍時間 4s.....	74
圖 4-19 (c) pH 5.2, 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形 貌影像, 析鍍時間 6s.....	74

圖 4-19 (d) pH 5.2 , 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形貌影像 , 析鍍時間 15s.....	74
圖 4-19 (e) pH 5.2 , 析鍍溫度 70 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形貌影像 , 析鍍時間 60s.....	75
圖 4-20 pH 5.2 , 析鍍溫度 70 , 析鍍時間 2s 的無電鍍 NiP 之 EDS 能譜分析圖.....	76
圖 4-21 pH 5.2 , 析鍍溫度 70 , 析鍍時間 4s 的無電鍍 NiP 之 EDS 能譜分析圖.....	76
圖 5-1 基材為導體但不具催化能力之氫原子機制.....	83
圖 5-2 基材為導體但不具催化能力之氫離子傳輸機制.....	83
圖 5-3 基材為導體但不具催化能力之金屬氫氧基機制.....	84
圖 5-4 基材為導體但不具催化能力之電化學機制.....	84
圖 5-5 活化試片的 AFM 表面形貌影像.....	85
圖 5-6 析鍍時間 2s 的 AFM 表面形貌影像.....	85
圖 5-7 析鍍時間 4s 的 AFM 表面形貌影像.....	86
圖 5-8 析鍍時間 6s 的 AFM 表面形貌影像.....	86
圖 5-9 析鍍時間 4s 的 TEM 表面形貌影像.....	87
圖 5-10 無電鍍 NiP 在經 SnCl ₂ /HCl 及 PdCl ₂ /HCl 敏化活化處理後的矽 基材上的析鍍行為.....	88

圖 6-1 鍍液 pH 5.2 , 不同溫度 (65 、 70 、 80 、 90) 之 NiP 鍍層厚度對析鍍時間做圖.....	95
圖 6-2 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 5.2 之活化能.....	96
圖 6-3 鍍液 pH 4.8 , 不同溫度 (65 、 70 、 80 、 90) 之 NiP 鍍層厚度對析鍍時間做圖.....	97
圖 6-4 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 4.8 之活化能.....	98
圖 6-5 鍍液 pH 4.2 , 不同溫度 (65 、 70 、 80 、 90) 之 NiP 鍍層厚度對析鍍時間做圖.....	99
圖 6-6 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 4.2 之活化能.....	100
圖 7-1 pH 5.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像.....	105
圖 7-2 pH 5.2 無電鍍 NiP 析鍍層的繞射圖案.....	105
圖 7-3 pH 4.8 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像.....	106
圖 7-4 pH 4.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像.....	107
圖 7-5 pH 4.2 無電鍍 NiP 析鍍層的繞射圖案.....	107
圖 8-1 無電鍍 NiP 催化合金膜之 TEM 橫截面影像, NiP 厚度分別為(a) 20nm、(b) 30nm、(c) 40nm.....	116
圖 8-2 NiP 催化合金膜之 AFM 表面型態影像 , NiP 膜厚分別為 (a) 20nm (b)30nm (c)40nm.....	117
圖 8-3 CNFs 在不同膜厚的 NiP 催化合金膜上生長 7 分鐘之 SEM 表面	

型態，生長溫度為 650 ，NiP 厚度分別為(a) 20nm、(b)	
30nm、(c) 40nm.....	118
圖 8-4 CNFs 在不同膜厚的 NiP 催化合金膜上生長 10 分鐘之 SEM 表面	
型態，生長溫度為 650 ，NiP 厚度分別為(a) 20nm、(b)	
30nm、(c) 40nm	119
圖 8-5 CNFs 之 TEM 影像.....	120
圖 8-6 CNFs 之 RAMAN 光譜分析圖.....	120
圖 8-7 CNFs 之 HRTEM 晶格影像.....	121
圖 8-8 CNFs 的場發射電流密度與電場(I-V)曲線.....	122
圖 8-9 圖 8-8 所對應的 Fowler-Norheim(F-N)曲線.....	122

