

## 第一章 前言

自從 1946 年 Brenner 和 Ridell (1) 成功地發表非粉狀的無電鍍鎳析鍍技術後，即有大量的相關研究與文獻被提出與發表。由於無電鍍鎳析鍍具有設備簡單、操作方便、價格便宜等特性，使得無電鍍鎳析鍍廣泛地被使用於航太、汽車、化學及精密機械等工業 (2-4)，另外，因為無電鍍析鍍具析鍍選擇性，也使得無電鍍析鍍技術被應用於電子及半導體工業，如 P-N 接面 (P-N junction) (5,6)、歐姆接觸 (ohmic contact) (7)、通道充填 (filling vias) (8)、印刷電路板 (patterning printed circuit board) (9) 以及電子構裝之覆晶凸塊 (flip chip bump) (10) 等，最近；Lohau (11-13) 等人更是成功地利用無電鍍析鍍技術，在矽晶片上製作奈米結構，應用於奈米元件的製備，並認為無電鍍析鍍法具量產潛力 (14)。顯見；無電鍍鎳析鍍除了應用於傳統的表面改質之外，也逐漸地使用於 IC 產業以及奈米科技的研發與製備，發展潛力值得重視。

科學研究的進步與工業應用的需求，促進了無電鍍鎳析鍍技術的應用發展，無電鍍鎳析鍍應用於金屬或塑膠基材的表面改質，已經是一項非常成熟的析鍍技術，但是無電鍍鎳在矽基材上的析鍍，由於存在著一定的困難度，使得其相關的研究受到限制，儘管仍有少數的文

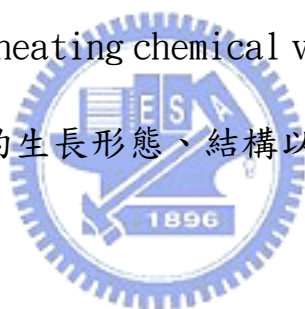
獻探討曾經被提出 (5,7,15-23)，但是均著重於 IC 製程的應用或是界面電性的探討，有關無電鍍鎳在矽基材的析鍍行為、析鍍機制或是鍍層結構性質，則較少有相關的研究報導 (5, 16, 23)。對於析鍍行為、析鍍機制的認識與瞭解有助於析鍍製程的控管以及鍍層結構性質的改善，也因此對於無電鍍鎳在矽基材的析鍍行為與機制，做徹底的探討，有其必要性與重要性。

奈米碳管 (carbon nanotubes, CNTs) 的發現 (24)，使得一維奈米碳材的各種優越性能受到廣泛的注意，各種相關的研究，如製備方法、生長形態、生長機制以及性質與應用，均有大量的文獻探討被提出 (25-33)。奈米碳纖 (carbon nanofibers, CNFs) 是一種管徑尺寸約為 50~150 nm 的一維碳奈米結構 (34)，除了管徑較大，結晶性較差之外，其結構和外觀形貌均與 CNTs 極為相似，且與 CNTs 一樣具備高長寬比、小尖端曲率半徑、高機械強度、良好的化學穩定性、吸附性以及場發射特性等特殊物理化學性質，使得 CNFs 在場發射 (35-38)、電化學 (39,40) 與儲氫 (41-43) 的應用、受到廣泛的探討。CNFs 的製備方法中，化學氣相沉積法 (chemical vapor deposition, CVD) 因具備簡單、量產、易商業化的特性而被廣泛地使用於生長 CNFs (44,45)，以 CVD 法生長 CNFs 需借助催化金屬 (如：Fe、Co、Ni 等)，方能在較低的溫度熱解碳氫氣體生長 CNFs，催化金

屬的種類、形態及性質對於 CNFs 的生長有著深鉅的影響 (46-49)。

大部分催化金屬的製備，需藉由價格昂貴的真空蒸鍍設備或是製程複雜的化學合成技術，且須對催化金屬進行適當的前處理，使得以 CVD 法生長 CNFs 變得複雜、困難且不符合經濟效益，因此，如何簡化催化金屬的製備是一重要課題。

本研究的主要目的，是希望針對無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍行為、析鍍機制以及鍍層的結晶形態，做一深入的探討，並利用操作簡單、價格便宜的無電鍍 NiP 合金做為催化金屬，以微波加熱化學氣相沉積法(microwave heating chemical vapor deposition, MHCVD)生長 CNFs，探討 CNFs 的生長形態、結構以及場發射性質。



## 第二章 文獻回顧

### 2-1 無電鍍鎳析鍍 (*Electroless Nickel Deposition*)

#### 2-1-1 簡介

無電鍍鎳析鍍基本上是一種化學析鍍技術。有別於一般電鍍法，無需借助外加電源提供電子的析鍍方法，其析鍍原理是利用溶液中的化學反應物（還原劑）提供電子，在具催化活性的表面上，將鎳離子還原成金屬鎳而沉積，故稱之為無電鍍鎳，但其本質仍為一氧化還原反應，需靠電子的轉移，完成金屬沉積之析鍍行為。

金屬鎳本身即具備催化活性，已沉積析鍍的金屬鎳又可以成為後續析鍍的催化活性表面，使得析鍍反應得以持續進行，因這種自身催化的性質，無電鍍鎳析鍍又稱為自催化析鍍。若使用次磷酸鹽為還原劑，次磷酸鹽中的磷會與鎳同時析鍍成為鎳磷合金 (NiP)。

早在 1845 年 Wartz (50) 即發現次磷酸鹽在水溶液中可以還原出金屬鎳，Roux (51) 亦曾在 1916 年進行過無電鍍鎳的相關試驗，但是都沒有成功。直到 1946 年，美國國家標準局的 Brenner 和 Riddell (1) 才成功的發表非粉狀鎳的無電鍍析鍍技術，並了解 NiP 析鍍層的自催化特性，無電鍍鎳的析鍍技術才開始受到矚目並且進行深入的探討。

1947 年無電鍍 NiP 析鍍技術首度被應用於工業界，美國通用運輸公司以無電鍍 NiP 層做為化學儲槽車內壁的耐蝕層。無電鍍鎳的析鍍技術並於 1970 年至 1980 年間，開始大量的應用於工業界，1980 年至 1990 年之間，陸續地發展出高磷含量和低磷含量的 NiP 鍍層，使得無電鍍 NiP 的應用範圍更為廣泛。科學研究的進步與工業應用的需求，促進了無電鍍鎳析鍍技術的應用與發展，各種不同金屬、合金以及複合鍍的相關無電鍍技術，一一地被開發與探討。

由於無電鍍鎳析鍍具有設備簡單、操作方便、價格便宜等特性，使得無電鍍鎳析鍍廣泛地被使用於航太、汽車、化學及精密機械等工業，另外：因為無電鍍析鍍具析鍍選擇性，也使得無電鍍析鍍技術被應用於電子及半導體工業，最近，更是成功地利用無電鍍析鍍技術，在矽晶片上製作奈米結構，應用於奈米元件的製備，顯見；無電鍍鎳析鍍除了應用於傳統的表面改質之外，也逐漸地使用於 IC 產業以及奈米科技的研發與製備，發展潛力值得重視。

## 2-1-2 無電鍍鎳鍍液

無電鍍鎳鍍液可分為酸型鍍液(pH 4~6)和鹼型鍍液(pH 8~10)兩種，本實驗所使用的鍍液為酸型鍍液(pH 4~6)，酸型鍍液的特色是，蒸發所引起的鍍液損失量較少，鍍液比較安全且易於控制，而且析鍍

速率較快。

一般鍍液成分含有金屬鹽、還原劑、錯化劑、緩衝劑、安定劑及 pH 調整劑等主要成分，這些成分在析鍍過程均具有特殊及必要的功能。

### 1. 金屬鹽

提供欲析鍍金屬的金屬離子來源，以鍍鎳為例，常用的有硫酸鎳、氯化鎳…等，不同金屬鹽對析鍍速率及鍍層性質會有不同的影響。

### 2. 還原劑

提供金屬離子還原所需要的電子，使其還原成金屬原子析出，通常使用的還原劑有次磷酸鈉、硼氫化鈉、胺基硼…等，不同的基材表面對同一種還原劑的催化活性不同，也因此有不同的還原效果。

### 3. 錯化劑和緩衝劑

錯化劑的作用主要是與鎳離子進行絡合形成複雜的錯化合物，降低溶液中游離鎳離子的濃度，提高鍍液穩定性，可防止鎳離子和亞磷酸根離子反應成亞磷酸鎳沉澱，而造成鍍液瞬間分解。酸性鍍浴通常使用檸檬酸、丙酸、琥珀酸、羥基醋酸等。

一般使用的錯化劑也兼為緩衝劑，無電鍍鎳反應進行時，還原

劑不斷氧化，所生的氫離子造成鍍液的 pH 值下降，因此必須添加緩衝劑以減緩 pH 值的下降，大部分的錯化劑為有機弱酸，具有緩衝性能，能夠穩定鍍液的 pH 值。

#### 4. 安定劑

無電鍍鎳鍍液使用一段時間後會生成一些亞磷酸鎳的不溶性微粒(活性核)，此活性核會加速鍍液的瞬間分解。添加安定劑可遮蔽或吸收此活性核，而延長鍍液的壽命，安定劑通常使用硫化合物如硫脲(thiourea)，或重金屬離子如：鈹、鉛、錫等。而少量添加安定劑也可提高鍍面的光澤度。

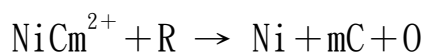
#### 5. pH 調整劑

調整鍍液的起始 pH 值以控制鍍膜品質。一般利用氨水或硫酸調整 pH 值。



### 2-1-3 無電鍍鎳的化學熱力學 (2)

無電鍍鎳析鍍是利用還原劑將溶液中的鎳離子還原，沉積在具催化活性的表面上。其反應為



C：錯化劑

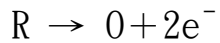
m：錯化劑之配位體數目

R：還原態之還原劑

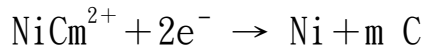
O：氧化態之還原劑

反應式可分成氧化反應與還原反應

氧化(陽極)反應



還原(陰極)反應



該氧化還原反應能否進行的熱力學判斷依據，是反應自由能的變化，

$\Delta G_{298}$ 。

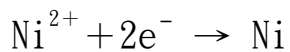
以次磷酸鹽做還原劑為例，無電鍍鎳反應的自由能變化如下：

氧化反應



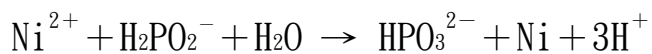
$$\Delta G_{298} = -23070 \text{ cal/mole}$$

還原反應



$$\Delta G_{298} = 10612 \text{ cal/mole}$$

總反應



$$\Delta G_{298} = -23070 + 10612 = -12458 \text{ cal/mole}$$



$\Delta G_{298} < 0$ ，表示由熱力學判斷，以次磷酸鹽為還原劑還原  $\text{Ni}^{2+}$  是可以進行的。

將無電鍍鎳反應視為一電化學反應，亦可利用該氧化還原反應之電池電動勢  $\Delta E^\circ$ ，做為反應能否進行的判斷依據

$$\Delta G = - nF \Delta E$$

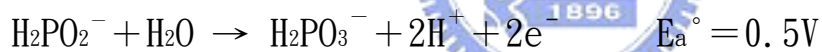
n：反應中電子轉移的數目

F：法拉第常數

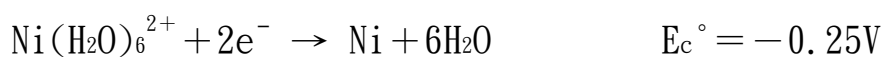
$\Delta E$ ：電池電動勢

以次磷酸鹽為還原劑之反應電動勢：

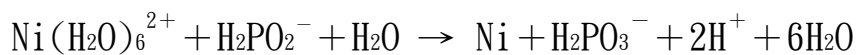
陽極反應



陰極反應



總反應



反應電動勢

$$\Delta E^\circ = 0.5\text{V} - 0.25\text{V} = 0.25\text{V} \text{ (SHE)}$$

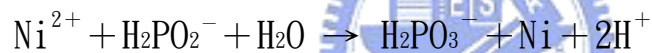
$\Delta E^\circ > 0$ ，表示自由能變化  $\Delta G^\circ < 0$ ，即反應能自發進行。所以；從標準電極電位  $E^\circ$  即可判斷反應能否進行，只要該還原劑的還原電位

比  $\text{Ni}^{2+}$  的還原電位負，該反應即可自發進行。

#### 2-1-4 無電鍍 NiP 之反應機制 (2)

無電鍍鎳析鍍反應為一種固液兩相系統的異質相 (heterogeneous) 反應，反應過程包括吸附、脫附、催化活性、氧化還原、以及錯化合物解離等複雜過程，使得真正的反應機制，至今仍然無法確定。不同的還原劑有不同的反應機制，本章節僅就次磷酸鹽為還原劑之相關反應機制提出討論。

以  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  做為還原劑，在酸性介質之無電鍍反應式為



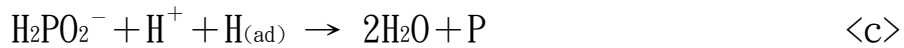
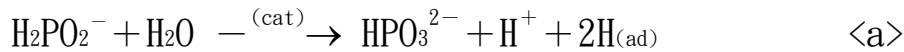
此析鍍反應包括幾個必須的基本步驟：

- <1>反應物 ( $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ ) 向催化活性表面擴散
- <2>反應物吸附在催化活性表面
- <3>反應物在催化活性表面上發生反應
- <4>產物 ( $\text{H}^+$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_3^-$ ) 從表面層脫附
- <5>產物擴散離開表面

由 Brenner 以及 Riddell 等多位學者的文獻探討中，無電鍍 NiP 大致可歸納出四種可能的反應機制，包括：<1>氫原子機制，<2>氫離子傳輸機制，<3>電化學機制和<4>金屬氫氧化物機制。

### <1> 氫原子機制 (1)

氫原子機制是 Brenner 和 Riddell 在 1946 年提出的反應機制，氫原子理論認為，真正還原鎳離子的物質是吸附在催化活性表面的氫原子。



(ad)表示吸附，(cat)表示催化活性

反應式<a>表示次磷酸根在催化活性表面上水解放出氫原子，並吸附在催化表面。

反應式<b>表示吸附在催化表面的氫原子還原鎳的過程。

反應式<c>表示吸附在催化表面的氫原子還原磷的過程。

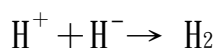
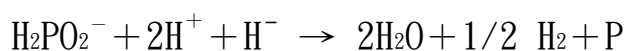
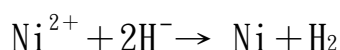
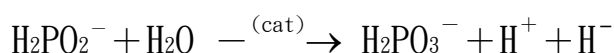
反應式<d>原子氫相互結合成為氫氣析出。

由反應式<b>與<c>可知， $\text{H}^+$ 的濃度增加，pH 值降低，會降低 Ni 的析鍍速率，且磷含量會隨之增加。pH 值的周期性改變，導致磷含量不同的層狀結構。

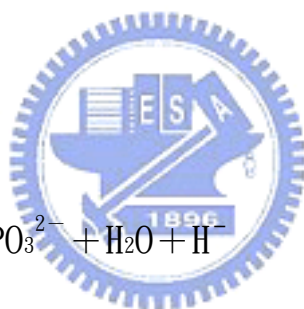
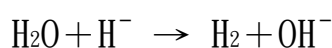
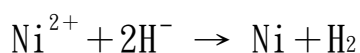
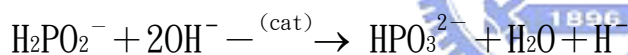
## <2> 氫離子傳輸機制 (52,53)

氫離子傳輸理論最早為 Hresch 所提出，並經 Lukes 在 1964 年修改而成。Lukes 認為；最初在次磷酸根離子裡， $\text{H}^-$  與磷是鍵結相連的，此反應機制可合理解釋 Ni 與 P 的共同還原沉積。

在酸性溶液



在鹼性溶液

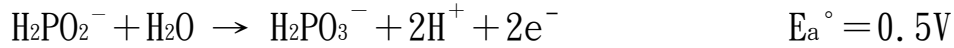


## <3> 電化學反應機制 (54,55)

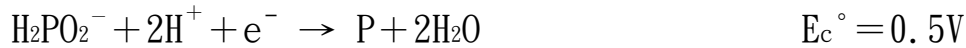
電化學反應機制起初仍為 Brenner 和 Riddel 所提出，經多人逐步修改而提出的較完善電化學反應理論，基本上；電化學反應理論認為  $\text{Ni}^{2+}$  被  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  還原的過程，是由陽極反應(次磷酸根氧化)與陰極反應( $\text{Ni}^{2+}$  還原)兩個獨立部分反應所組成，可由電極電位判斷反應過

程。

陽極反應



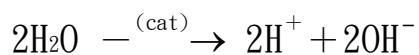
陰極反應

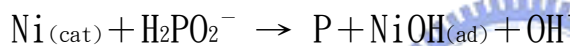
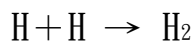
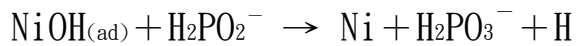
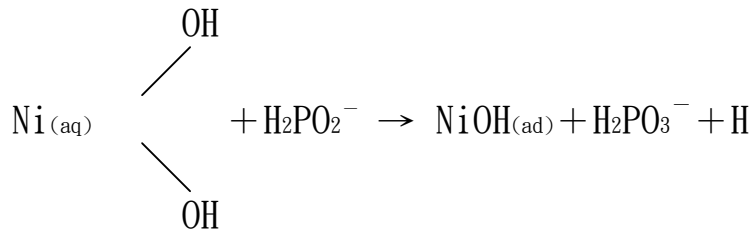
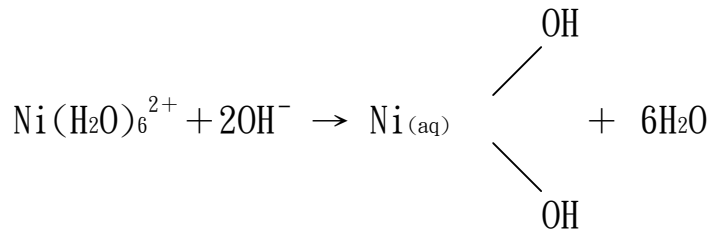


電化學反應機制將無電鍍 NiP 的析鍍反應，視為一個原電池反應，在催化活性表面上同時出現許多組相互競爭的氧化還原反應，反應系統為一多電極體系，亦即析鍍反應同時由許多個局部電池(local cell)裡的氧化、還原反應所構成。

#### <4>金屬氫氧化物機制 (56,57)

金屬氫氧化物機制於 1968 年為 Cavallotti 和 Salvage (56) 所提出，並有 Randin 和 Hinterman (57) 等學者相繼提出相同的研究論點。此機制與前述機制最大的不同，在於  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  扮演真正的還原劑作用， $\text{Ni}^{2+}$  水解後，形成鎳氫氧化物( $\text{NiOH}_{(\text{ad})}$ )，吸附在活性催化表面，再被  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  還原成 Ni 析出。





### 2-1-5 無電鍍 NiP 之結晶性

有關無電鍍 NiP 的結晶性，有相當多的文獻曾被提出，大致的結論是認為，P 含量的高低會影響 NiP 鍍層的結晶性，P 含量較低的 NiP 鍍層結構為微晶所構成，P 含量較高的 NiP 鍍層結構為非晶態，介於中間的 P 含量，其 NiP 鍍層結構則為微晶與非晶態混合。

Goldstein (58) 利用 X-ray 繞射探討 P 含量 12.5~17.4 at% 的無電鍍 NiP 析鍍層結構，Goldstein 認為 NiP 鍍層結構為非晶質，且與基材性質、鍍層厚度無關。Schlesinger (59)、Yamasaki (60) 及 Ogburn(61) 等人在其研究裡，利用 TEM 觀察及 interference function

分析繞射圖形，也認為無電鍍 NiP 的鍍層結構為非晶質。

另外;Graham(62)使用電子繞射及 X-ray 繞射探討 P 含量 8~16 at%的無電鍍 NiP 鍍層結構，顯示鍍層結構為含過飽和 P 含量的 NiP 固溶體，晶粒大小約 10 nm，並具有大量的疊差(stacking fault)缺陷。Cargill (63) 和 Dixmier (64) 使用 interference function 分析 X-ray 繞射圖案，認為無電鍍 NiP 是比液態結構具較高有序度的短程有序結構。Park 與 Lee(65)利用 TEM 與 X-ray 探討 13~17.5 at% P 含量的無電鍍 NiP 鍍層結構，並藉由 interference function、radial distribution function 以及 scherrer formula 分析，結果顯示鍍層由(111)方向的 fcc Ni-P 固溶體所構成，晶粒大小約 4~5 nm。Pai (66) 和 Chow (67) 的研究均指出，無電鍍 NiP 的結構為 fcc 的純 Ni 微晶，P 原子在 Ni 晶粒四周析出，P 含量越高，Ni 晶粒尺寸越小。Bagley (68) 的研究結果則認為，12.4 at% P 含量以下的無電鍍 NiP 具 3~4 nm 微晶結構，P 含量大於 15 at%的 NiP 鍍層則為非晶態結構。Mastuoka (69) 在其研究裡指出，P 含量 3~7.3 at%的 NiP 鍍層含有 1.4~11.9 nm 大小的微晶。Hur 和 Lee (70) 在 5086 鋁合金上析鍍 11.3~23 at% P 含量的無電鍍 NiP，結果顯示;P 含量低於 11.3 at%的 NiP 鍍層結構為大小約 5~10 nm 的含過飽和 P 含量之 Ni-P 固溶體，P 含量大於 11.3 at%則呈非晶質結構。Tyagi (71) 於 90 °C 在

鋁基材上析鍍 P 含量 13~21 at% 的無電鍍 NiP，利用結晶化熱處理的過程，觀察繞射圖案的變化，判斷 NiP 鍍層的初始結構，研究指出；13~15 at% P 含量的 NiP 鍍層為微晶，16~18 at% P 含量為微晶與非晶質混合，19~21 at% P 含量則為非晶質結構。Allen(72)與 Agarwala (73) 的研究結果與 Tyagi 的論點相似。

從 Ni-P 平衡相圖 (圖 2-1) (74)，P 在 Ni 的固容量幾乎為零，P 的析出極有可能只侷限在 Ni 晶粒的周圍發生，P 含量越高，Ni 晶粒的大小或是 Ni 原子的有序排列範圍就愈小，甚至成為非晶態，是合理的推論。



#### 2-1-6 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍

如前面之文獻探討所述，有關無電鍍析鍍技術及鍍層結構、性質的相關研究文獻，已被大量且廣泛地探討與發表，但是有關無電鍍 NiP 在 Si 基材之析鍍行為及鍍層結構的研究則非常少 (5, 16, 23)。近年來；半導體與電子元件工業的蓬勃發展，無電鍍析鍍技術除了具備析鍍選擇性、操作方便、設備簡單及價格便宜的優點之外，無電鍍 NiP 鍍層還具備良好的耐蝕性、熱穩定性、焊接性及導電性，使得無電鍍鎳析鍍被廣泛應用於半導體及其他電子產業製程。



## 1. 無電鍍 NiP 在矽基材析鍍之相關文獻

1957 年 Sullivan 與 Eigler (7) 首先利用無電鍍析鍍法，將 NiP 析鍍於 Si 基材上，做為歐姆接觸面(ohmic contacts)，但僅探討其附著性與電性，並未探討鍍層的結構。Iwasa (5) 則在 Si 晶片上析鍍 NiP 做為 P-N 接觸面(P-N junctions)，研究析鍍速率在 p-type Si 與 n-type Si 的差異及析鍍機制。Singh 和 Mitia (15) 則探討 NiP 鍍層中 P 含量對 NiP/Si 歐姆接觸面電阻的影響。Don (16) 探討無電鍍 NiP 與 Si 基材的界面電性。Wong (10) 於 1988 年利用無電鍍鎳具選擇性析鍍的特性，結合無電鍍鎳與浸鍍鋅錫合金的技術製作覆晶凸塊(flip chip bump)。Valova (75) 探討前處理與鍍液條件對 NiP 在 Si 基材之析鍍行為及鍍層成分的影響。Cachet (76) 一樣利用無電鍍 NiP 的選擇析鍍特性，在 Si 基材上製作 P-N 接觸面，傾向實用性的研究。Lin (19) 研究無電鍍 NiP 合金在 Pb-Sn 與 Al 墊(pad)間的擴散阻礙效果，以及將無電鍍 NiP 析鍍應用於 fine trench flip chip bump pad 的製程，Calvert (77) 將無電鍍鎳技術應用於光阻製程的金屬化。Dhar 與 Chakrabarti (78,79) 則利用無電鍍 NiP 在多孔性 Si 基材上，製作歐姆接觸面與整流接觸面(rectifying contact)。Furukawa (80) 利用無電鍍鎳技術，在 Si 基材上製作高長寬比的微結構，應用於 MENS 微電子元件製程。Lynch (17) 亦曾探討無電鍍

NiP 與 Si 基材之界面電性。Takano(22)利用無電鍍技術在 n-type Si 上製作直徑 210nm 的 Ni 點(dot)，應用於微電子元件製程。Li (81) 研究 NiP/Si 之 NiP 鍍層結晶性，表面形態與電子狀態等特性。Strandjord (82) 和 Rohan (83) 將無電鍍 NiP 應用於 IC 之封裝製程。綜合上述的文獻，可以瞭解利用無電鍍鍍技術在 Si 基材上析鍍 NiP 合金，有其學術探討與工業應用的重要性，但是上述的文獻報導均偏重於製程應用，對於 NiP 鍍層的析鍍條件與析鍍機制、組織結構的關係，較少有深入的探討。

## 2. 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍製程

在 Si 晶片上進行無電鍍析鍍，有兩項必須克服的是：<1>因 Si 晶片是一種不具催化活性的基材，在析鍍前必須先進行敏化與活化前處理，傳統的前處理是使用  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  與  $\text{PdCl}_2/\text{HCl}$  進行基材表面的敏化與活化，由於基材的表面性質不同，會影響前處理的效果，進而影響析鍍的行為與鍍層的品質及結構特性。<2>無電鍍析鍍層與基材的結合是靠機械鉗合，附著力較差，鍍層易剝離不易析鍍，一般需將基材表面腐蝕成凹凸不平狀，以便讓鍍膜鉗在基材上。由於在 Si 上析鍍 NiP 需克服前述困難，使得無電鍍 NiP 在 Si 基材的析鍍變得困難，因此許多不同的製程與方法一一地被提出。

Karmalkar(84)使用  $\text{PdCl}_2/\text{HF}/\text{NH}_4\text{F}$  混合溶液，進行活化前處理，在 Si 基材上形成 Pd-碳氫基氮，改善無電鍍 NiP 在 Si 基材的析鍍行為。Niwa (22) 和 Takano (23) 則使用  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  混合液或乙醇進行析鍍前處理，他們的研究結果認為這兩種前處理可促進 Si 基材的氧化， $\text{SiO}_2$  的形成會釋放出電子，有助於 Ni 的還原析出。Wang (20) 及 Kordas (21) 使用雷射輔助沉積法(laser-assisted deposition) 在 Si 基材上析鍍 NiP 合金，利用雷射光激發電子，產生的電子與基材表面的 Ni 錯化物結合，並還原成金屬沉積於基材表面。Bhansali (85)則利用金屬氣相真空電弧離子植入法，將 Pd 離子植入 Si 基材，以進行後續無電鍍 NiP 的析鍍。Nagahara (86)、Gorostiza (87) 及 Chyan (88) 等多位學者則致力於鍍液中添加 HF 對析鍍行為的影響，Nagahara (86) 認為 HF 可以去除  $\text{SiO}_2$ ，協助沉積金屬直接置換 Si 而析鍍於 Si 基材。

### 3. 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍機制

有關無電鍍 NiP 析鍍於 Si 基材之析鍍機制，因析鍍方法與鍍液配方不同，有不同的成核方式與析鍍行為被提出。

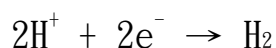
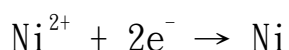
Ishibashi (89) 根據無電鍍 NiP 在傳統敏化、活化處理之矽基材上的析鍍行為，提出局部電池(local cell)的反應模型，將無電鍍

鎳反應分成兩個半反應，分別為陽極的氧化反應與陰極的還原反應，反應均發生在基材與鍍液的界面上，當基材置入鍍液中，鍍液中的  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{H}^+$  會吸附在 Si 基材表面，分別發生氧化、還原反應，形成局部電池。

氧化反應



還原反應



局部陽極與局部陰極的位置不斷改變，電子不斷移動而形成厚度均勻的析鍍層。如圖 2-2 所示。半反應具反應活化能，系統必須克服反應能障方能進行，若基材先經活化處理，基材表層會產生一活性催化層，因該處具備較低能障，故反應較容易在該處進行，而不會無選擇性地在基材各處發生。

Takano (90) 提出成核與生長不同鍍液的兩階段析鍍方式，在 Si 基材上進行無電鍍鎳析鍍，並提出  $\text{SiO}_2$  的反應機制。Takano 認為在成核階段，僅需藉由 Si 氧化形成  $\text{SiO}_2$ ，即可釋放出電子，並在基材表面還原鎳離子，形成金屬鎳而沉積析鍍於基材表面，故無需在成核鍍液裡添加次磷酸鹽，僅需借助  $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$  混合液或乙醇的前處理，

促進 Si 的氧化即可釋出電子還原鎳離子。在生長階段，因基材表面已完全被鎳所覆蓋，無法進行矽氧化釋放電子，則需添加次磷酸鹽做還原劑，以提供電子還原沉積鎳。其反應機制如圖 2-3 所示，在 step (2); Si 氧化成  $\text{SiO}_2$  釋放電子，使鎳離子還原成金屬鎳沉積於 Si 基材表面，在 step (3); 電子可經由 Si 基材還原鎳離子，亦可經由已沉積的鎳顆粒還原鎳，金屬鎳的成核與生長在這個階段可同時發生，在 step (4); Si 基材多數區域被鎳顆粒所覆蓋，暴露的 Si 減少，Si 氧化成  $\text{SiO}_2$  的反應變少，可放出的電子也因而減少，無法再靠 Si 氧化放出電子還原鎳離子，必須藉由還原劑提供電子的來源，故在 Takano 所提的機制裡，析鍍鎳的生長階段仍然必須添加還原劑，方能讓析鍍繼續進行。但是楊尚歡 (91) 曾依照 Takano 的實驗方法，利用無還原劑的鍍液進行析鍍，並未發現如 Takano 所觀察的現象。

另外；亦有以光電反應為成核機制的觀點被提出，當 Si 晶片受到具能量的光源照射時，會激發並產生電子，用以還原沉積鎳金屬。Wang (20) 及 Kordas (21) 利用雷射輔助法沉積鎳於 Si 基材，即以此機制為反應機制，但是 Takano (90) 及 Iwasa (5) 在其文獻中則認為無電鍍 NiP 在 Si 基材之析鍍機制與光電效應無關。

綜合上述的文獻探討，對於無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍機制，並無一致的論調，顯示仍待更多的相關研究與探討，以釐清真正的析鍍

反應機制。

## 2-2 奈米碳纖 (carbon nanofibers, CNFs)

### 2-2-1 簡介

奈米碳纖(carbon nanofibers, CNFs)是一種管徑尺寸為奈米級的碳絲(carbon filament)，與奈米碳管(carbon nanotubes, CNTs)均為一維的碳奈米結構。Endo (92,93) 依照管徑的尺寸大小，區分各種不同一維型態的碳材，如圖 2-4 所示，其中氣相生長碳纖(vapor grown carbon fibers, VGCFs)除了管徑較大之外，其結構和外觀形貌均與 CNTs 極為相似，一般將直徑大小約 50~150 nm 的 VGCFs 稱為奈米碳纖(CNFs)。雖然 CNFs 與 CNTs 具有相似的結構、性質和外觀形貌，且在許多製程裡會同時長出 CNFs 與 CNTs，但是仍然可以從其管徑截面的結晶型態嚴格區分 CNFs 與 CNTs 的不同，CNTs 的整個截面具一致性的結構，基本上可視為一單晶或一單相區(single domain)，而 CNFs 的晶粒尺寸或是結構一致的區域大小，比其管徑截面小 (93)。

氣相沉積所生長的 CNFs，是藉由碳氫氣體在 Fe、Co、Ni 等具表面催化活性的金屬上，發生熱解(pyrolysis)反應的產物。可使用的反應氣體涵蓋各種含碳氣體，常用的有 CO、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 及 CH<sub>4</sub> 等。多

種外觀形態(包括直條狀、分枝狀、螺旋狀、蠕虫狀等)以及結晶程度不同的 CNFs 均曾被發現，這些差異與催化金屬顆粒的化學性質、物理狀態、及反應氣體的種類、進氣流量，還有反應的溫度有關(94-96)。

CNFs 與 CNTs 一樣具備高長寬比、小尖端曲率半徑、高機械強度、良好的化學穩定性、吸附性以及場發射特性等特殊物理、化學性質，使得 CNFs 在場發射(35-38)、電化學(39,40)與儲氫(41-43)的應用、受到廣泛的探討，並有大量的相關文獻探討其製備方法(44,45,97-99)、生長形態(100-103)與生長機制(104,105)、及其各種性質與應用(35-43)。



## 2-2-2 奈米碳纖的結構特性

### 1. CNFs 的結構形態

Hofer (106) 於 1955 年使用電子顯微鏡觀察，CO 氣體於 665 K 在 Ni 顆粒上熱解生長的 CNFs，管徑約 10~20 nm，CNFs 呈現中空的管狀形態。

Tenser (107) 發現催化顆粒在 CNFs 生長時，會被帶離基材表面並停留在 CNFs 的頂端。

Rodriguez (108) 指出 CNFs 管體的石墨層結構有三種不同的型

態，板狀(platelet)，人字形狀(herringbone)以及管狀(tubular)，這些結構形態與催化顆粒的結構晶向及形狀有關。

Audier 與 Oberlin (109,110) 也認為 CNFs 的結構特性與催化金屬的結構形態有關，若催化金屬為 bcc 結構，管徑的軸向會與催化金屬的[100]同向，若催化金屬為 fcc 結構，則管徑的軸向與催化金屬的[110]同向。

Raghavan (111) 使用  $C_2H_2$  為反應氣體，在 Ni 顆粒上生長 CNFs。利用暗視野影像觀察顯示；徑寬 52 nm 的 CNFs，頂端的 Ni 顆粒包裹著一層 2 nm 的石墨層，並利用微區繞射證實金屬顆粒為 fcc 之純 Ni。

Boellard (112) 利用  $CO/H_2$  及  $CH_3OH/N_2$  為反應氣體，在 Ni, Fe 顆粒上生長 CNFs。CNFs 具圓錐狀(cone shape)石墨層，排列的方向平行於金屬與碳的界面。

這些文獻的結果顯示 CNFs 結構的複雜性，催化金屬的結構形態、反應氣體的種類以及反應溫度等均會影響 CNFs 的結構形態。

## 2. CNFs 的結晶性

Davis (113) 利用碳氫氣體在 Fe、Co、Ni 上熱解生長 CNFs，發現較低溫度(620~870K)會出現氧化物與碳化物，反應溫度超過 1270 K 才會有結晶態的 CNFs 形成。



Baird (114) 認為 CNFs 的結晶性與碳的沉積速率有關，反應氣體若為烷屬氫則有較低的反應速率，會產生石墨態的 CNFs，若反應氣體為未飽和的碳氫氣體，會生長出有序性較差的 CNFs。

Presland (115) 使用  $C_2H_2$  反應氣體，於 1300 K 在單晶的 Ni 上生長出具高方向性石墨層的 CNFs。

反應氣體的種類與反應溫度的高低，明顯地影響的 CNFs 結晶性。

### 2-2-3 奈米碳纖的生長機制

為了解釋 CNFs 在催化顆粒表面的生長行為，有許多不同反應系統的生長機制分別被提出。

1. Baker (116) 利用 CAEM (controlled atmosphere electron microscopy) 與 TEM，針對  $C_2H_2$  在 Fe、Co、Ni 不同催化金屬上熱解生長 CNFs，進行一系列的探討所提出的生長機制，如圖 2-5 所示。

Baker 認為溫度梯度是 CNFs 生長的驅動力，首先； $C_2H_2$  在金屬催化顆粒頂端的暴露表面上熱解生成碳與氫氣，顆粒頂端因熱解反應放熱，與顆粒底端形成一溫度梯度，碳原子藉由擴散進入金屬顆粒並固溶於金屬顆粒，溫度的差異造成碳原子在金屬顆粒內的固溶度不同，溫度較低的顆粒底部，碳原子因過飽和而析出形成 CNFs 的管體，熱解反應持續進行，CNFs 持續生長，直到催化顆粒表面完全被碳層

覆蓋住，無法繼續進行碳氫氣體的熱解反應，CNFs 的生長才會停止。

CNFs 的生長速率由碳原子在催化金屬顆粒裡的擴散速率所控制，這個結論 Baker (117) 利用 CNFs 生長所需活化能與碳原子在催化顆粒裡擴散所需能量相符，加以證實。

此機制的缺點有三：

<1>無法解釋  $\text{CH}_4$  為反應氣體的反應系統，因為  $\text{CH}_4$  在催化金屬上裂解碳氫氣體為吸熱反應。

<2>此機制並未探討催化金屬表面與內部的化學性質、結構特性對生長 CNFs 的影響。

<3>此機制無法解釋不規則狀 CNFs 的生長行為，如圖 2-6 (94) 所示。



2. Oberlin 和 Endo (118) 提出管狀的生長機制，此機制用以描述較高溫(1100~1300 °C)的 CNFs 生長行為，其生長行為如圖 2-7 所示，此機制與 Baker 所提的機制大致相似，均需借助碳氫氣體在催化金屬的活化表面上解熱，生成的碳再經由擴散析出形成 CNFs。碳原子的擴散同時在催化顆粒的表面與內部進行，不同的是 Oberlin 等人認為表面擴散速率遠大於體擴散速率，使得 CNFs 形成中空的管狀形態。此機制可同時解釋 CNFs 的生長與粗化的現象。

3. Audier (110) 提出一個在較低溫度(500~650 °C)生長圓錐狀 (conelike)結構 CNFs 的機制，生長模式如圖 2-8 所示。CO 在催化金屬表面裂解成 CO<sub>2</sub> 與 C 原子，C 原子會選擇性地吸附在催化金屬的某些特定晶面，碳原子經由這些特定晶面快速擴散，最後在固態金屬顆粒不同的晶面上沉積，形成一層層與管徑軸向成一傾斜角度的平行石墨層結構。有別於前述的兩種機制，此機制的催化金屬顆粒為固態狀而非熔融態。另外；此機制可說明催化金屬的化學性質與結構特性對 CNFs 生長的影響。

如前所示；各種不同形態與結構的 CNFs 均曾被發現，顯示其生長行為的複雜性，至今確切的生長機制仍眾說紛云，尚無定論。



## 2-2-4 奈米碳纖的生長特性

### 1. 生長速率曲線

Baker (94) 利用 CAEM 對 CNFs 做一系列的動力學研究，並建立 CNFs 的生長速率曲線。

圖 2-9 為 2 torr C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 於 735 °C，在粒徑大小相同的 Fe、Co、Ni 催化顆粒上，生長 CNFs 的生長速率曲線，曲線 <a>、<b>及 <c> 分別代表 Fe、Co、Ni 的生長速率曲線，三條曲線呈現不同的生長速率，顯示催化顆粒的種類明顯地影響其生長速率。生長速率雖然明顯不同，

但是均具有相同的 S 型曲線形態，此 S 型的生長速率曲線可區分成三個不同的區域，第一個區域為生長速率增加階段，第二個區域為生長速率固定階段，第三個區域則為生長速率減緩階段。第一階段生長速率增加，是因為  $C_2H_2$  熱解釋放熱能，催化顆粒的平均溫度增加，擴散速率增加所致，第二階段生長速率固定，是因為  $C_2H_2$  熱解所釋放的熱量與催化顆粒因輻射、傳導所損失的熱量達到平衡，顆粒溫度趨向穩定，生長速率也趨向固定，第三個階段生長速率減慢，當催化顆粒被碳層完全覆蓋時，熱解反應無法繼續進行，不再有釋放的熱量進入催化顆粒，顆粒平均溫度下降，擴散速率降低，生長速率也趨緩。



## 2. 催化顆粒大小對生長 CNFs 的影響

圖 2-10 為利用不同粒徑大小的 Ni 顆粒對生長速率的作圖(94)。圖中曲線顯示碳纖的生長速率與顆粒的粒徑平方根成反比，催化顆粒愈大，生長速率越小。

圖 2-11 為利用 Arrhenius 方程式作圖 (117)，所得到不同粒徑大小的 CO 顆粒生長 CNFs 的活化能，曲線(A)的粒徑為 20~40 nm，曲線(B)的粒徑為 120~140 nm，兩條曲線互相平行具相同斜率，顯示在不同粒徑大小的催化顆粒上生長 CNFs 所需的活化能並沒有不同。

由圖 2-10 與圖 2-11 的結果，可證實 CNFs 的生長速率由碳在催

化顆粒裡的擴散速率所控制。

### 3. CNFs 生長的可逆性

Figueiredo (119) 曾利用 CAEM 對 CNFs 的生長過程，進行一系列的動力學研究，結果顯示藉由催化金屬生長 CNFs 的過程，具有可逆的特性。

Figueiredo 使用 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 與 H<sub>2</sub> 接連地在 Ni 顆粒上進行 CNFs 的生長與氣化(gasification)過程，實驗結果顯示，不管是 CNFs 的生長或是氣化過程，碳原子在催化顆粒裡的擴散是必要的行為。在 CNFs 的生長過程，碳原子經由擴散在顆粒底部析出形成 CNFs，在氫氣的氣化過程，碳原子反向擴散至催化顆粒頂端，並且與吸附在顆粒頂端表面的氫氣反應成 CH<sub>4</sub>。圖 2-12 為 CNFs 生長與氣化的可逆性示意圖。

## 2-2-5 碳奈米結構之場發射特性

### 1. F-N equation

1928 年，Fowler 和 Nordheim 對電子受到外加電場作用而穿隧脫離金屬表面的現象，進行研究並推導出 F-N 公式。公式如下所示：

$$I = (AB^2V^2 / \Phi d^2) \exp(-B\Phi^{3/2}d / \beta V)$$

I: total current

A: constant,  $1.54 \times 10^{-6}$

B: constant,  $6.83 \times 10^9$  ( $V \times eV^{-3/2} \times m^{-1}$ )

$\Phi$ : work function

V: the applied potential

d: the distance between cathode and anode

$\beta$ : the field enhancement factor (場增強因子)

## 2. 一維碳奈米結構之場發射性質

一維的碳奈米結構其場發射行為不同於以往的金屬尖端場發射或鑽石薄膜場發射，由於具備高的長寬比及小的尖端曲率半徑，對於場發射特性具有相當的增強效應，使得其場發射所需的電場遠低於鑽石薄膜或金屬錐。圖 2-13 顯示鑽石薄膜的平面式場發射與一維碳奈米結構的點場發射行為不同 (120)。

碳奈米結構的場發射性質，一般由 I/V 曲線的量測和計算 Fowler-Nordheim plot 的斜率求得。

將 F-N 公式作簡單推導：

$$I = (AB^2V^2 / \Phi d^2) \exp(-B\Phi^{3/2}d / \beta V)$$

$$I/V^2 = (AB^2 / \Phi d^2) \exp(-B\Phi^{3/2}d / \beta V)$$

$$\ln(I/V^2) = \ln(AB^2/\Phi d^2) - (B\Phi^{3/2}d/\beta V)$$

$$\ln(AB^2/\Phi d^2) = \text{constant}$$

$$\ln(I/V^2) = - (B\Phi^{3/2}d/\beta V) + \text{constant}$$

Fowler-Nordheim plot 的斜率

$$S = \partial (\ln(I/V^2)) / \partial (1/V) = - B\Phi^{3/2}d/\beta$$

當  $B$ 、 $\Phi$  和  $d$  固定時，藉由量測 F-N plot 的斜率  $S$ ，即可求得

$\beta$ ， $\beta$  為場增強因子，代表一維碳奈米結構場發射性質的好壞。



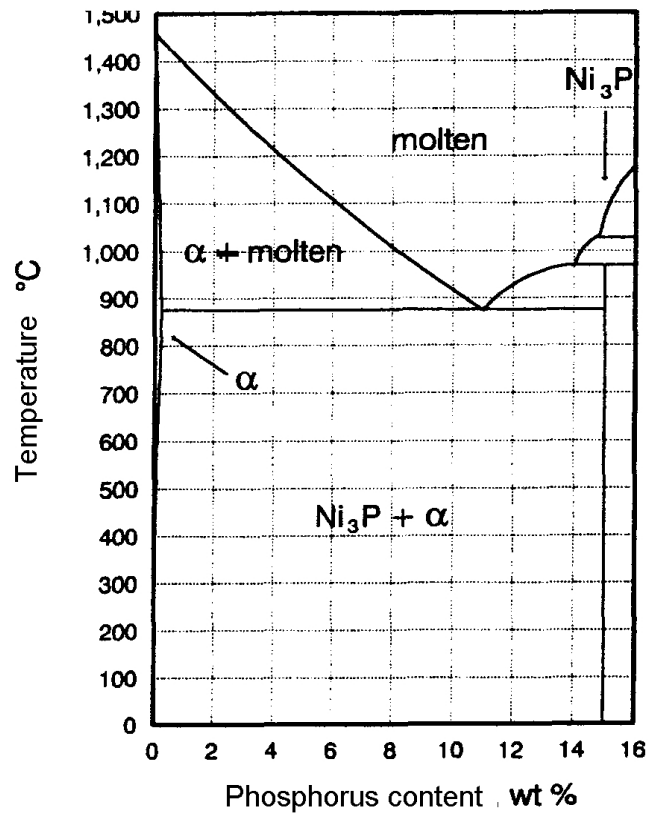


圖 2-1 Ni-P 平衡相圖 (74)。

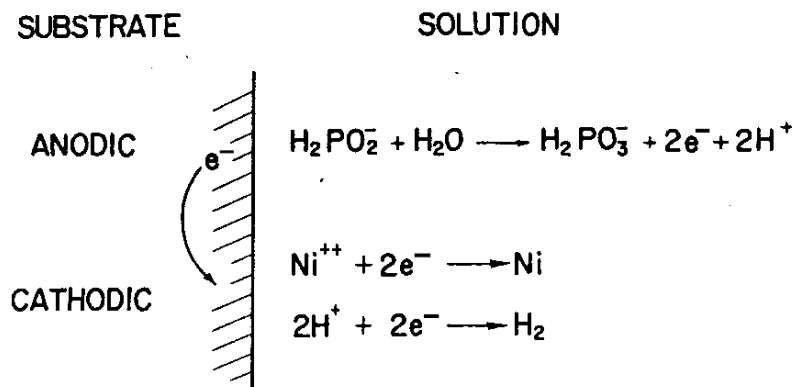


圖 2-2 Ishibashi 之局部電池 (local cell) 反應模型 (89)。



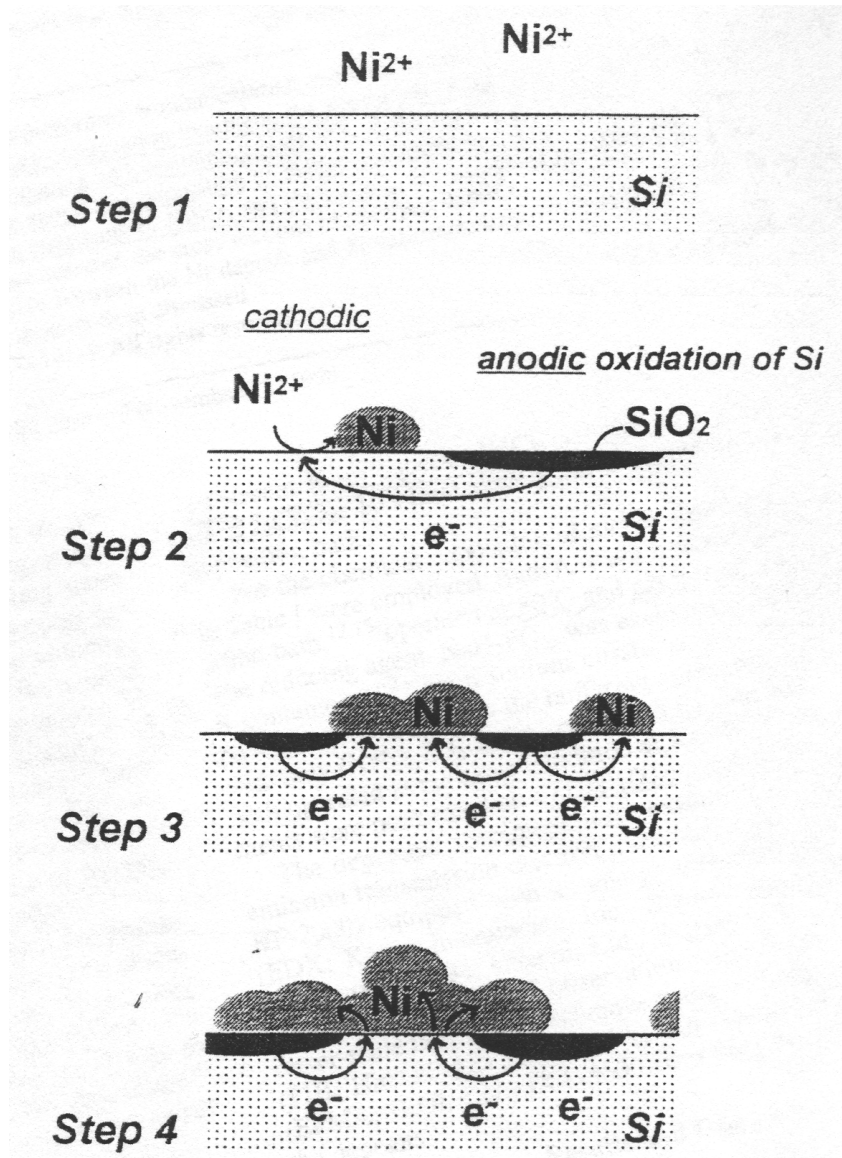


圖 2-3 Takano 之  $\text{SiO}_2$  反應機制 (90)。

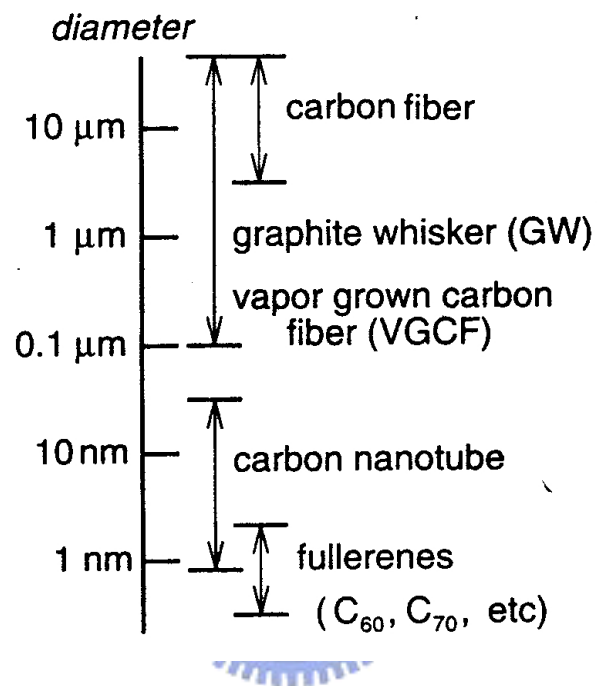


圖 2-4 依管徑大小區分之各種一維形態的碳材 (92,93)。

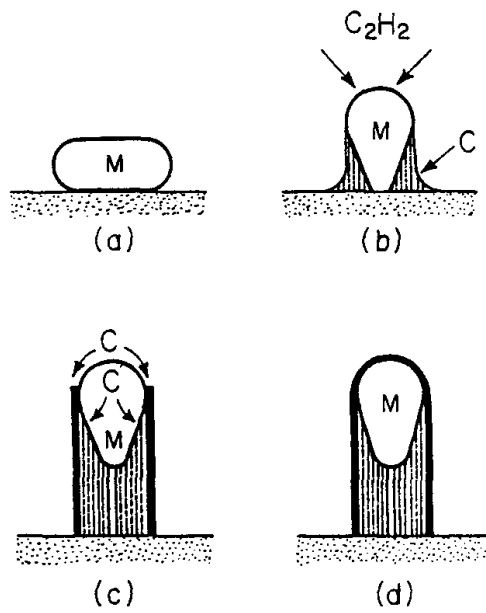


圖 2-5 Baker 所提之 CNFs 生長機制 (116)。M 為催化金屬，C 為碳原子。

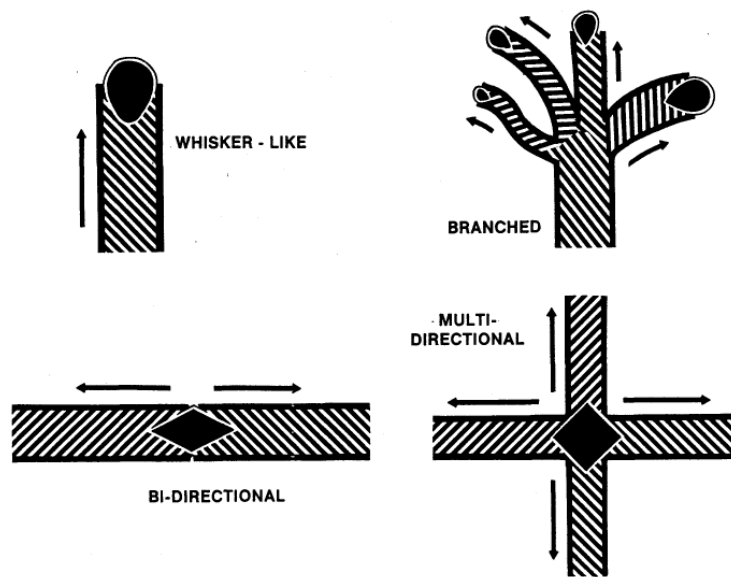


圖 2-6 不規則狀 CNFs 的生長行為 (94)。

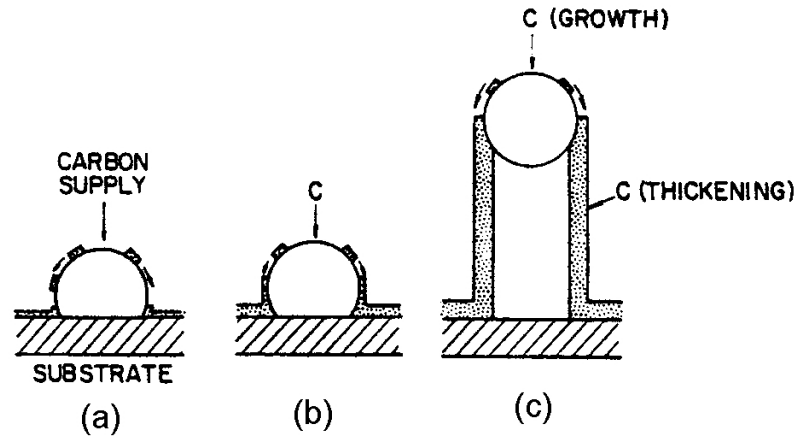


圖 2-7 管狀 CNFs 的生長機制 (118)。

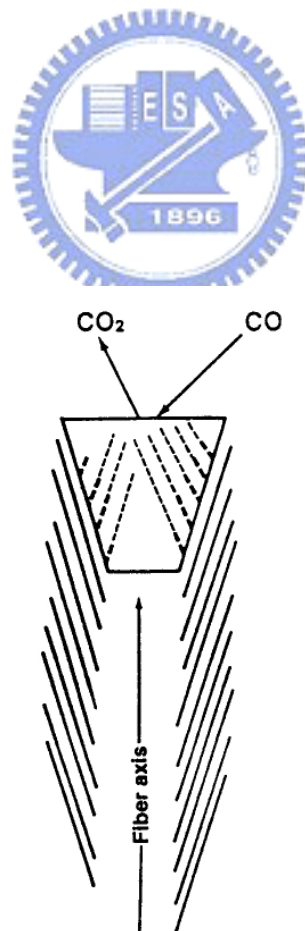


圖 2-8 圓錐狀 (conelike) CNFs 的生長機制 (110)。

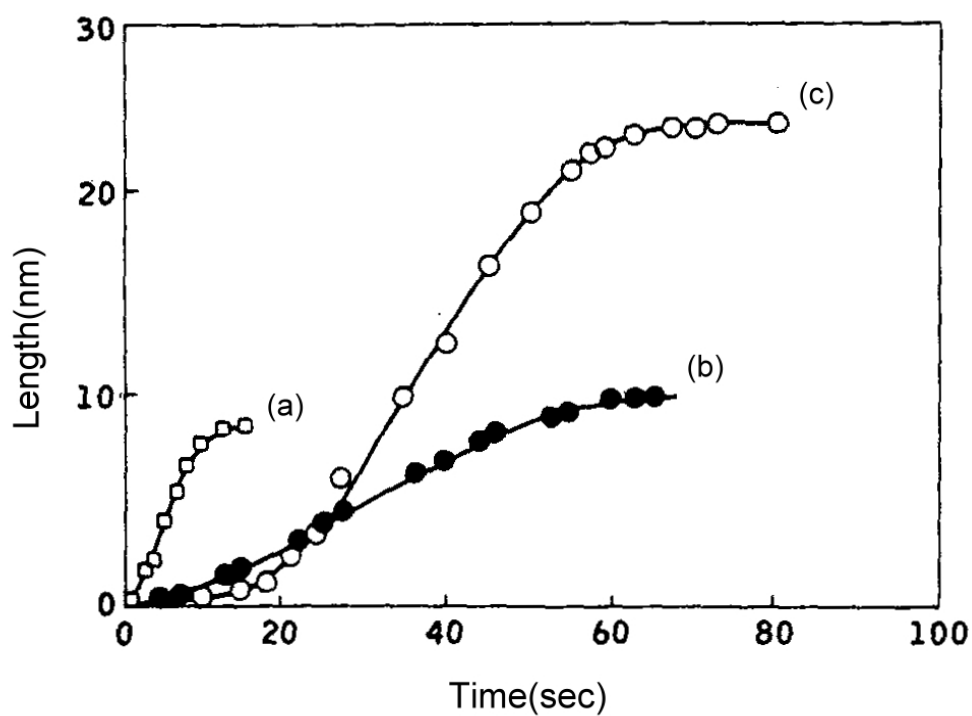


圖 2-9 CNFs 之生長速率曲線 (94)。粒徑相同之 (a) Fe、(b) Co、(c) Ni 催化顆粒於 2 torr  $C_2H_2$  氣氛下，735 °C 生長 CNFs 之生長速率曲線。

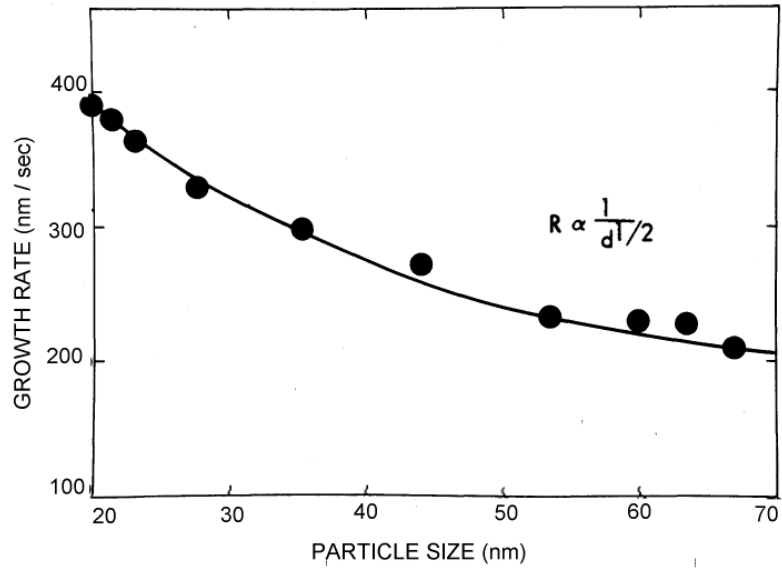


圖 2-10 催化金屬顆粒大小對 CNFs 生長速率的影響 (94)。

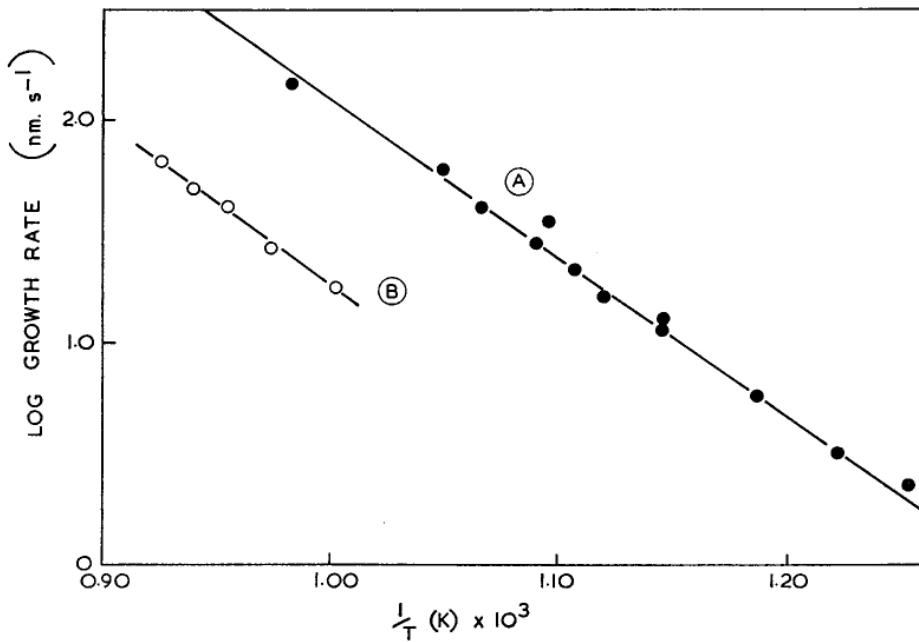


圖 2-11 催化金屬 Co 生長 CNFs 之活化能(117)。(A)粒徑 20~40 nm、  
(B) 粒徑 120~140 nm。

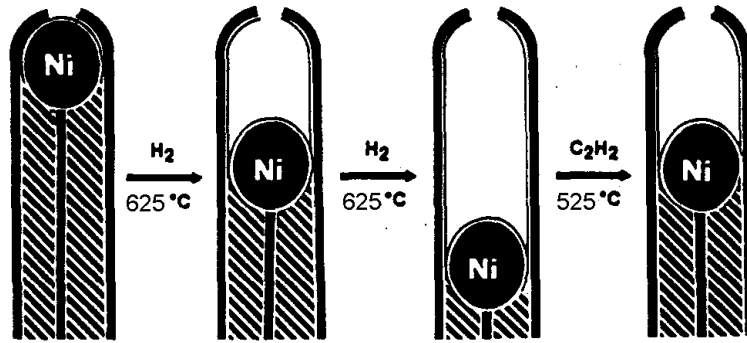


圖 2-12 CNFs 生長與氣化之可逆性示意圖 (119)。

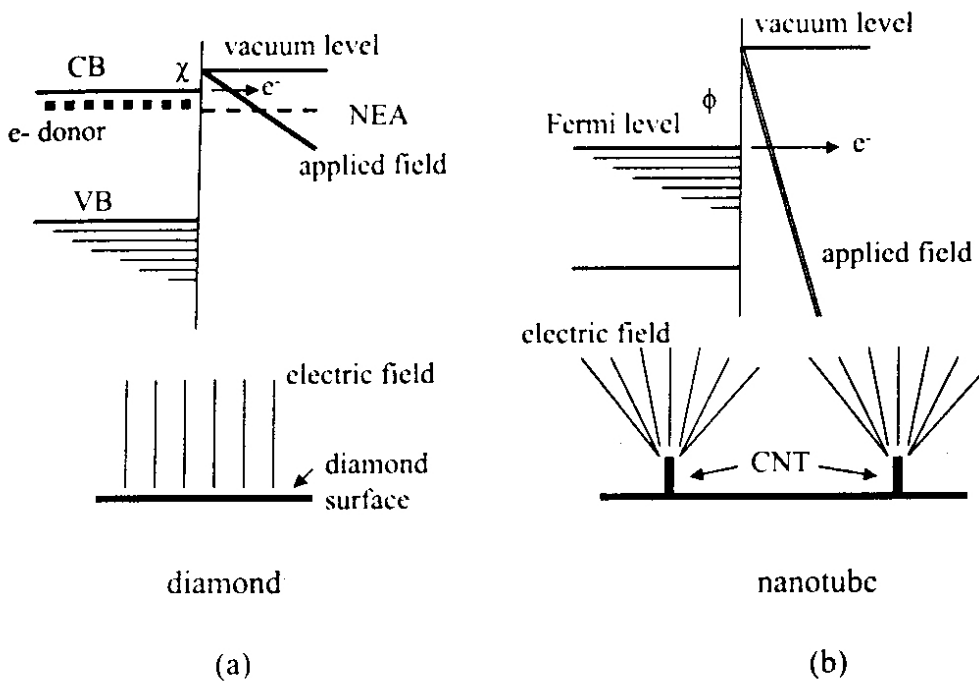


圖 2-13 (a) 鑽石薄膜與 (b) 奈米碳管之場發射行為 (120)。

## 第三章 實驗方法與分析技術

### 3-1 無電鍍鍍析鍍製程

#### 3-1-1 Si 基材

本實驗所使用的基材為 p-type (100) 的矽晶片，電阻係數 1 ~ 20 ohm·cm，矽晶片的規格如表 3-1 所示。

#### 3-1-2 Si 基材之前處理

基材的前處理可分為下列幾個步驟：

##### 1. 清洗

以鑽石刀將矽晶片切割成固定表面積，再將已切割完成的矽晶片浸漬在丙酮溶液中，利用超音波震盪器進行震盪清洗約 15~20 分鐘，此動作的目的為脫脂，以去離子水沖洗乾淨後再進行酸洗處理。

##### 2. 酸洗處理

將清洗後的矽晶片，浸漬在硫酸加過氧化氫以 1:1 比例所配成的溶液中 15 分鐘，此動作的目的為去除雜質與有機物，再以去離子水沖洗乾淨，然後再進行敏化處理。



### 3. 敏化處理

為使活化處理容易進行，基材需在特定的還原性溶液中浸漬以促進表面敏感化，此還原性溶液稱敏化溶液，主要為氯化亞錫，但氯化亞錫難溶於水溶液中，故須和無機酸共存，此無機酸以鹽酸最為適當。

將酸洗後的矽晶片，浸漬在  $\text{SnCl}_2$  (40 g/l) +  $\text{HCl}$  (40 ml/l) 所調配成的溶液中 2 分鐘，再的去離子水沖洗乾淨，然後再進行活化處理。

### 4. 活化處理

將敏化後的矽晶片，浸入  $\text{PdCl}_2$  (0.15 g/l) +  $\text{HCl}$  (3 ml/l) 所調配成的溶液中 30 秒鐘，再的去離子水沖洗乾淨，然後進行無電鍍鎳析鍍。



### 3-1-3 無電鍍 NiP 析鍍

本實驗欲探討不同 pH 值與不同析鍍溫度對無電鍍 NiP 在矽基材析鍍行為的影響，包括析鍍層的生長形態、生長機制、反應速率、活化能及其結晶性。

鍍液的配方與操作條件如表 3-2 所示，利用硫酸鎳 ( $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 作金屬鹽，提供鎳離子來源，以次磷酸鈉 ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 作還原劑，

琥珀酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 作錯化劑，硝酸鉛 ( $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ) 為穩定劑，並利用氨水調整鍍液的 pH 值。

鍍液的 pH 值分別為 4.2、4.8、5.2。

析鍍溫度為 65 °C、70 °C、80 °C 及 90 °C，析鍍時溫度控制在正負 1 °C 範圍以內。

析鍍時間為 2 s、4 s、6 s、8 s、10 s、15 s、20 s、30 s、1 min、2 min、5 min、10 min 及 15 min，短時間 (2 s、4 s、6 s、8 s、10 s、15 s、20 s、30 s、1 min) 的析鍍試片用於觀察無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍形態和反應機制，長時間 (1 min、2 min、5 min、10 min、15 min) 的析鍍試片用於觀察無電鍍 NiP 在矽基材的鍍層結構，以及量測析鍍速率與活化能。



### 3-1-4 無電鍍 NiP 之成分鑑定

使用穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) (JEOL Ltd., JEM-2010) 附加之能量散射光譜儀 (energy dispersive X-ray spectrum, EDS) 進行定性與半定量成分分析，半定量成分分析利用 Cliff-Lorimer ratio 法作為成分定量的校正方法，定量的標準元素及特徵 X 光為 Si 及 K 系特徵 X 光。電子束的大小為 25 nm，每一個試片的成分鑑定至少量測十次，並求其平均值。

### 3-1-5 無電鍍 NiP 析鍍形態與機制的觀察

利用場發射掃描式電子顯微鏡 (field emission scanning electron microscope, FESEM) 以及原子力顯微鏡 (atom force microscope, AFM) 觀察 NiP 析鍍層的表面形態，並利用 FESEM 與穿透式電子顯微鏡 (transmission electron microscope, TEM) 觀察 NiP 析鍍層的橫截面結構，從正面與側面對短時間 (2 s、4 s、6 s、8 s、10 s、15 s、20 s、30 s、1 min) 的 NiP 析鍍層做一連續的表面形態與橫截面結構觀察，再加上 EDS 成份分析的輔助，對無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍行為與反應機制做一深入的探討。



### 3-1-6 無電鍍 NiP 之析鍍速率與活化能

利用 FESEM 的橫截面影像，分別量測不同 pH 值與不同溫度的長時間 (1 min、2 min、5 min、10 min、15 min) NiP 析鍍層厚度，可求出無電鍍 NiP 在不同 pH 值與不同溫度的析鍍速率。

析鍍反應的活化能可根據 Arrhenius equation，利用  $\ln$  (析鍍速率) 對  $1/T$  作圖的斜率求得：

$$\partial (\ln \text{rate}) / \partial (1/T) = -E_a / R = -\text{slope} \quad (3-1)$$

$E_a$ ：活化能

$$R = 1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$E_a = (1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}) \times (\text{slope}) \quad (3-2)$$

由式 (3-2) 可求無電鍍 NiP 在不同 pH 值的活化能。

### 3-1-7 無電鍍 NiP 之結晶性觀察

本實驗利用高解析穿透式電子顯微鏡 (high resolution transmission electron microscope, HRTEM) 直接觀察無電鍍 NiP 的結晶性, 以瞭解 P 含量對結晶性或是 Ni 原子有序排列程度的影響。



## 3-2 奈米碳纖之製程與分析

### 3-2-1 NiP 催化金屬之析鍍

利用無電鍍鎳析鍍技術在 p-type (100) 之矽晶片上, 析鍍沉積不同厚度的 NiP 催化合金。矽晶片之清潔、活化前處理、鍍液配方及析鍍製程, 皆如 3-1 節無電鍍鎳析鍍製程所述, 用來生長 CNFs 之鍍液的 pH 為 4.2, 析鍍溫度為 70 °C, NiP 催化合金析鍍膜之厚度分別為 20 nm、30 nm 和 40 nm。

### 3-2-2 奈米碳纖之製程

本實驗使用微波加熱化學氣相沉積法 (microwave heating chemical vapor deposition, MHCVD) 生長奈米碳纖，MHCVD 之設備裝置如圖 3-1 所示，製程的熱源由微波提供，微波之頻率 2.45 GHz，最大微波功率為 1500 W。

將析鍍不同厚度的 NiP 催化合金試片，置於 SiC 加熱板上，微波藉由波導管通道進入反應腔室中，SiC 可吸收微波並將微波能量轉換成熱能，將試片溫度快速升至反應所須之溫度，溫度的控制可由調整微波功率達成。通入甲烷 ( $\text{CH}_4$ ) 作為反應氣體，氣體流量為 200 cc/min，反應腔維持一大氣壓 (1 atm)，微波功率固定在 1000 W，反應溫度約為 650 °C，待反應時間到達後關掉微波，等溫度冷卻至室溫即可將試片取出。

### 3-2-3 NiP 催化合金之形態觀察

催化合金的表面形態會明顯影響 CNFs 的生長形態，一般生長碳奈米結構之前，均會對催化金屬進行適當的粒化處理。本製程在生長 CNFs 之前，催化合金並未做任何前處理，無電鍍析鍍之 NiP 催化合金膜的表面形態，會直接影響 CNFs 的生長形態，因此觀察 NiP 催化合金膜的表面形態有助於我們對 CNFs 生長的瞭解。

原子力顯微鏡 (atom force microscopy, AFM) 為一種解析尺度達到奈米級的表面形態觀察儀器，可有效觀察 NiP 催化合金膜的表面形態，量測方式為點觸式 (tapping mode) 的量測法。

除了 AFM 的表面形態觀察之外，也利用 TEM 觀察 NiP 催化合金膜的橫截面影像。

### 3-2-4 CNFs 形態的觀察

利用 FESEM 觀察 CNFs 在矽基材之生長形態，並利用 TEM 做高倍率的觀察，以期瞭解 CNFs 的構造形態與表面形態。TEM 試片的製備，先將 CNFs 從基材上刮下，置入甲醇中，以超音波震盪將 CNFs 震離並分散於甲醇中，再以吸管吸取少許含 CNFs 的甲醇溶液，滴在鍍有碳膜的銅網，待烘乾即可進行 TEM 的觀察。

### 3-2-5 CNFs 的結構鑑定

本實驗利用 Raman 光譜分析進行 CNFs 的結構鑑定。Raman 光譜主要是利用入射光發生非彈性碰撞時，光子能量的改變 (既分子的能階差)，以提供物相的結晶性質及原子間鍵結的訊息，一般以波數 (wave number  $\sigma$ ,  $\text{cm}^{-1}$ ) 的改變來表示。由於 Raman 光譜分析對於碳奈米結構的分辨，具有高的靈敏度，可在室溫下操作，且不具破壞性，

因此被廣泛的應用於分析奈米碳材之石墨結構性。

除了利用 Raman 光譜分析進行 CNFs 的結構鑑定，高解析的 HRTEM 也利用於 CNFs 的結構觀察，透過晶格影像的觀察，可了解 CNFs 管徑中石墨層的堆疊方式與排列規則性。

### 3-2-6 CNFs 的場發射電性量測

場發射性質的量測是使用 Keithley 237，在室溫，真空度為  $10^{-6}$  torr 的條件下進行，操作電壓從 0 V 增加至 1100 V，ITO 玻璃（陽極）與 CNFs 尖端之距離為  $180 \mu\text{m}$ 。



## 3-3 電子顯微鏡試片之製作與相結構鑑定

### 3-3-1 電子顯微鏡試片之製作

本實驗採取橫截面(cross section)方式來製備 TEM 試片，以下是 TEM 試片製備的過程。

(1) 將試片切割成適當大小（約  $2 \text{ mm} \times 4 \text{ mm}$ ），再以酒精將各片之接合面清潔乾淨，待其完全乾燥後，以 G1 膠將樣品含有鍍膜的表面對貼，G1 膠應儘量少且分佈均勻，並在對貼試片的兩側分別貼上矽晶圓之空片（一片或兩片皆可），這兩側之矽晶圓主要目的是保護

及平衡中間鍍膜之試片，以避免在研磨時因磨耗速率太快而造成欲觀察的鍍膜剝落。接著將對貼後的試片以夾子夾緊並置於加熱盤（hot plate）上加熱至 G1 膠完全固化。

(2) 將試片以熱熔膠黏於載玻片上，再將載玻片黏在手磨器上，開始以 SiC 砂紙粗磨至試片約一半的高度，逐步的替換成較細號數的砂紙，最後以  $Al_2O_3$  拋光液做拋光處理，以得到光滑平整的平面。

(3) 將試片取下清洗，並置加熱盤上使熱熔膠融化再將試片由載玻片上取下。接著以熱熔膠將完美的第一面與載玻片黏合，黏合面必須均勻加壓使膠的厚度薄且均勻。另一重點是黏合面內部不可以有氣泡存在，否則當試片的厚度相當薄時，會由氣泡處開始產生破壞。

(4) 開始研磨第二面時，研磨過程必須保持墊片均勻磨損，研磨完成時，試片會隱約透著紅色光澤。最後施以拋光處理(氧化鋁粉即可)消除剩餘刮痕，如果這個步驟不確實實施，則試片取下後常會有破損的情形產生。

(5) 使用內徑為 1 mm 之銅環以 AB 膠黏於試片上，銅環之中心對準欲觀察磨膜之對貼界面處。應該注意的是切勿塗抹過多的膠，否則會沾黏到界面或載玻片，導致無法以離子減薄試片或試片無法取下。最後待膠硬化後，以美工刀將銅環外圍之多餘試片徹底刮除乾淨。

(6) 將試片浸泡於丙酮中使熱熔膠融化，約 30 分鐘至 1 小時



之後試片即可與載玻片分離。

(7) 取出試片放入離子減薄機 (ion miller) 中修薄，先以上下兩隻槍，入射角 7 度，在 Ar 離子束能量 4.5 keV 下，修到試片出現破洞並擴大到界面附近，再以 5 度，4 keV 修薄。

### 3-3-2 相結構鑑定

由 TEM 電子繞射原理，當電子束與試片作用時，滿足繞射條件平面的倒晶格點會落在以  $1/\lambda$  (電子束波長) 為半徑的 Ewald 球面上。每一倒晶格點代表實空間一原子平面，而倒晶格點至原點的距離正比於平面間距的倒數。兩個倒晶格點的夾角，即為實空間兩平面的夾角。依照這些關係，我們可用以下方法來鑑定反應相的結構。

從 TEM 電子繞射理論我們有一熟知的公式，即

$$L \lambda = dX$$

$L$  = 相機長度 (Camera Length)

$\lambda$  = 電子束波長

$d$  = 原子平面間距

$X$  = 某一繞射點至倒晶格原點的距離

因此若我們固定  $L$  與  $\lambda$ ，即每次在相同的條件下拍攝，則

$$L \lambda = d_1 X_1 = d_2 X_2 = d_3 X_3$$

則由上述公式，可以求出反應物一系列的原子平面間距。將此一系列的平面間距與 JCPDS 卡做比對，如果平面間距相符合則可確認此一反應物相之結構。原則上為避免浪費太為分析時間，應先對反應物相做 TEM 之 EDS 半定量分析，判斷反應物成分元素之比例，預測其可能之化學式結構。



表 3-1 矽晶片之規格

型式	p-type
參雜物	P/Boron
方向	(100) $\pm$ 0.5 deg
電阻率	1-20 ohm • cm
直徑	100 $\pm$ 5 mm
厚度	525 $\pm$ 25 $\mu$ m



表 3-2 無電鍍 NiP 鍍液配方與操作條件。

Chemicals	Concentration (g / l)
NiSO <sub>4</sub> • 6H <sub>2</sub> O	20
NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub> • H <sub>2</sub> O	27
Na <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub> • 6H <sub>2</sub> O	16
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1 ppm
pH = 4.2, 4.8, 5.2	Temperature : 65~90 °C

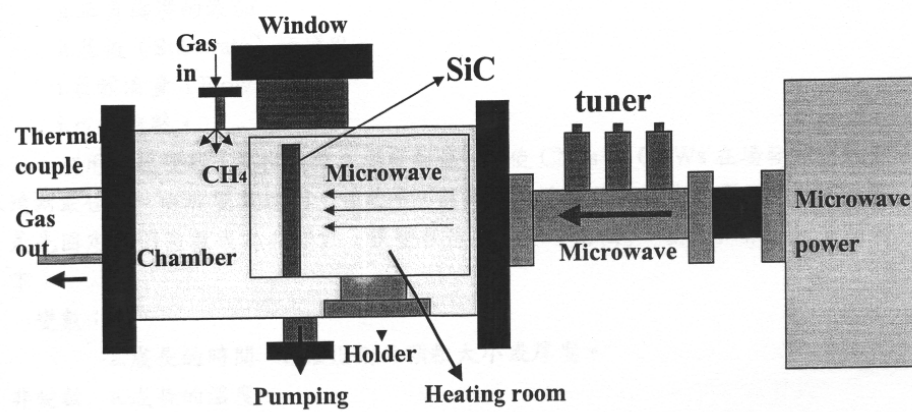


圖 3-1 微波加熱化學氣相沉積法 (microwave heating chemical vapor deposition, MHCVD) 之設備裝置。

## 第四章 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍形態

本章節依鍍液 pH 值與析鍍溫度的不同，探討無電鍍 NiP 鍍層在 Si 基材上之析鍍型態。pH 值參數的改變為 5.2、4.8 及 4.2，析鍍溫度為 65 °C、70 °C、80 °C 及 90 °C。

### 4-1 無電鍍 NiP 之鍍層結構

pH 5.2 的無電鍍 NiP 鍍層經 EDS 半定量分析，顯示 P 含量為 10.7 at%。圖 4-1 為 pH 5.2，析鍍溫度 90 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM 橫截面影像，無電鍍 NiP 在 Si 基材的鍍層結構為柱狀形態結構。圖 4-2、圖 4-3 與圖 4-4 為 pH 5.2，析鍍時間 10 min，析鍍溫度依序為 80 °C，70 °C 及 65 °C 的 FESEM 橫截面影像，明顯地，無電鍍 NiP 鍍層在 pH 5.2 的析鍍條件下，析鍍溫度從 90 °C 至 65 °C，鍍層結構均為柱狀形態的結構，鍍層結構並不會因為析鍍溫度的改變而不同。

pH 4.8 的無電鍍 NiP 鍍層經 EDS 半定量分析，顯示 P 含量為 15.2 at%。圖 4-5 與圖 4-6 分別為 pH 4.8，析鍍溫度 90 °C 及 65 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM 橫截面影像。

pH 4.2 的電鍍 NiP 鍍層經 EDS 半定量分析，顯示 P 含量為 20.3 at

%。圖 4-7 與圖 4-8 分別為 pH 4.2，析鍍溫度 90 °C 及 65 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM 橫截面影像。

明顯地，pH 4.2 及 pH 4.8 的鍍層結構與 pH 5.2 相同，鍍層結構均為柱狀結構，而且不會因為析鍍溫度不同而有所改變。

#### 4-2 電鍍無 NiP 在矽基材之析鍍形態

由 4-1 節的結果顯示，無電鍍 NiP 在 Si 基材上之鍍層結構，P 含量由 10.7 at% 至 20.3 at%，均呈柱狀結構，且不會因溫度的改變（65 °C，70 °C，80 °C，90 °C）而不同，這種柱狀結構的鍍層析鍍形態，明顯地與先前 Goldenstein 等人的研究結果不同。

Goldenstein (58) 的研究指出，12.5~17.4 at% P 含量的無電鍍 NiP 鍍層為層狀結構，這些層狀結構平行於基材表面，並與基材性質、鍍層厚度無關。

Graham (62) 的研究結果與 Goldenstein 相似，認為無電鍍 NiP 鍍層為層狀結構，鍍液的 pH 酸鹼值會影響鍍層結構，鹼性鍍液 P 含量較低，鍍層具較多的層狀結構，並認為層狀結構為鍍液 P 含量之週期性變化所致。

Marton (121) 經由  $\text{SnCl}_2$  與  $\text{PdCl}_2$  的前處理，在玻璃上進行無電鍍 NiP 的析鍍，鍍液 pH 值為 5.3，操作溫度 25 °C，使用 TEM 平視試

片觀察析鍍現象，其研究結果指出，敏化、活化處理會在玻璃表面形成許多小於 1 nm 的活化位置，用以提供 NiP 成核，這些 NiP 核成互相隔離的島狀 (island) 球形顆粒，並由這些相互隔離的 NiP 顆粒進行側向生長 (lateral growth)，進而互相合併形成連續析鍍層，文獻中亦指出，這些島狀物之間並無 Sn、Pd 的存在。

Homma (122) 利用 TEM 平視試片觀察，在 polyimide 及 acetylcellulose 基材上，進行無電鍍 NiP 的析鍍研究，鍍液 pH 值為 9，析鍍溫度 90 °C，結果與 Marton 一致，NiP 僅核成於 Pd 活化位置，等向性生長成較大顆粒，並相互接觸成連續膜。隨後，Homma (123) 又利用 STEM 在 HOPG 基材上，使用定電流模式進行無電鍍 NiP 的析鍍觀察，試片同樣經由 SnCl<sub>2</sub> 與 PdCl<sub>2</sub> 進行敏化、活化處理，析鍍層 P 含量為 8.5 at%，觀察結果顯示；活化後的 HOPG 基材表面，呈現由 10 nm 大小的活化顆粒所凝聚成的團塊 (cluster) 大小約 20~30 nm。NiP 顆粒核成於這些活化團塊，並等向性地生長成較大顆粒，研究中指出 NiP 的析鍍行為與 Sard (124) 所提的說法相同。

Sard (124) 利用不同基材，glass，carbon，Kapton (polyimide film) 以及 mica 進行無電鍍 Cu 的研究，研究中基材先以 SnCl<sub>2</sub>、PdCl<sub>2</sub> 進行敏化、活化處理。TEM 平視影像 (plane view) 的觀察結果，認為無電鍍 Cu 的析鍍是在 Pd 活化位置上成核，並持續地在三維方向上

重覆成核的行為，析鍍反應持續進行，晶粒便持續生長，直到晶粒大到呈現能量不穩定的時候，會發生再結晶，即新的晶粒核成。依 Sard 的觀點，鍍層的結構應屬顆粒狀結構。

由上述的文獻中，Goldemstein 及 Graham 明確的指出無電鍍 NiP 的析鍍層為層狀結構，Marton、Sard 及 Homma 則僅著重於析鍍層的生長形態，認為經敏化、活化處理後的基材表面，會產生許多顆粒狀或團塊狀且互相隔離的活化位置，NiP 僅能在這些活化位置上核成，再由這些相互分離的島狀 NiP 核以側向生長方式成連續析鍍層，或等方向生長成較大的晶粒，最後形成連續析鍍層，鍍層的生長形態是已析鍍的 NiP 晶粒長大至一定程度後，因能量不穩定的因素而停止生長，但是會有新的晶粒核成並繼續等方向性的生長。從這些文獻的研究過程中，僅有 Goldenstein 曾利用低倍的橫截面影像觀察 NiP 鍍層結構形態，其他的文獻中均只用表面形貌或是 TEM 的平視影像觀察鍍層而推測其生長形態，高倍率或是高解析的橫截面影像觀察是這些文獻所欠缺的。

Severin (125) 在 1993 年曾利用 TEM 的橫截面影像與平視影像觀察無電鍍 NiP 在  $Al_2O_3$  基材上的析鍍結構，在 Severin 的實驗過程中，利用  $SnCl_2$ ， $AgNO_3$  及  $PdCl_2$  的三階段前處理，TEM 平面影像的觀察顯示，經前處理敏化、活化完的  $Al_2O_3$  基材表面，具奈米尺度的鏈



狀 (Chain) 或島狀 (island) 的活化顆粒，利用 SIMS 分析顯示，顆粒之間並無 Sn, Ag 及 Pd 的存留，NiP 僅成核於這些活化的團塊，並經側向生長直到完全覆蓋整個基材表面，TEM 橫截面的影像觀察則顯示 NiP 析鍍層的鍍層結構為柱狀結構，但是 Severin 並沒有解釋側向生長與柱狀結構的關聯性。

Azumi (126) 在濺鍍沈積 (sputter deposition) 的 Al-Ni 合金膜上，進行無電鍍 NiP 析鍍，使用 FESEM 觀察 NiP 鍍層的橫截面，亦發現 2 wt% P 含量的 NiP 鍍層結構為柱狀結構，11 wt% P 含量的 NiP 鍍層結構則為顆粒狀結構，Tashiro (127) 在其研究中有相同的結果，認為鹼性鍍液會析鍍出柱狀結構的無電鍍 NiP 鍍層，酸性鍍液則會有顆粒狀的無電鍍 NiP 析鍍層。

比較本研究的結果與 Goldenstein、Graham 及 Severin、Azumi 等人 (58, 62, 121-127) 的文獻報告，明顯地可看出；觀察方式與分析儀器的不同，研究結果也有明顯的差異，欠缺橫向(側向)的影像觀察，將會使得 NiP 鍍層析鍍形態或構造的觀察欠缺周全完善，也使得鍍層的生長機制仍然存在著許多不明確及等待釐清的地方。

場發射掃描電子顯微鏡(FESEM)的發展，使得掃描式電子顯微鏡(SEM)的放大倍率及解析效果均有長足的進展，近年更是用以觀察奈米結構的分析利器，使用 FESEM 觀察 NiP 鍍層的析鍍形態，可以克服

傳統 SEM 無法觀察到的微區(奈米尺度)影像，又可避免 TEM 平面影像試片製作過程，表面形態受到破壞，以及只能觀察到較小範圍的缺點，使得鍍層表面形態的觀察可以獲得大幅的改善，故本實驗擬用 TEM 與 FESEM 對 NiP 鍍層，同時進行側面與正面的分析觀察，期能對無電鍍 NiP 在 Si 基材的析鍍行為及生長形態有較詳細及明確的探討。

#### 4-2-1 敏化處理

圖 4-9 為 Si 基材經敏化處理 2 min 的 TEM 橫截面影像。

Si 基材經敏化處理後，表面會覆蓋上一層厚度約 3~5 nm 的連續敏化層。在 Si 基材與敏化層之間，可明顯觀察到有一層厚度約 1~3nm 的非晶質的 SiO<sub>2</sub> 中間層存在，非晶質的 SiO<sub>2</sub> 氧化層可由後續的 EDS 成分分析與 HRTEM 晶格影像證實。圖 4-10 為敏化試片的 TEM 平面影像，顯示敏化層為一凹凸不平的連續層。

圖 4-11 為圖 4-10 所對應之 TEM 繞射圖，規則排列的繞射點為單晶矽的電子繞射圖案，由內至外的寬化繞射環，所對應之 d 值分別為 4.62 Å、3.55 Å 以及 2.52 Å，證實為 SnCl<sub>2</sub> 之(002)、(111)以及(013)，寬化繞射環顯示 SnCl<sub>2</sub> 應為多晶態的微細晶粒。

EDS 能譜分析顯示敏化試片的成分有 Sn、Cl、Si、Cu、O，如圖 4-12 所示，敏化層的主要成份為 Sn 與 Cl，Si 是基材所反應的結果，

Cu 的出現可能是 TEM 試片的銅環所致。O 訊號的存在，初步地證實我們之前的推論，在 Si 基材與敏化層之間的中間層為 SiO<sub>2</sub>，後續的 HRTEM 觀察，可以更進一步的確定為非晶質的 SiO<sub>2</sub>，氧化層可能是在浸漬 HF 後的去離子清洗過程中形成，或是在敏化處理過程中所造成，相關的實驗在敏化、活化液裡添加 HF，則無氧化層形成。

#### 4-2-2 活化處理

圖 4-13 為 Si 基材經 2 min 敏化處理及 30 s 活化處理後的 TEM 橫截面影像。大小不一的 Pd 活化顆粒，稀疏且不均勻地散佈在敏化層表面，活化顆粒的粒徑大小，大約在 5~30 nm 左右，也有少數較大粒徑，約 50~70 nm 的活化顆粒曾被發現。明顯地，敏化層依舊存留在基材表層。圖 4-14 與圖 4-15 為 FESEM 與 TEM 的表面形貌影像，兩者均呈現與側向觀察一致的結果。從圖 4-15 可以更明確地看出活化顆粒散佈在敏化層表面。

圖 4-16 為活化試片的 EDS 能譜分析圖，主要的成份有 Pd、Sn、Cl、Si、Cu 及 O，除 Pd 外，其他的成分如前一節敏化處理所敘述，Pd 的出現，證實這些大小不一的顆粒主要成份為 Pd，Sn 與 Cl 的存在，顯示敏化層依舊存留在 Si 基材表面。

圖 4-17 為圖 4-15 活化顆粒的 TEM 擇區繞射圖，繞射點為 Pd 之

(200)及(110)，顯示活化顆粒以金屬態 Pd 存在。

### 4-2-3 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍形態

圖 4-18 與圖 4-19 為 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C 的 NiP 鍍層 TEM 橫截面影像與 FESEM 表面形貌影像。圖 4-18(a)至圖 4-18(e)與圖 4-19(a)至圖 4-19(e)之析鍍時間分別為 2 s、4 s、6 s、15 s 及 60 s。

圖 4-18(a)與圖 4-19(a)為析鍍時間 2 s 之 TEM 橫截面影像與 FESEM 表面形貌影像。與活化試片(圖 4-13、圖 4-14)相似，無法有效判斷析鍍是否已經開始或是發生。

圖 4-20 為析鍍 2 s 的試片的 EDS 能譜圖，分析結果顯示，鍍層成分含有 Ni、P、Pb、Sn、Cl、Pd、Si。Ni 成份的出現意味著 Ni 金屬的沈積析鍍已經發生。P 跟 Pb 也在析鍍的初期即與 Ni 共同沈積於析鍍層。Sn 與 Cl 的存在，證實敏化層依舊留在 Si 基材上，Pd 的出現意含著 NiP 的析鍍核成與 Pd 活化顆粒的關聯性，相關的研究文獻(121,124,125)均指出 NiP 析鍍的核成，僅發生於 Pd 活化位置上。在我們的相關實驗中，Si 基材若未經敏化或活化處理過程，NiP 析鍍是無法發生的，兩者缺一不可，這個結果顯示，敏化與活化在無電鍍 NiP 的析鍍核成過程是必要的，也相對的證實 NiP 的析鍍核成與 Pd 活化顆粒的關聯性。

圖 4-18(b)為析鍍時間 4 s 之 TEM 橫截面影像。比較圖 4-18(b)與析鍍時間 2 s 之圖 4-18(a)，可明顯看出 NiP 顆粒的析鍍情形，由稀疏變成較為緻密，並且逐漸地覆蓋住整個基材表面。

FESEM 表面形貌的觀察結果，與橫截面的觀察結果一致。圖 4-19(b)為析鍍時間 4 s 之 FESEM 表面形貌影像，比較圖 4-19(b)與析鍍時間 2 s 之圖 4-19(a)，可明顯看出，大量新的微細 NiP 顆粒在原先析鍍的顆粒之間析出，顯示後續的無電鍍 NiP 析鍍，並不是只侷限於舊有 NiP 顆粒的成長，新的 NiP 顆粒會在舊有的 NiP 顆粒之間析鍍核成，並逐漸地將整個基材表面覆蓋填滿，這個現象與先前 Marton (121) 及 Severin (125) 等人的研究論點有所不同，Marton 等人認為 NiP 析鍍層的形成是由原有的 NiP 顆粒逐漸生長，長大的顆粒互相聯結合併形成一連續鍍層，這種差異可能由兩項因素所造成，第一項是活化位置的緻密度，Marton 等人的實驗過程中，基材上的活化位置密度較大，NiP 成核後迅速生長形成連續膜，無法有效觀察到原先析出的 NiP 顆粒之間，有新的微細 NiP 顆粒形成。第二項是無電鍍 NiP 反應機制的認知，Marton 等人認定無電鍍 NiP 的反應機制為氫原子吸附的反應機制，NiP 顆粒的核成僅能在具催化能力的 Pd 表面發生，當 NiP 核成後，因 Ni 本身具催化能力，故無電鍍析鍍反應可持續地在已析鍍的 NiP 顆粒上進行，但是不會在不具催化能力的基材上

析鍍核成，也因此 in Marton 等人的文獻中皆強調，活化位置之間並無 Pd、Sn 或 Ag 等敏化、活化物的殘留。

EDS 的成份分析，利用聚束成 25 nm 的電子束，在析鍍 4 s 的 NiP 析鍍層，做多處的成份定性分析，EDS 能譜圖有兩種不同的分析結果，其中一種與圖 4-20 相似，能譜圖呈現 Ni、P、Pb、Sn、Cl 及 Pd 的訊號，另一種則如圖 4-21 所示，僅有 Ni、P、Pb、Sn、Cl 並沒有 Pd 的訊號產生，析鍍 4 s 的 NiP 析鍍顆粒大小約 10 nm 左右，假如無電鍍 NiP 只能在 Pd 上成核，以直徑 25 nm 的電子束分析範圍，應不致於只涵蓋到兩顆相距較遠的 NiP 顆粒邊緣，而無法偵測到活化顆粒 Pd 的成份，因此；我們推論無電鍍 NiP 可以在沒有活化顆粒 Pd 的地方核成，也印證我們之前的觀察，有新的微細 NiP 顆粒在舊有析鍍的 NiP 顆粒之間核成，而且 Sn、Cl 的存在，證實敏化層在這個析鍍階段依舊存留在析鍍層與氧化層之間，跟 Marton 等人的觀察結果明顯不同。

圖 4-18(c) 為析鍍時間 6 s 的 TEM 橫截面影像，析鍍層的 NiP 顆粒明顯地經由生長合併成較大的顆粒，析鍍層也逐漸變得緻密，鍍層的厚度大約有 20 nm，再由 FESEM 表面形貌的觀察，比較析鍍 4 s 的試片(圖 4-19(b))與析鍍 6 s 的試片(圖 4-19(c))的表面析鍍形貌，可明確地看出，NiP 顆粒隨著析鍍時間增長逐漸變大，但是顆粒數目

也隨之減少，意味著在這個析鍍階段，NiP 顆粒逐漸生長，並且互相合併成為較大的顆粒。

圖 4-18(d)與圖 4-18(e)為析鍍時間 15 s 與 60 s 的 TEM 橫截面影像。圖 4-18(d)，析鍍層的厚度約 50 nm，NiP 顆粒明顯地往垂直於基材表面的方向，生長成柱狀形態，在鍍層底部可看到顆粒晶界成樹枝狀分叉，顯示 NiP 顆粒沿著基材表面的垂直方向生長時，會藉由合併成為較寬的柱狀結構，隨著析鍍時間的增長，柱狀顆粒持續沿著垂直方向生長並藉由合併逐漸成為較大的柱狀結構，如圖 4-18(e)所示，NiP 析鍍層最後的結構形態即如 4-1 節所呈現的柱狀結構。

柱狀結構的形成是因為 NiP 顆粒在側向(即平行於基材表面的方向)的生長受到阻礙。當 NiP 顆粒逐漸長大並接觸合併成為較大顆粒時，析鍍層也逐漸變得連續且緻密，平行於基材表面的方向已無空間讓 NiP 顆粒繼續生長，NiP 自催化析鍍反應，僅能發生在垂直方向的 NiP 顆粒頂端，因此，NiP 顆粒只能沿著垂直表面的方向生長而形成柱狀結構，當析鍍反應繼續發生，這些柱狀顆粒持續沿著垂直方向生長並藉由合併成為較大的柱狀顆粒。

圖 4-19(d)與圖 4-19(e)為析鍍時間 15 s 與 60 s 的 FESEM 表面形貌影像，典型的無電鍍 NiP 析鍍層表面形態。這些半球形的隆凸表面即為柱狀顆粒的終端。圖 4-19(e)，析鍍時間 60 s，半球形隆凸的

尺寸較圖 4-19(d)，析鍍時間 15 s，的半球形隆凸大，則是柱狀顆粒合併粗化的結果。

由 TEM 的橫截面影像與 FESEM 的表面影像觀察，可清楚了解 pH 5.2 無電鍍 NiP 鍍層柱狀結構的形成，以及無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍行為。

pH 4.2 及 pH 4.8 的鍍層結構，如 4-1 節之圖 4-5 至圖 4-8，與 pH 5.2 一樣皆為柱狀結構，顯示其析鍍行為應與 pH 5.2 相同，此結果意味著 P 含量為 10.7~20.3 at% 之無電鍍 NiP，在矽基材上具有相同的析鍍行為。





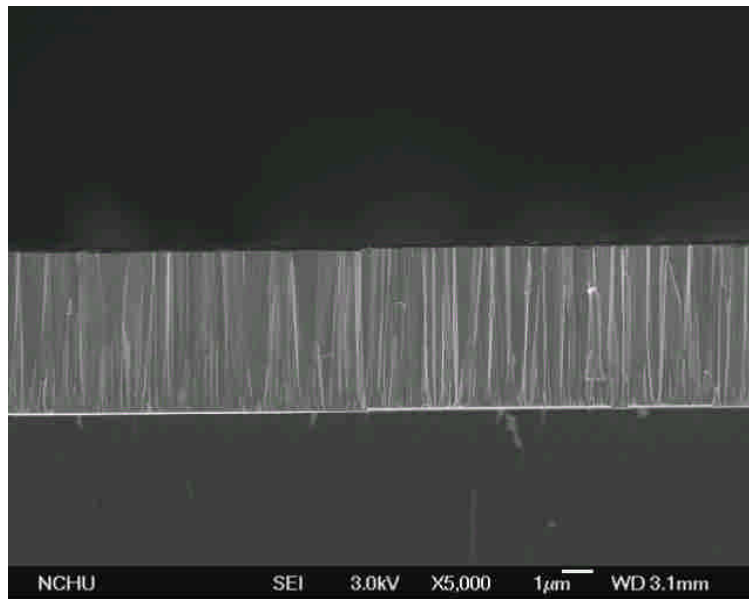


圖 4-1 pH 5.2，析鍍溫度 90 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

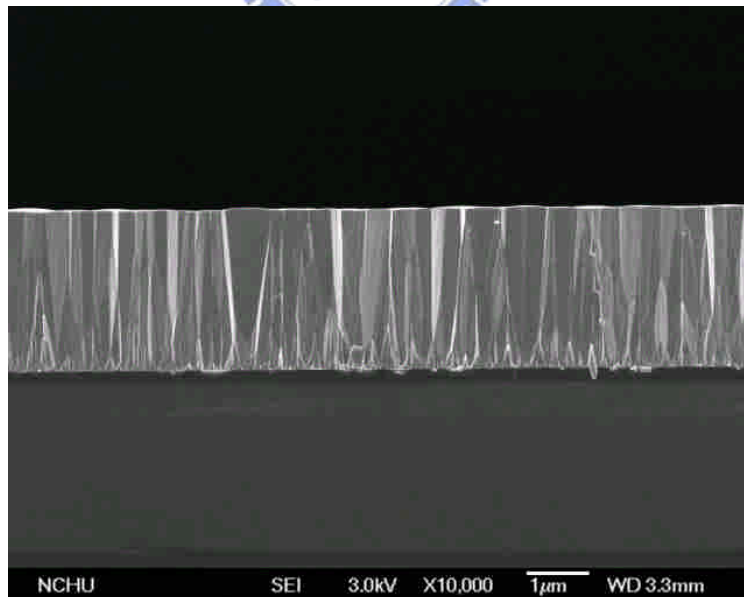


圖 4-2 pH 5.2，析鍍溫度 80 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

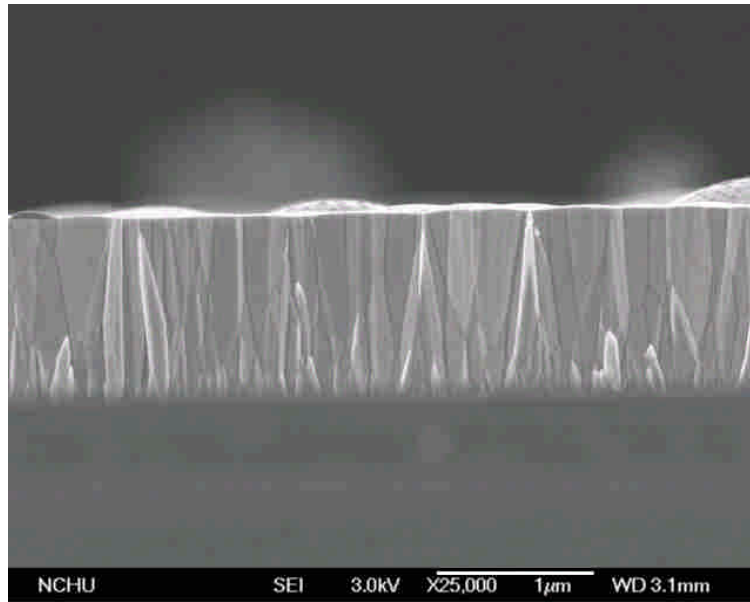


圖 4-3 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

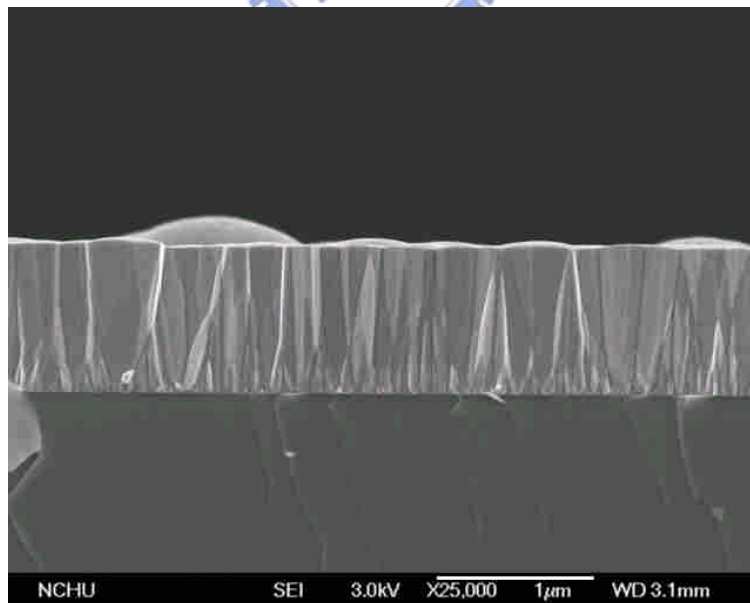


圖 4-4 pH 5.2，析鍍溫度 65 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

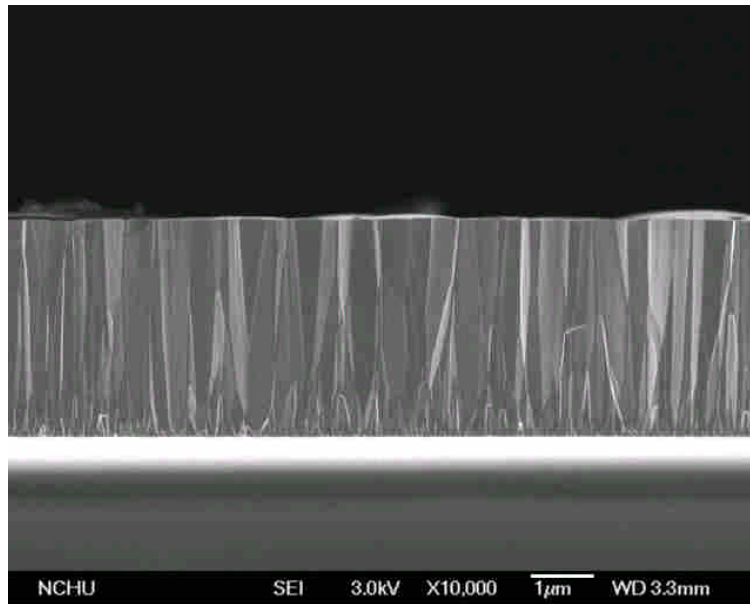


圖 4-5 pH 4.8，析鍍溫度 90 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

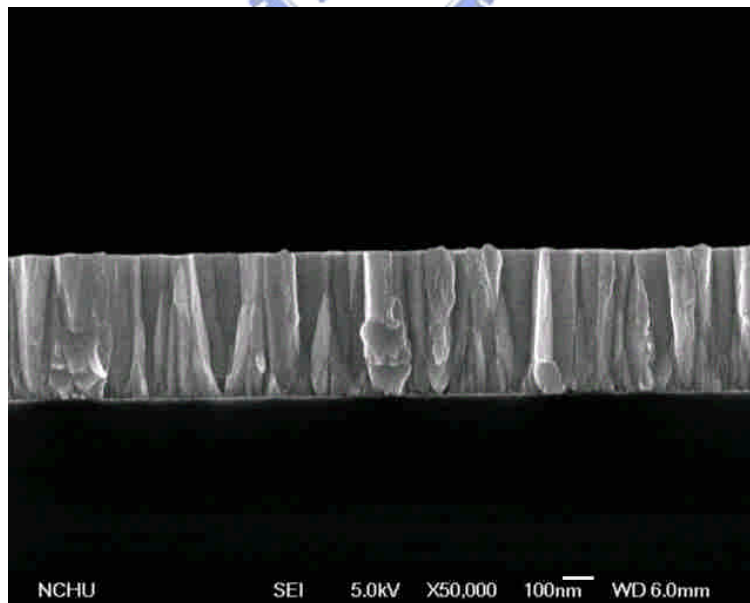


圖 4-6 pH 4.8，析鍍溫度 65 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

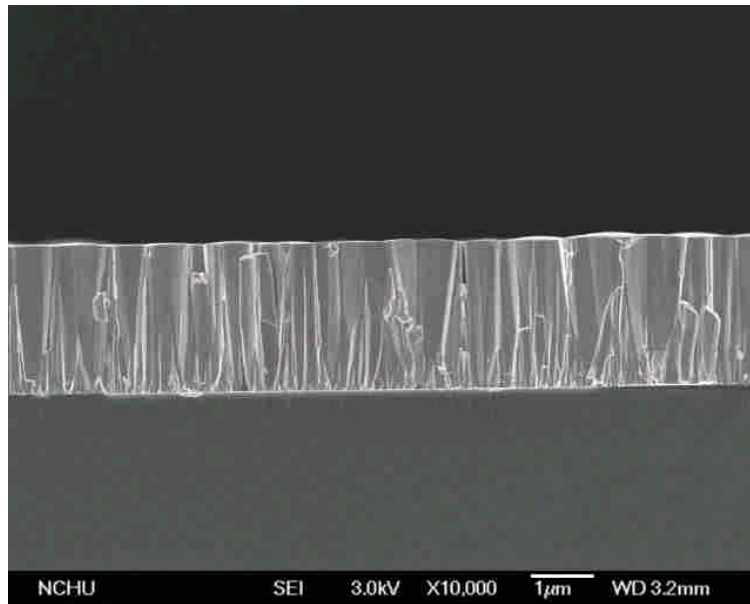


圖 4-7 pH 4.2，析鍍溫度 90 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

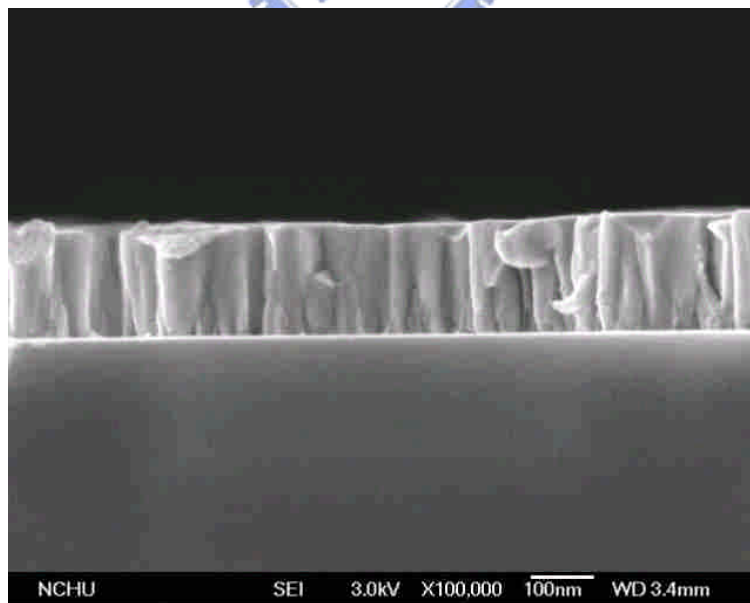


圖 4-8 pH 4.2，析鍍溫度 65 °C，析鍍時間 10 min 的 NiP 鍍層 FESEM

橫截面影像。

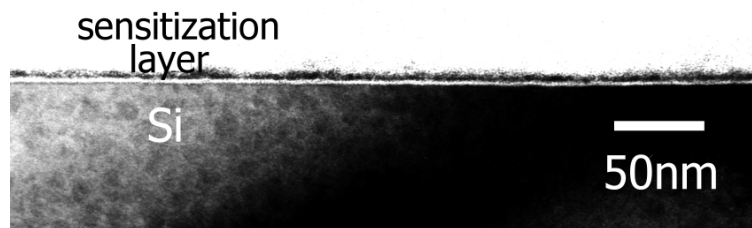


圖 4-9 敏化試片之 TEM 橫截面影像。

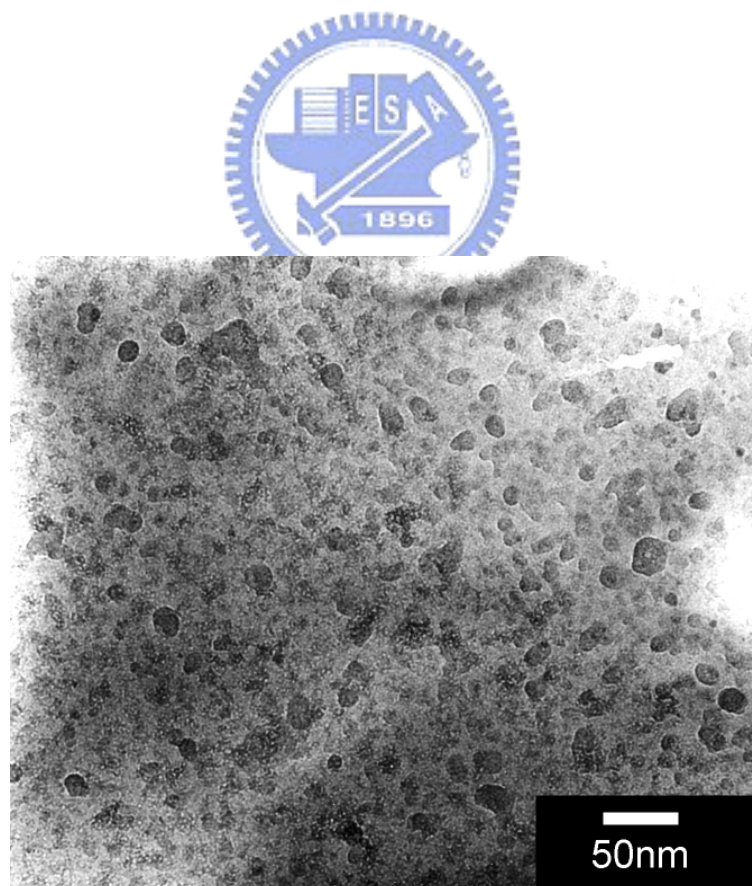


圖 4-10 敏化試片之 TEM 表面形貌影像。

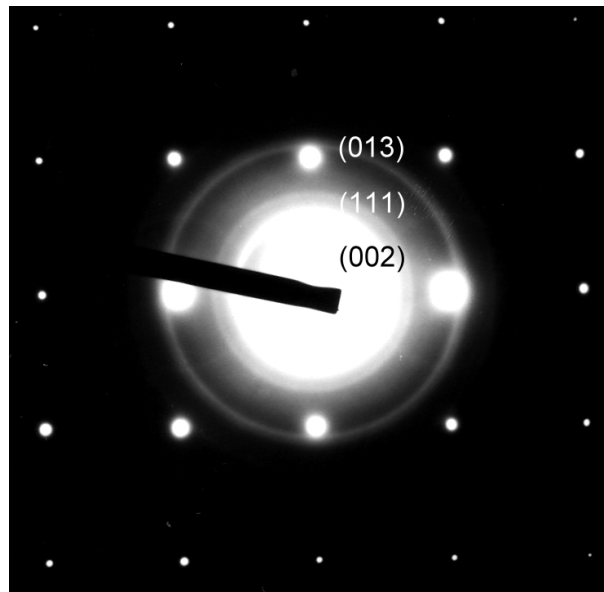


圖 4-11 敏化試片之電子束繞射圖。

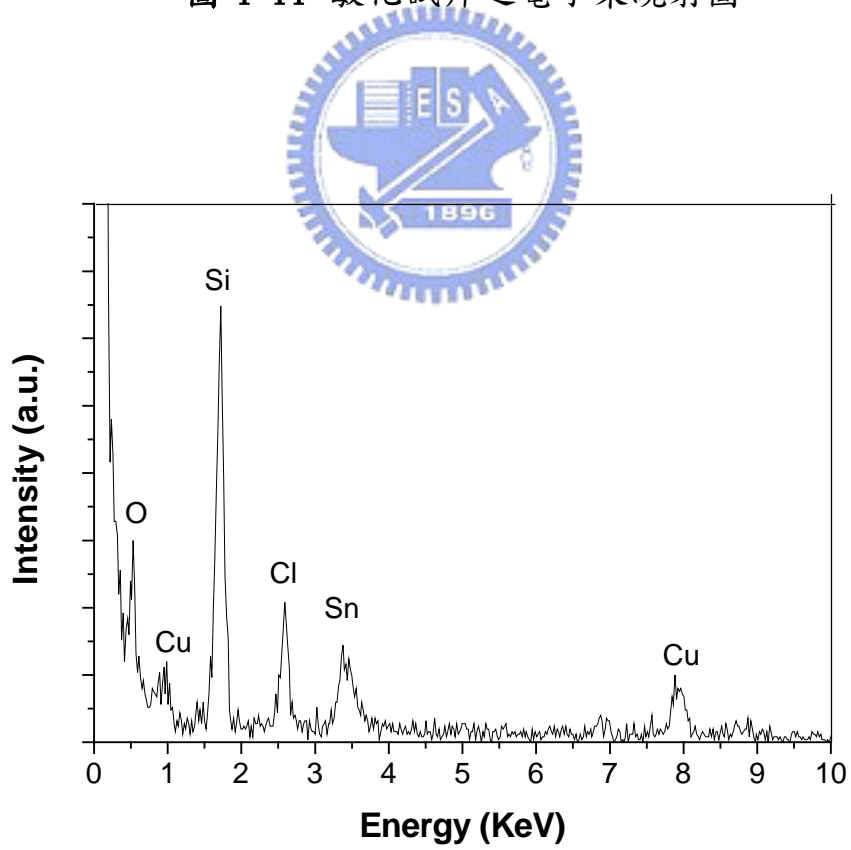


圖 4-12 敏化試片之 EDS 能譜分析圖。

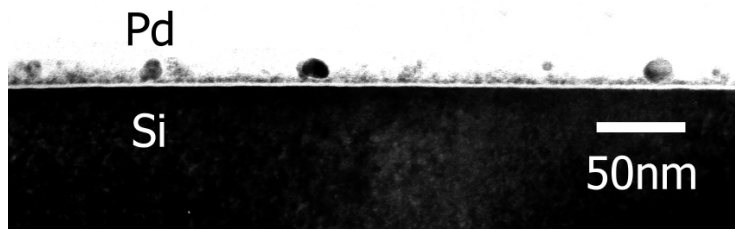


圖 4-13 活化試片之 TEM 橫截面影像。

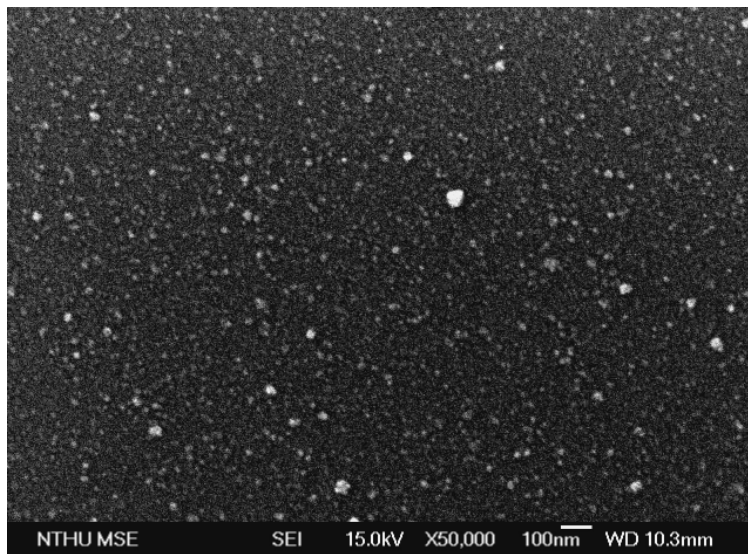


圖 4-14 活化試片之 FESEM 表面形貌影像。

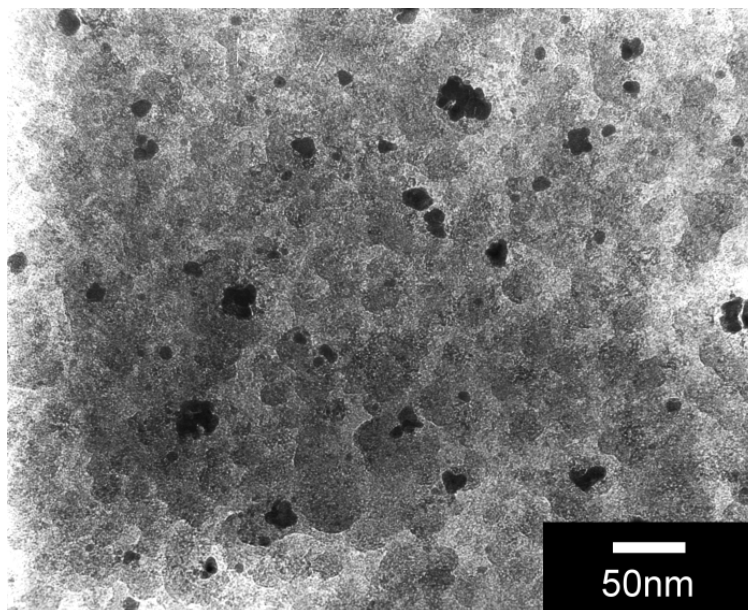


圖 4-15 活化試片之 TEM 表面形貌影像。

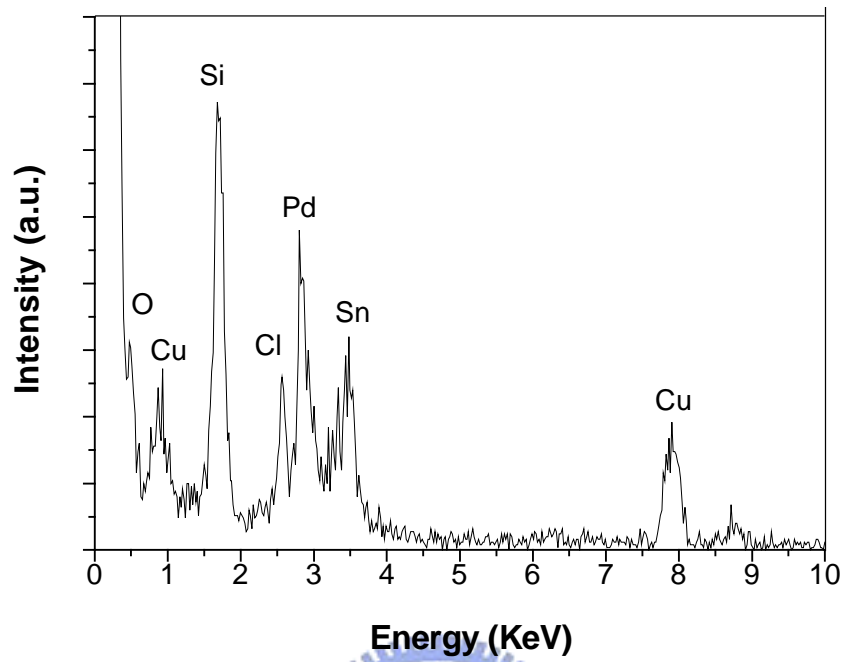


圖 4-16 活化試片之 EDS 能譜分析圖。

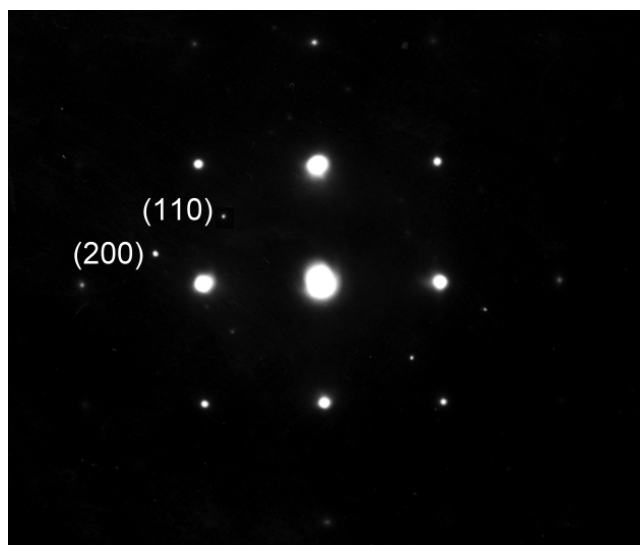


圖 4-17 活化試片之 TEM 擇區繞射圖。



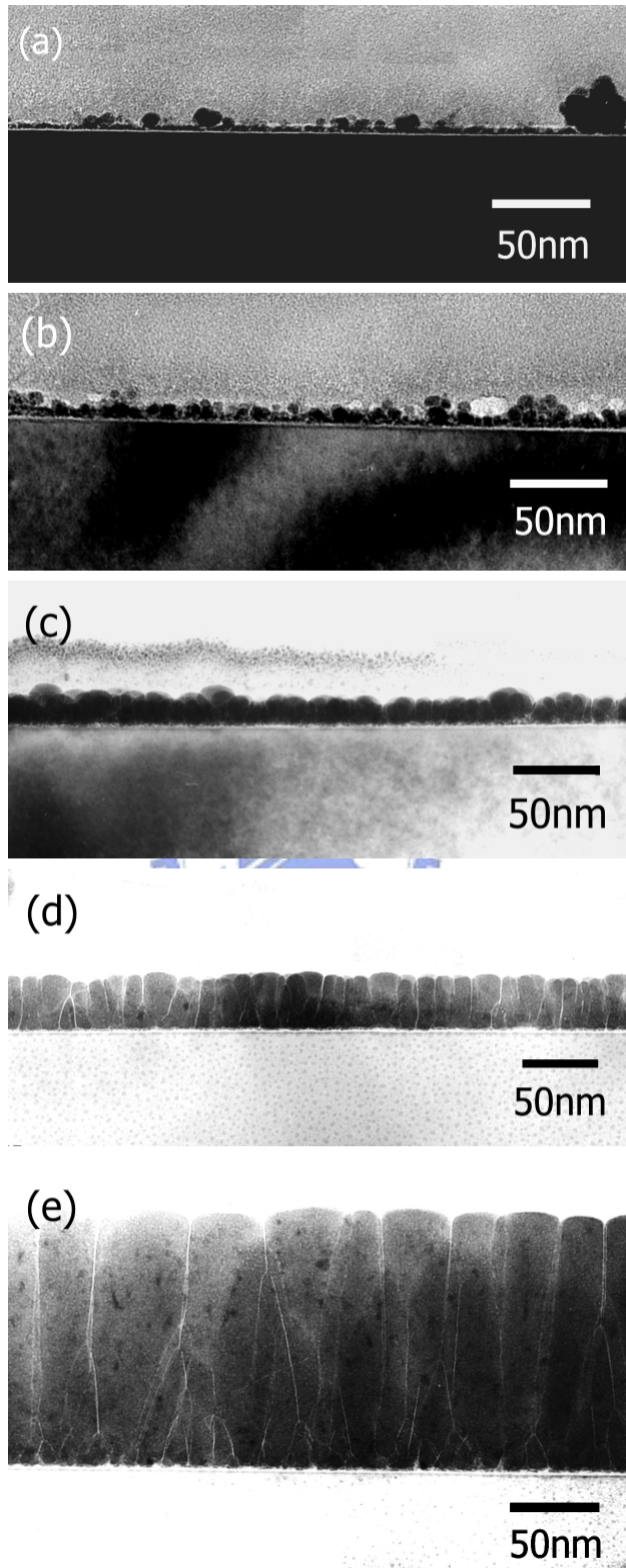


圖 4-18 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C 的無電鍍 NiP 鍍層 TEM 橫截面影像，

析鍍時間 (a) 2 s、(b) 4 s、(c) 6 s、(d) 15 s、(e) 60 s。

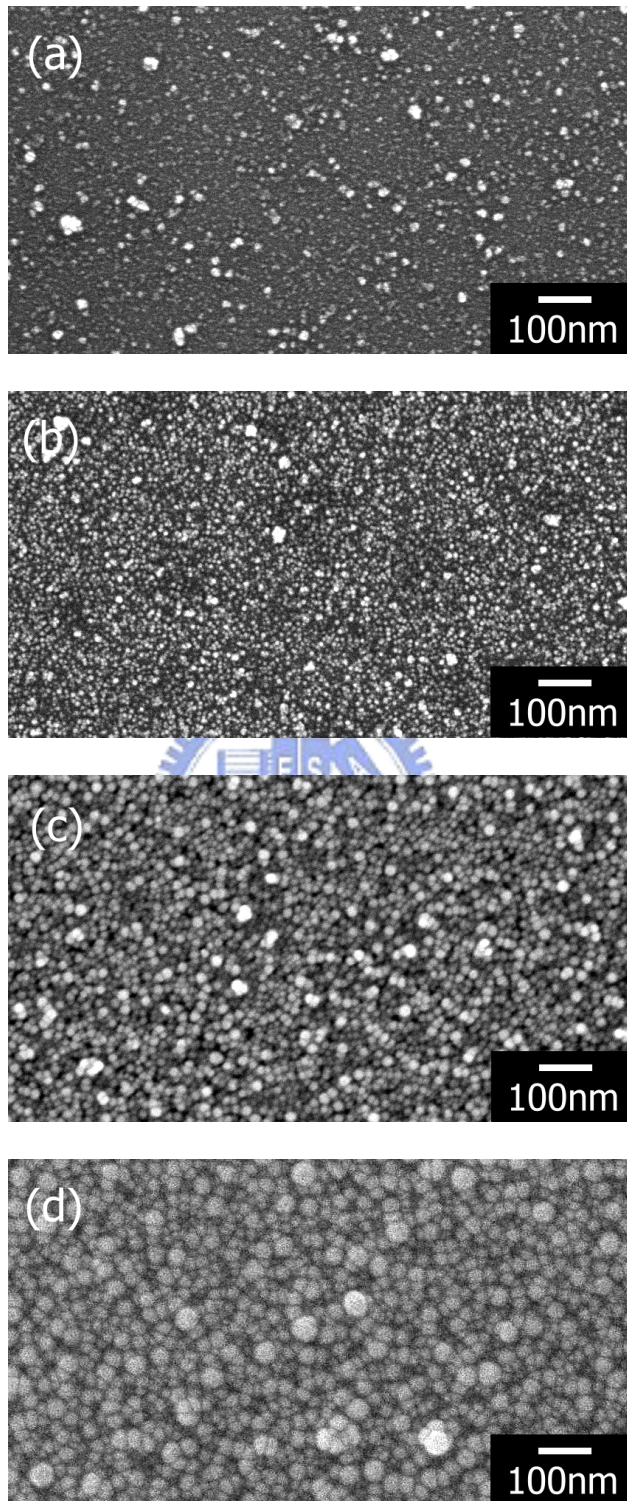


圖 4-19 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形貌影像，析鍍時間 (a) 2 s、(b) 4 s、(c) 6 s、(d) 15 s。

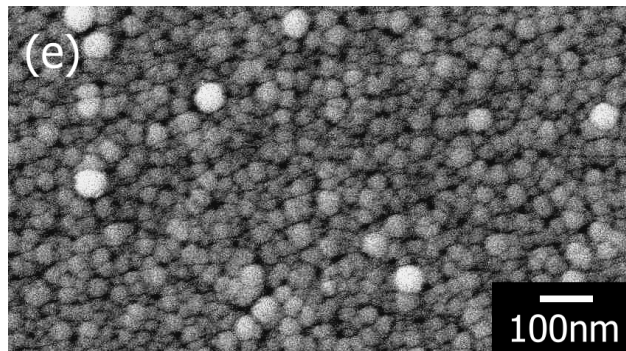


圖 4-19 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C 的無電鍍 NiP 鍍層 FESEM 表面形貌影像，析鍍時間 (e) 60 s。



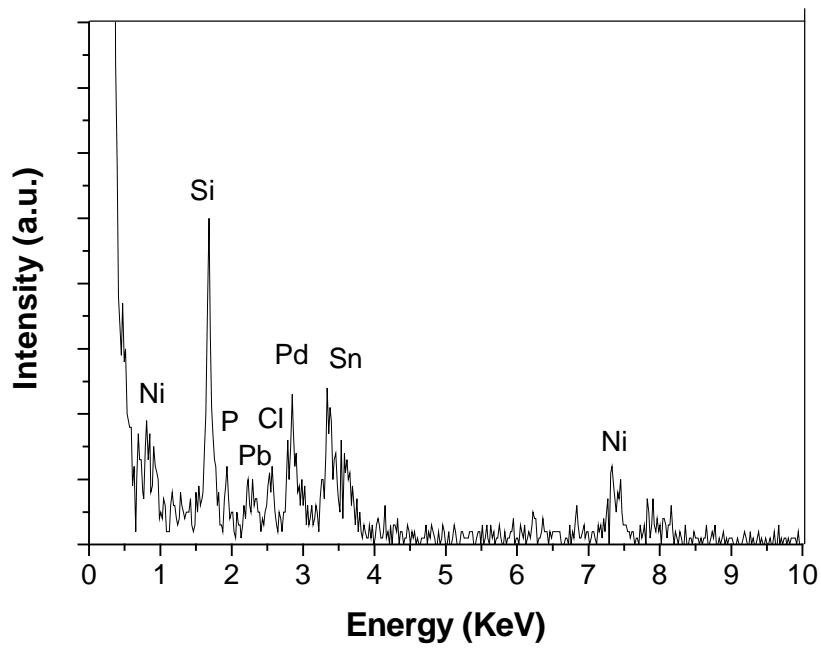


圖 4-20 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C，析鍍時間 2 s 的無電鍍 NiP 之 EDS 能譜分析圖。

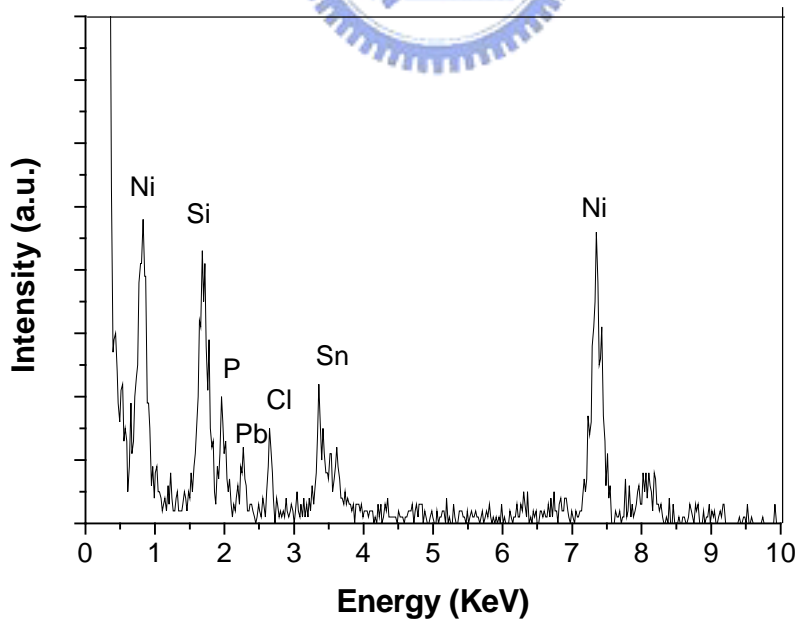


圖 4-21 pH 5.2，析鍍溫度 70 °C，析鍍時間 4 s 的無電鍍 NiP 之 EDS 能譜分析圖。

## 第五章 無電鍍 NiP 在矽基材析鍍之反應機制

大部分無電鍍 NiP 析鍍在 Si 基材的相關研究，均著重於元件的製程應用與電性方面的探討，對於無電鍍 NiP 在 Si 基材之析鍍本質的相關研究則較少 (5, 16, 23, 90)，因此；對於無電鍍 NiP 在經敏化、活化處理之 Si 基材上的析鍍反應機制，至今仍無明確的定論。

一般均認為基材的種類或性質會影響析鍍行為，包括析鍍形態與析鍍反應機制。析鍍形態已在第四章利用 FESEM 進行表面形態的觀察、TEM 觀察橫截面影像以及附加在 TEM 的 EDS 進行成分鑑定分析，做過深入的探討，本章節將利用第四章的觀察結果，以及利用 AFM 與 TEM 觀察無電鍍 NiP 在 Si 基材之析鍍形貌，對無電鍍 NiP 在 Si 基材之析鍍反應機制進行探討。

如文獻探討所述，一般利用次磷酸鈉作為還原劑的無電鍍 NiP 析鍍，大致可歸納成為氫原子機制、氫離子傳輸機制、電化學機制以及金屬氫氧基機制四種，其中氫原子機制、氫離子傳輸機制和金屬氫氧基機制是屬於化學還原機制，與電化學機制將析鍍反應視為由許多個氧化和還原半電池(half cell)組成的局部電池(local cell)不同。

Marton (121) 認為，無論屬於何種機制，無電鍍 NiP 在非導體基材的析鍍初期，NiP 只能在活化顆粒 Pd 上成核，並呈現相互隔離

的島狀(island)或團塊狀(agglomeration)沉積，再以側向(lateral)生長的方式形成連續的NiP析鍍膜。Sard (124)則認為在Pd上成核的初析顆粒會等向性地生長成較大顆粒，當晶粒大到呈現能量不穩定的時候會發生再結晶，即新的晶粒核成。依Sard的觀點，鍍層的結構應屬顆粒狀結構，但是這與我們所觀察到的柱狀結構並不相同，顯示無電鍍NiP在矽基材的析鍍成核，與Marton和Sard的觀察有所不同。

若基材為導體或半導體，且本身不具催化能力，則必須借助活化處理以進行後續的析鍍反應，若反應機制是屬於化學還原的機制形態，則其析鍍行為應該會與前述非導體相同，NiP只能成核於活化的位置(Pd)，在析鍍的初期呈現島狀或團塊狀的析鍍形貌，因此NiP並無法在活化位置之外的地方核成，僅能由這些不連續的團塊以側向方式生長或是等向性的生長方式形成連續析鍍層。但是反應機制若為電化學機制，則NiP不僅可以在活化位置成核，次磷酸根水解所釋放的電子亦可傳導至他處還原Ni離子，在活化位置之間形成金屬Ni沉積或析鍍，初始的析鍍形態會明顯地與化學還原機制的初析形態不同。圖5-1、圖5-2、圖5-3分別為三種化學還原機制，氫原子機制、氫離子傳輸機制及金屬氫氧基機制的成核形態示意圖(128)，圖5-4則為電化學機制的成核形態示意圖(128)，成核的行為明顯與其他機制

不同。

比較析鍍時間為 4 s (如圖 4-19 (b)) 與析鍍時間為 2 s (如圖 4-19 (a)) 的鍍層，可明顯地看出有大量新的微細 NiP 顆粒，在原先析鍍的顆粒之間析出，表示 NiP 的核成並不是只有侷限於活化位置，在初析的顆粒(活化位置)之間也可以有新的 NiP 核成。析鍍 4 s 之鍍層的 EDS 成分分析結果(圖 4-21)，也証實 NiP 的顆粒可以在沒有 Pd(活化位置)的地方核成。由析鍍形態與成分分析的結果顯示，無電鍍 NiP 在經敏化、活化處理的 Si 基材析鍍，其析鍍反應機制應屬於電化學機制。




圖 5-5 至圖 5-8 為 AFM 所觀察的表面形貌影像。圖 5-5 為活化試片之 AFM 影像，顯示大小不一的活化顆粒，稀疏且不均勻地散佈於基材表面，與之前 FESEM 及 TEM 的觀察結果相同。圖 5-6、圖 5-7 及圖 5-8 則分別為析鍍時間 2 s、4 s 及 6 s 的 AFM 表面形貌影像，由圖 5-6 與圖 5-7 可明顯看出，矽基材表面有大量的微細 NiP 顆粒，在原先的活化顆粒之間形成，鍍層形貌逐漸變得緻密。圖 5-8 為析鍍時間 6 s 的表面形貌，顯示 NiP 顆粒隨析鍍時間增加逐漸粗化，鍍層也變得更緻密並且將基材完全覆蓋。

圖 5-9 為析鍍時間 4 s 的 TEM 平視影像觀察，大小約 10 nm 的 NiP 顆粒明顯地在基材表面的各處核成析出，並非只侷限於活化顆粒

Pd 處核成，與先前文獻 (121-125) 的觀察，NiP 只能在活化位置成核並生長成大顆粒後，互相連接成連續層的現象不同。

由 AFM 與 TEM 的觀察，均證實無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍，可以在 Pd 以外的位置核成，也更加證實我們之前的推論：無電鍍 NiP 在矽基材的析鍍反應機制為電化學反應機制。

Hwang (128) 曾在 HOPG 基材上，進行無電鍍 Co 的實驗，基材上先利用電鍍析鍍 Pd 作為活化處理，並利用 tapping mode 的 AFM 進行表面析鍍型態的觀察，也同樣地發現無電鍍 CoP 可以在活化位置之間成核。Hwang 據此觀察現象，推論無電鍍 CoP 在具導電性但不具催化能力的 HOPG 基材上析鍍，其反應機制為電化學機制。

Takano (90) 所提出的矽氧化無電鍍鎳析鍍機構，基本上也是一種電化學反應機制，在陽極 Si 發生氧化變成  $\text{SiO}_2$ ，釋放出的電子在陰極被 Ni 離子吸收，還原成金屬 Ni 而沉積析鍍。Ishibashi (89) 曾提出鹼性鍍液的無電鍍鎳電化學反應模型，又稱局部電池 (local cell) 模型，無電鍍鎳反應可分成陰極與陽極兩個半反應，發生在基材與鍍層液界面上，如圖 2-2 所示，鍍液裡的  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ 、 $\text{H}^+$  會吸附在 Si 基材表面形成局部電池，局部電池可同時在許多地方形成，局部電池裡發生陽極反應與陰極反應的位置也會不斷地改變，發生局部半反應必須克服活化能障才能進行反應，若先施行前處理，在 Si



基材表面披覆一活化層，因其具活化能力，可降低反應所需的能障，反應也因此比較容易在該處發生，這個論點與我們在 4-2-3 節析鍍形態裡的觀察現象是一致的，我們曾對析鍍 2 s 的試片進行多處 EDS 成份分析，如圖 4-20 EDS 能譜分析顯示，Ni 的初始析鍍總是伴隨著 Pd 的出現，意味著 Pd 在無電鍍鎳反應的初始析鍍階段扮演著一重要的角色，如 Ishibashi 所提之析鍍模式，Pd 的活化表面可以使反應在較低能量下發生，無電鍍鎳反應優先或容易在此發生是合理的推論。

綜合前面析鍍形態的觀察與反應機制的探討，我們試圖對於鍍液 pH 值 5.2 至 4.2 (磷含量從 10.7 at% 至 20.3 at%)，操作溫度 65 °C 至 90 °C 的無電鍍 NiP，在經 SnCl<sub>2</sub>/HCl 及 PdCl<sub>2</sub>/HCl 敏化活化處理後的矽基材上的析鍍行為，做一完整的描述。如圖 5-10 所示，其析鍍過程大致可以分成五個階段：

- (1) 在析鍍的初期，NiP 顆粒開始核成於 Pd 顆粒上或其附近。
- (2) 新的 NiP 顆粒不僅核成於原先已沉積的 NiP 顆粒上，使得 NiP 顆粒持續生長，同時在 Pd 顆粒之間也有大量新的微細 NiP 顆粒核成。
- (3) 這些先後析鍍，大小不同的 NiP 顆粒持續生長，粗化並且互相接觸合併成較大的顆粒，使得析鍍層逐漸變成連續膜。
- (4) 析鍍反應繼續進行，連續鍍層也變得更厚、更緻密，使得平行

於基材表面方向的側向(橫向)生長受到阻礙，NiP 顆粒只能沿著垂直基材表面的方向生長，成為柱狀結構形態。

(5) 最後，NiP 顆粒持續沿著垂直方向生長，並且彼此互相合併成為較粗的柱狀結構。



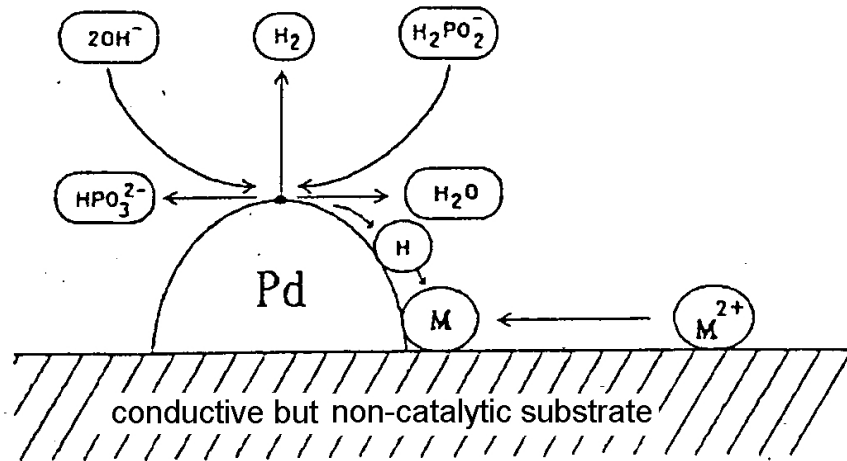


圖 5-1 基材為導體但不具催化能力之氫原子機制 (128)。

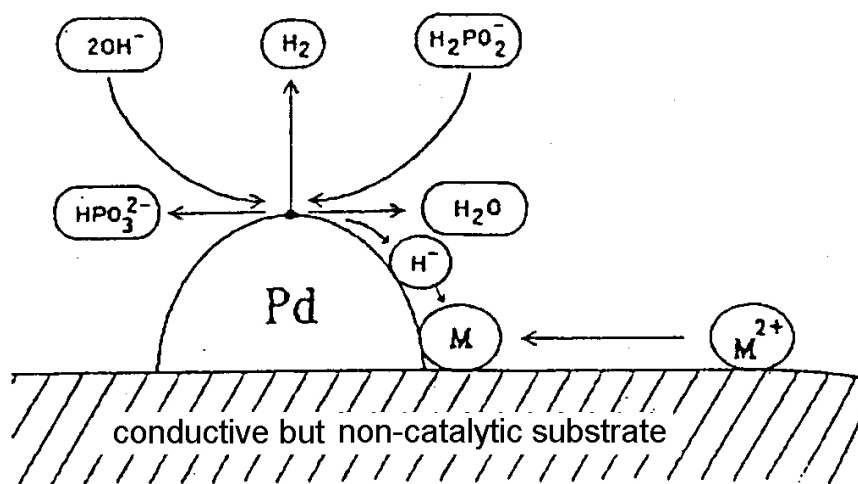


圖 5-2 基材為導體但不具催化能力之氫離子傳輸機制 (128)。

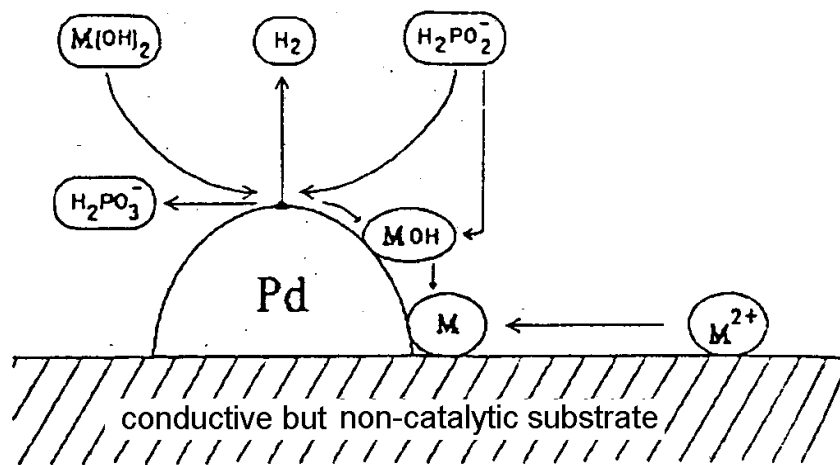


圖 5-3 基材為導體但不具催化能力之金屬氫氧基機制 (128)。

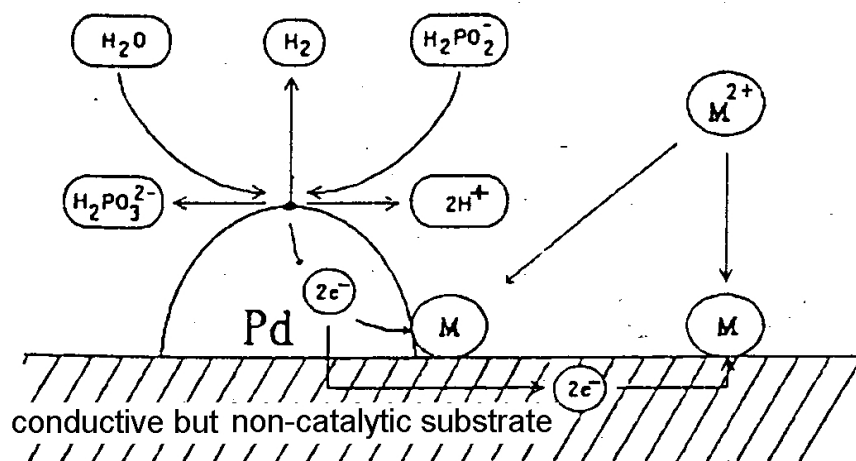


圖 5-4 基材為導體但不具催化能力之電化學機制 (128)。

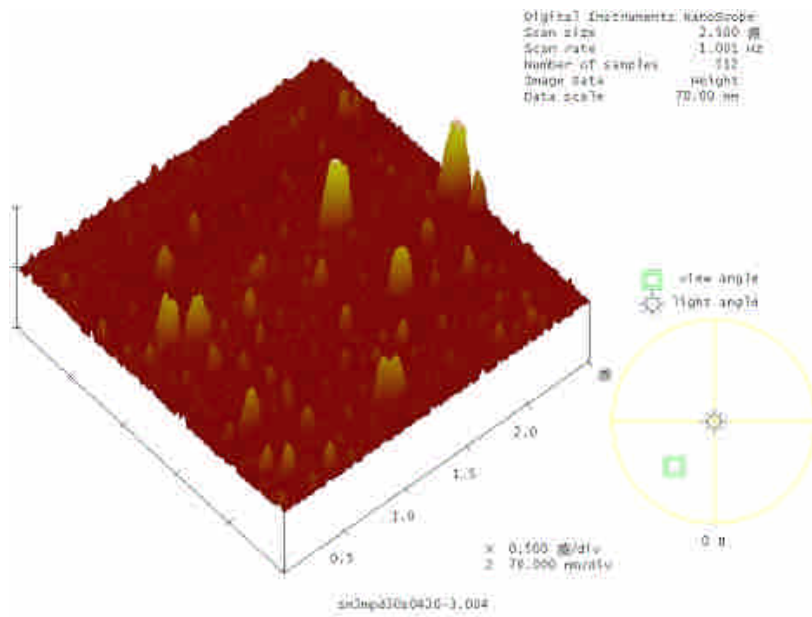


圖 5-5 活化試片的 AFM 表面形貌影像。

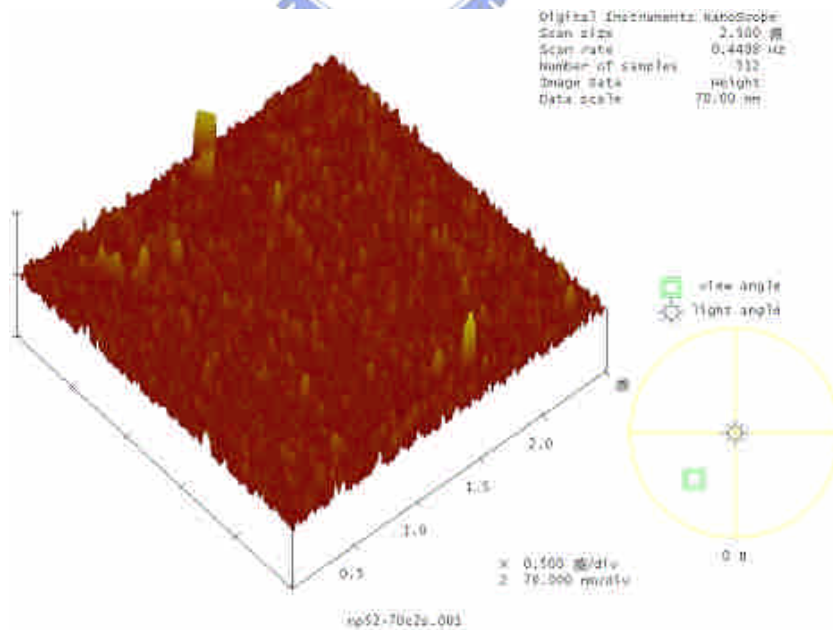


圖 5-6 析鍍時間 2 s 的 AFM 表面形貌影像。

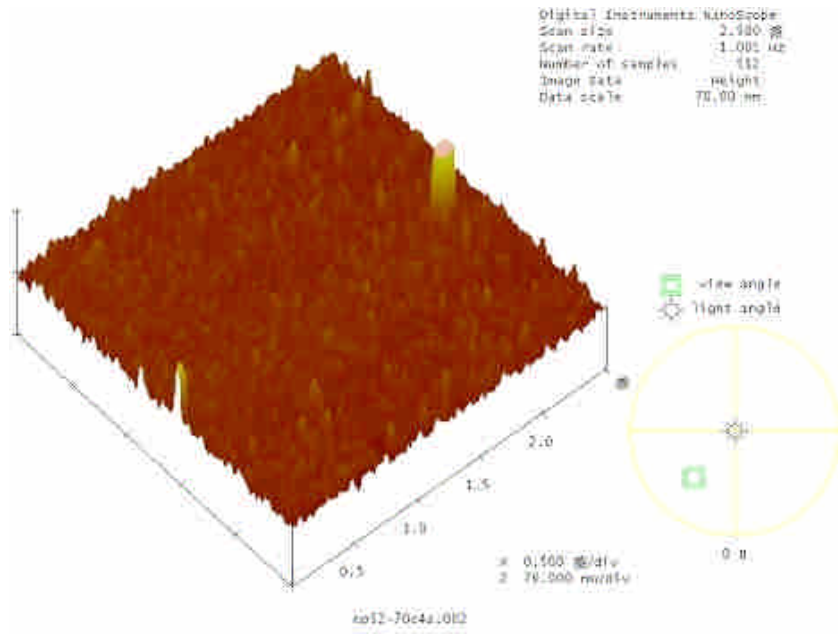


圖 5-7 析鍍時間 4 s 的 AFM 表面形貌影像。

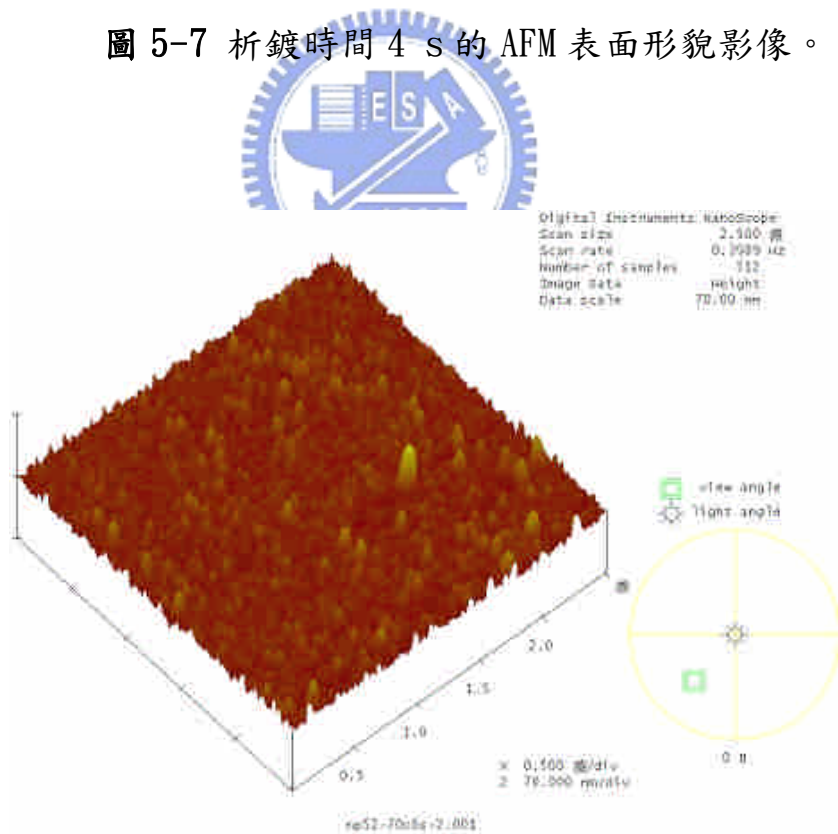


圖 5-8 析鍍時間 6 s 的 AFM 表面形貌影像。

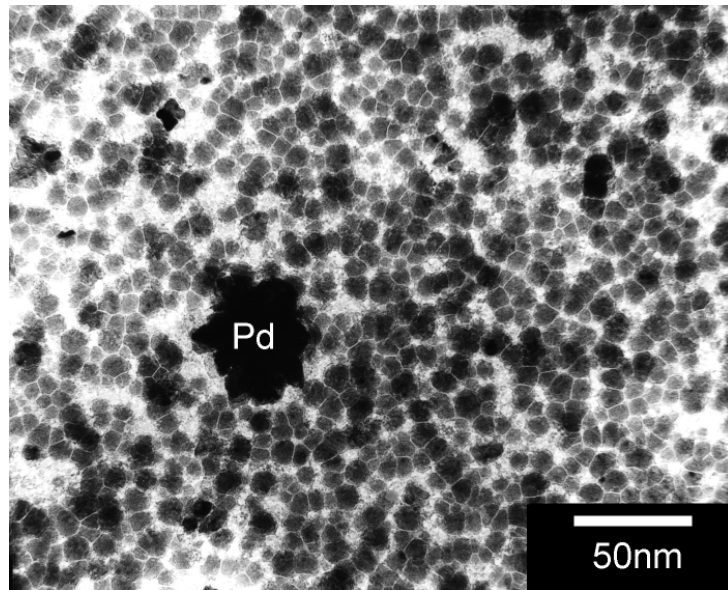


圖 5-9 析鍍時間 4 s 的 TEM 表面形貌影像。



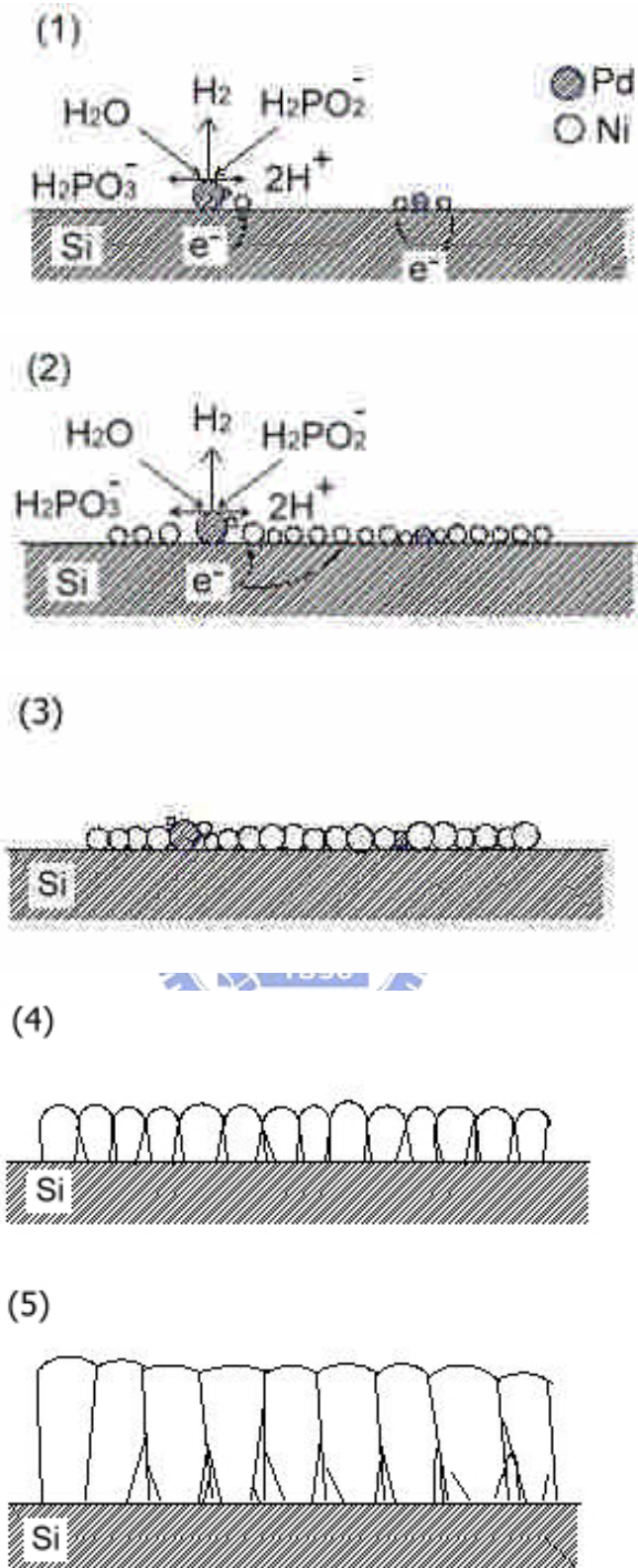


圖 5-10 無電鍍 NiP 在經  $\text{SnCl}_2/\text{HCl}$  及  $\text{PdCl}_2/\text{HCl}$  敏化活化處理後的矽基材上的析鍍行為。



## 第六章 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍速率與活化能

### 6-1 pH 5.2 (Ni-10.7 at% P)

表 6-1 為鍍液 pH 5.2，在不同操作溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）與時間（1 min、2 min、5 min、10 min、15 min）的鍍層厚度與標準誤差值。

圖 6-1 為不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之鍍層厚度對析鍍時間作圖。析鍍溫度增加，析鍍速率（斜率）明顯隨之增加。

65 °C、70 °C、80 °C 及 90 °C 之析鍍速率分別為 5.62  $\mu\text{m/hr}$ 、7.09  $\mu\text{m/hr}$ 、15.37  $\mu\text{m/hr}$  及 26.02  $\mu\text{m/hr}$ 。

析鍍反應的活化能根據 Arrhenius equation，可利用  $\ln$ （析鍍速率）對  $1/T$  作圖的斜率求得：

$$\partial (\ln \text{rate}) / \partial (1/T) = -E_a / R = -\text{slope} \quad (6-1)$$

$E_a$ ：活化能

$$R = 1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}$$

$$E_a = (1.987 \text{ cal deg}^{-1} \text{ mole}^{-1}) \times (\text{slope}) \quad (6-2)$$

圖 6-2 為 pH 5.2 無電鍍鎳在矽基材析鍍之  $\ln$ （rate）對  $(1/T)$  作圖。斜率為 8.385，利用式（6-2）即可求得活化能為 16.66 Kcal  $\text{mole}^{-1}$ 。

## 6-2 pH 4.8 (Ni-15.2 at% P)

表 6-2 為鍍液 pH 4.8，在不同操作溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）與時間（1 min、2 min、5 min、10 min、15 min）的鍍層厚度與標準誤差值。

圖 6-3 為 pH 4.8，不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之鍍層厚度對析鍍時間做圖。65 °C、70 °C、80 °C 及 90 °C 之析鍍速率分別為 2.56  $\mu\text{m/hr}$ 、4.97  $\mu\text{m/hr}$ 、10.37  $\mu\text{m/hr}$  及 18.72  $\mu\text{m/hr}$ 。

圖 6-4 為 pH 4.8 無電鍍鎳在矽基材析鍍之  $\ln(\text{rate})$  對  $(1/T)$  作圖。斜率為 9.558，利用式 (6-2) 可求得其活化能為 18.99 Kcal  $\text{mole}^{-1}$ 。



## 6-3 pH 4.2 (Ni-20.3 at% P)

表 6-3 為鍍液 pH 4.2，在不同操作溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）與時間（1 min、2 min、5 min、10 min、15 min）的鍍層厚度與標準誤差值。

圖 6-5 為 pH 4.2，不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之鍍層厚度對析鍍時間做圖。65 °C、70 °C、80 °C 及 90 °C 之析鍍速率分別為 1.37  $\mu\text{m/hr}$ 、1.84  $\mu\text{m/hr}$ 、5.08  $\mu\text{m/hr}$  及 12.49  $\mu\text{m/hr}$ 。

圖 6-6 為 pH 4.2 無電鍍鎳在矽基材析鍍之  $\ln(\text{rate})$  對  $(1/T)$

作圖。斜率為 1.139，利用式 (6-2) 可求得其活化能為 22.13 Kcal mole<sup>-1</sup>。

由以上的實驗數據顯示，在矽基材上進行無電鍍 NiP 析鍍，其反應速率、活化能與鍍液的操作溫度及 pH 值的關係，和在其他基材上進行無電鍍 NiP 析鍍有相同的趨勢。析鍍速率隨著溫度上升而上升，隨著 pH 值增加 (P 含量降低) 而增加，析鍍活化能則隨著 pH 值增加 (P 含量降低) 而降低。

析鍍速率隨著 pH 值增加而增加的現象，可由電化學反應的陽極反應， $\text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{PO}_3^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ ，得到合理的解釋，pH 值增加， $[\text{H}^+]$  降低，反應向反應式右邊進行，可釋放較多的電子還原 Ni 離子成金屬 Ni，析鍍速率相對地提升。

表 6-1 鍍液 pH 5.2 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值。

pH 5.2						
析鍍溫度	析鍍時間	厚度(nm)			平均厚度 (nm)	標準誤差 (nm)
65 °C	1 min	87	94	75	85.3	7.8
	2 min	172	140	162	158	13.4
	5 min	441	420	476	445.7	23.1
	10 min	988	902	968	952.7	36.7
	15 min	1324	1351	1435	1370	47.3
70 °C	1 min	124	142	132	132.7	7.4
	2 min	225	238	261	241.3	14.9
	5 min	617	578	663	619.3	34.7
	10 min	1382	1258	1284	1308	53.4
	15 min	1791	1657	1766	1738	58.2
80 °C	1 min	214	210	244	222.7	14.7
	2 min	439	400	408	415.7	16.8
	5 min	1251	1353	1377	1327	54.6
	10 min	2498	2706	2503	2569	96.9
	15 min	3715	3675	3934	3774.7	113.8
90 °C	1 min	470	491	517	492.7	19.2
	2 min	1004	1084	983	1023.7	43.5
	5 min	2221	2392	2208	2273.7	83.8
	10 min	4759	4917	5116	4930.7	146
	15 min	7242	7612	7346	7400	155.8

表 6-2 鍍液 pH 4.8 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值。

pH 4.8						
析鍍溫度	析鍍時間	厚度(nm)			平均厚度 (nm)	標準誤差 (nm)
65 °C	1 min	55	50	58	54.3	3.3
	2 min	111	104	117	110.7	5.3
	5 min	232	238	215	228.3	9.7
	10 min	470	463	502	478.3	17
	15 min	652	648	603	634.3	22.2
70 °C	1 min	88	82	74	81.3	5.7
	2 min	138	154	160	150.7	9.3
	5 min	388	384	352	374.7	16.1
	10 min	722	712	768	734	24.4
	15 min	1220	1306	1253	1259.7	35.4
80 °C	1 min	178	186	208	190.7	12.7
	2 min	352	321	343	338.7	13.1
	5 min	778	828	821	809	22.1
	10 min	1566	1508	1482	1518.7	35.1
	15 min	2686	2752	2582	2672	69.8
90 °C	1 min	389	381	355	375	14.5
	2 min	708	755	739	734	19.5
	5 min	1822	1718	1748	1762.7	43.7
	10 min	3445	3651	3395	3497	110.8
	15 min	4583	4601	4824	4669.3	109.6

表 6-3 鍍液 pH 4.2 的 NiP 鍍層厚度與標準誤差值。

pH 4.2						
析鍍溫度	析鍍時間	厚度(nm)			平均厚度 (nm)	標準誤差 (nm)
65 °C	1 min	31	37	33	33.7	2.5
	2 min	62	60	52	58	4.3
	5 min	138	122	134	131.3	6.8
	10 min	243	248	264	251.7	8.9
	15 min	360	331	354	348.3	12.5
70 °C	1 min	52	46	64	54	7.5
	2 min	110	107	90	102.3	8.8
	5 min	187	178	204	189.7	10.8
	10 min	340	352	311	334.3	17.2
	15 min	470	488	528	495.3	24.2
80 °C	1 min	94	80	98	90.7	7.7
	2 min	178	184	202	188	10.2
	5 min	490	478	512	493.3	14.1
	10 min	860	910	874	881.3	21.1
	15 min	1322	1265	1250	1279	31
90 °C	1 min	288	304	308	300	8.6
	2 min	572	568	542	560.7	13.3
	5 min	1295	1382	1326	1334.3	36
	10 min	2391	2248	2377	2338.7	64.4
	15 min	3115	3204	3328	3215.7	87.3

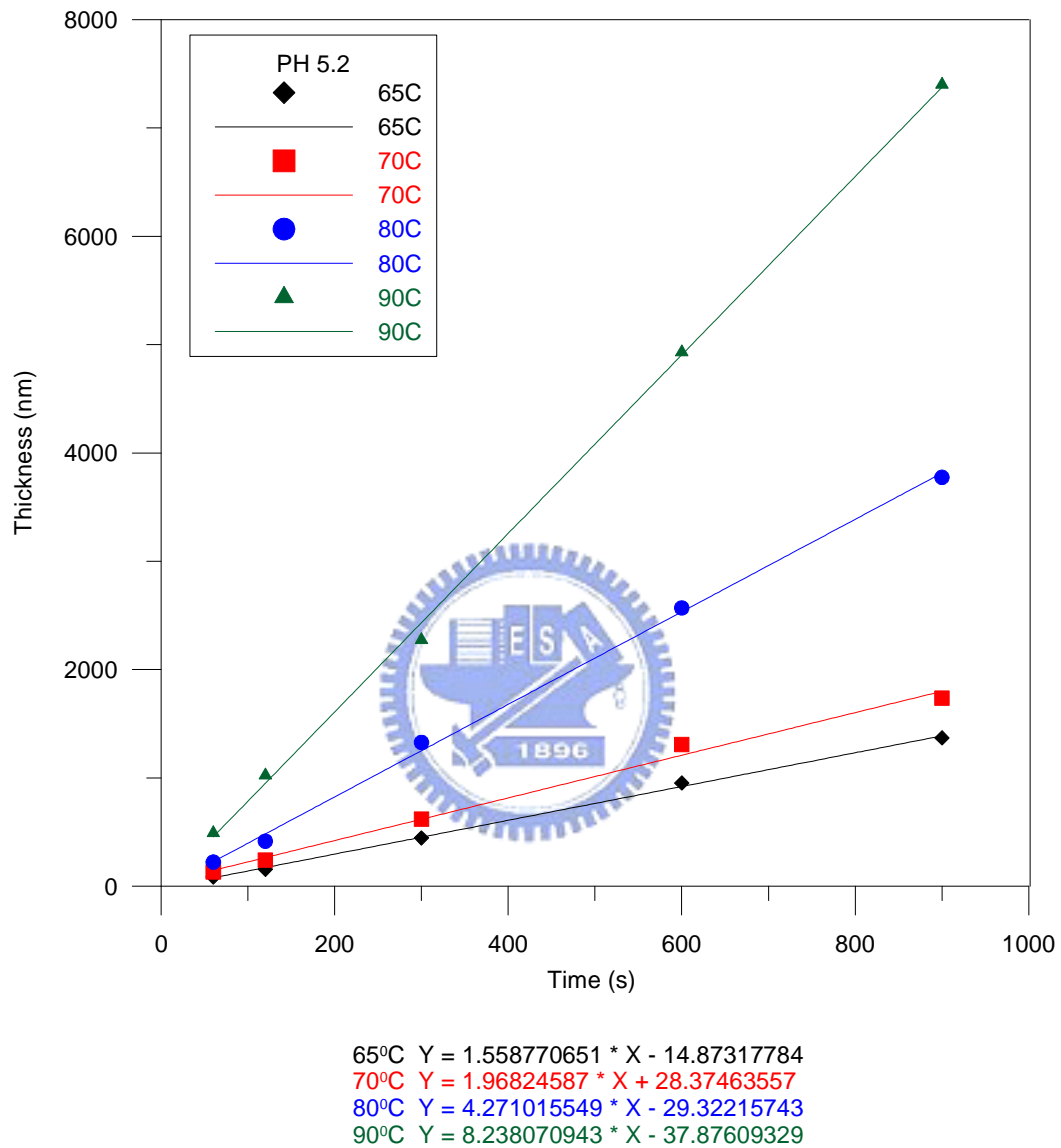


圖 6-1 鍍液 pH 5.2，不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之 NiP 鍍層厚度對析鍍時間作圖。

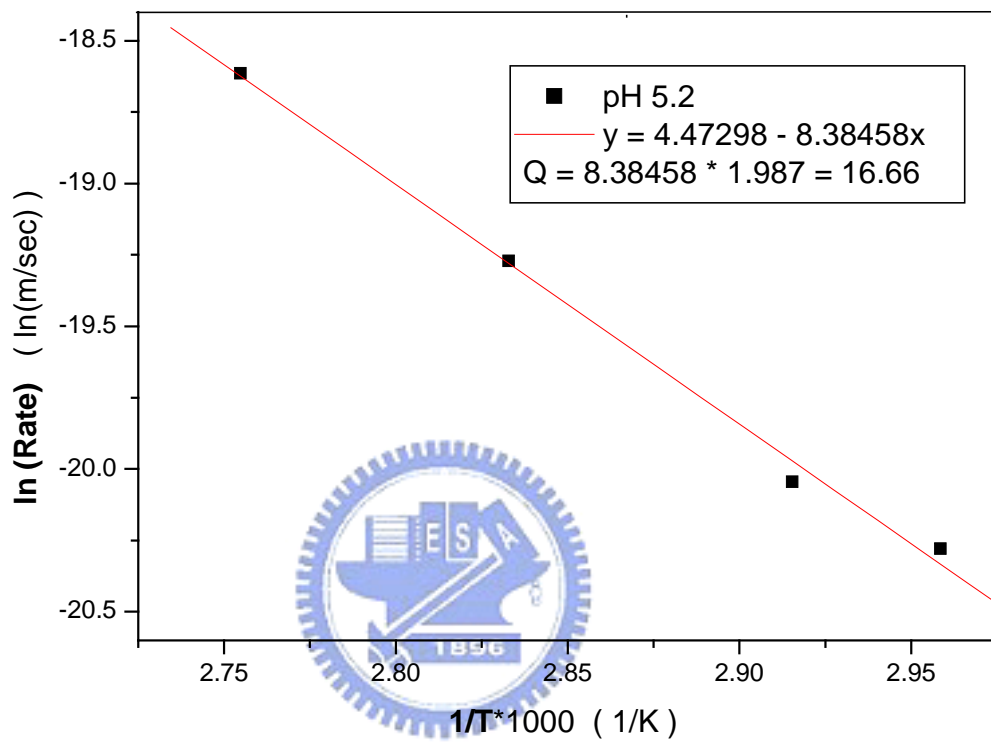


圖 6-2 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 5.2 之活化能。



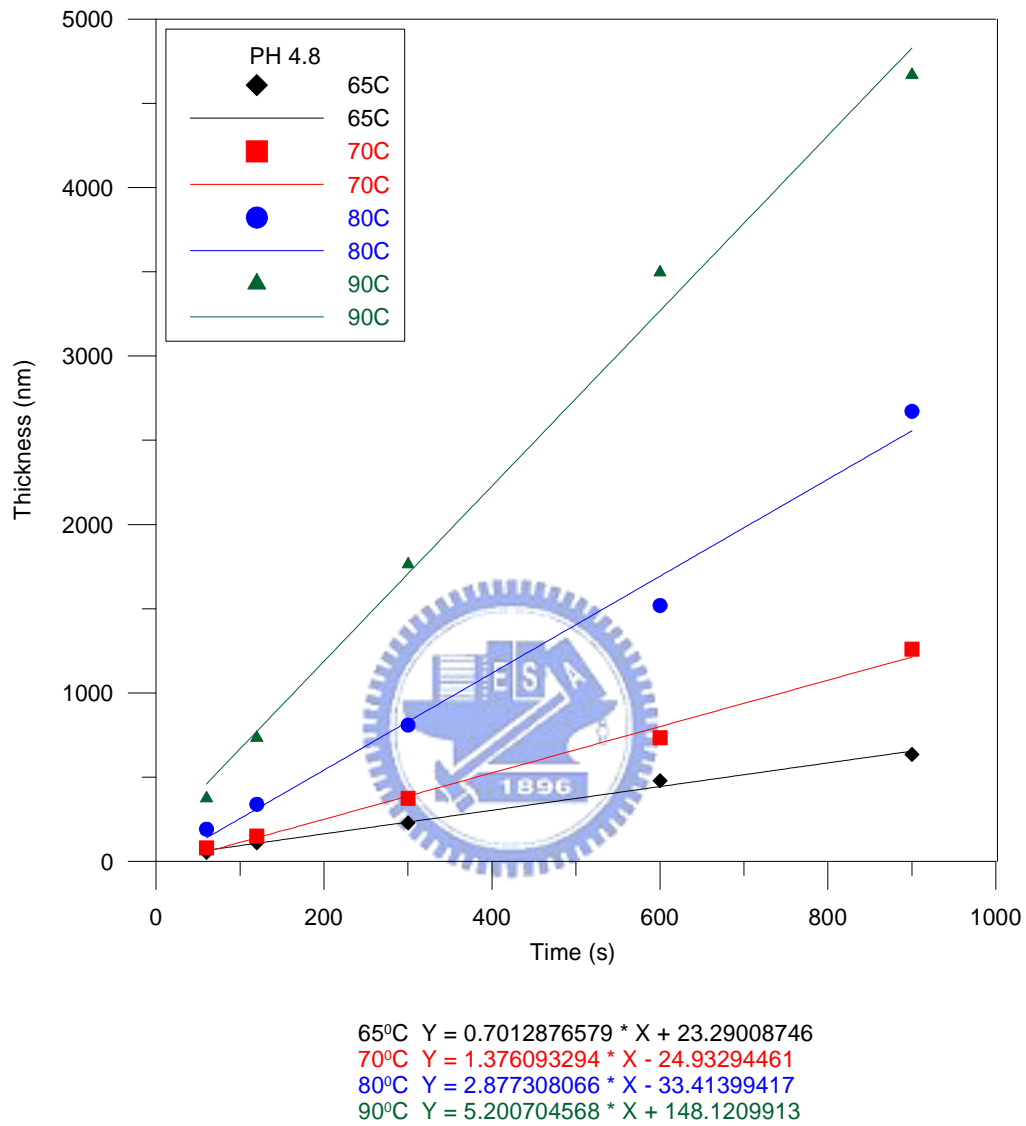


圖 6-3 鍍液 pH 4.8，不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之

NiP 鍍層厚度對析鍍時間作圖。

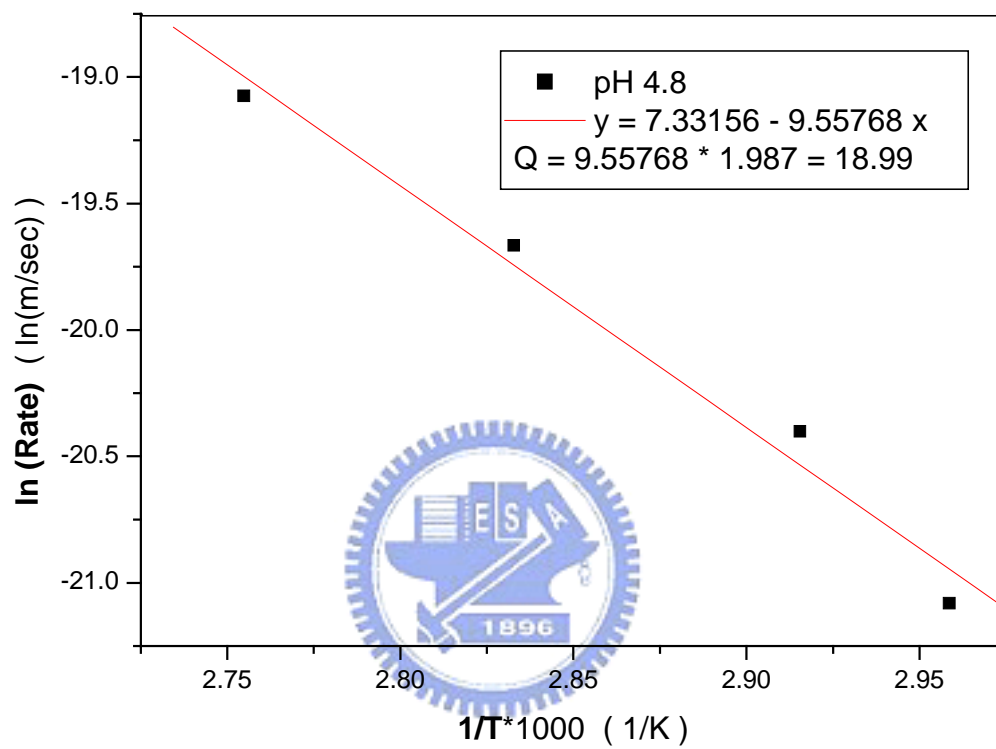
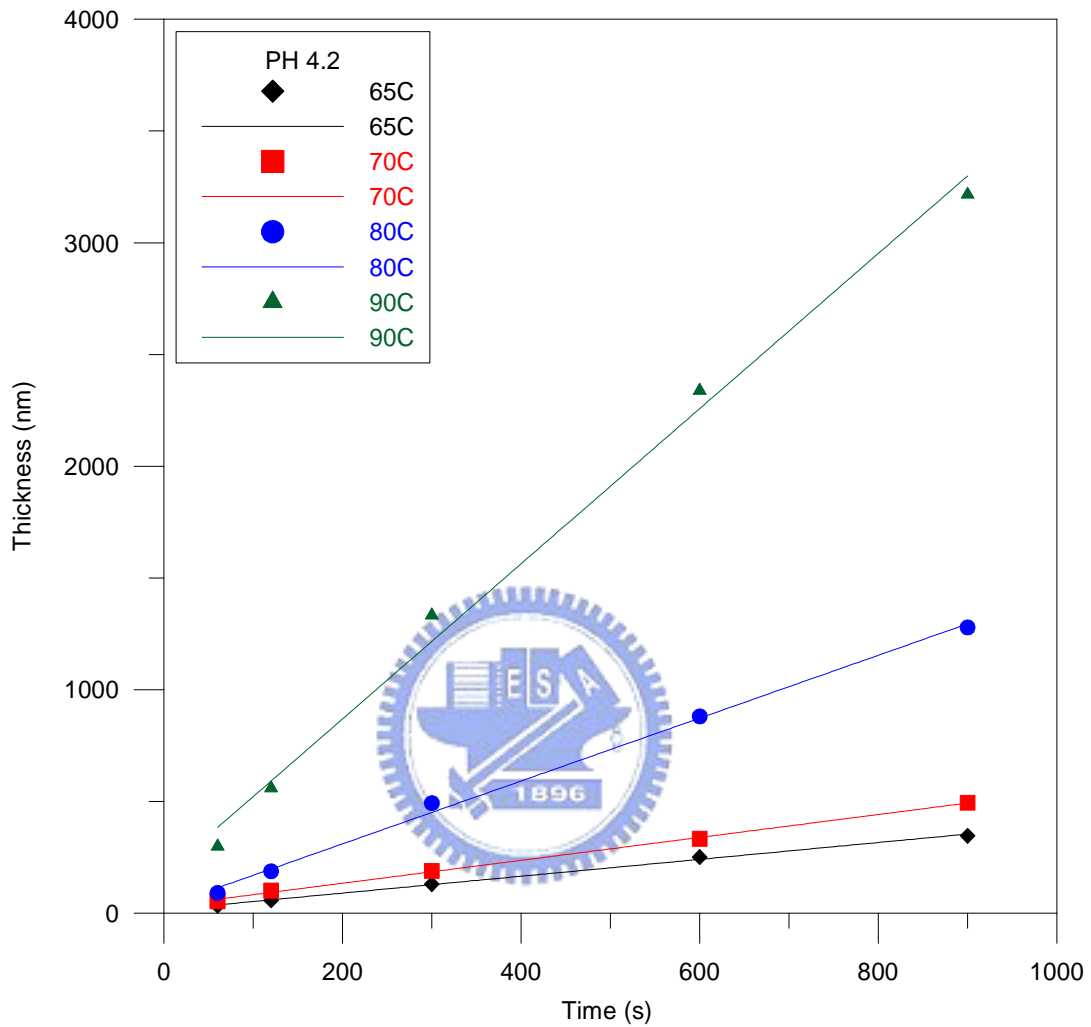


圖 6-4 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 4.8 之活化能。



65°C  $Y = 0.3771622935 * X + 15.04373178$   
 70°C  $Y = 0.5123906706 * X + 32.09329446$   
 80°C  $Y = 1.406195335 * X + 29.54664723$   
 90°C  $Y = 3.470845481 * X + 175.5451895$

圖 6-5 鍍液 pH 4.2，不同溫度（65 °C、70 °C、80 °C、90 °C）之 NiP 鍍層厚度對析鍍時間作圖。

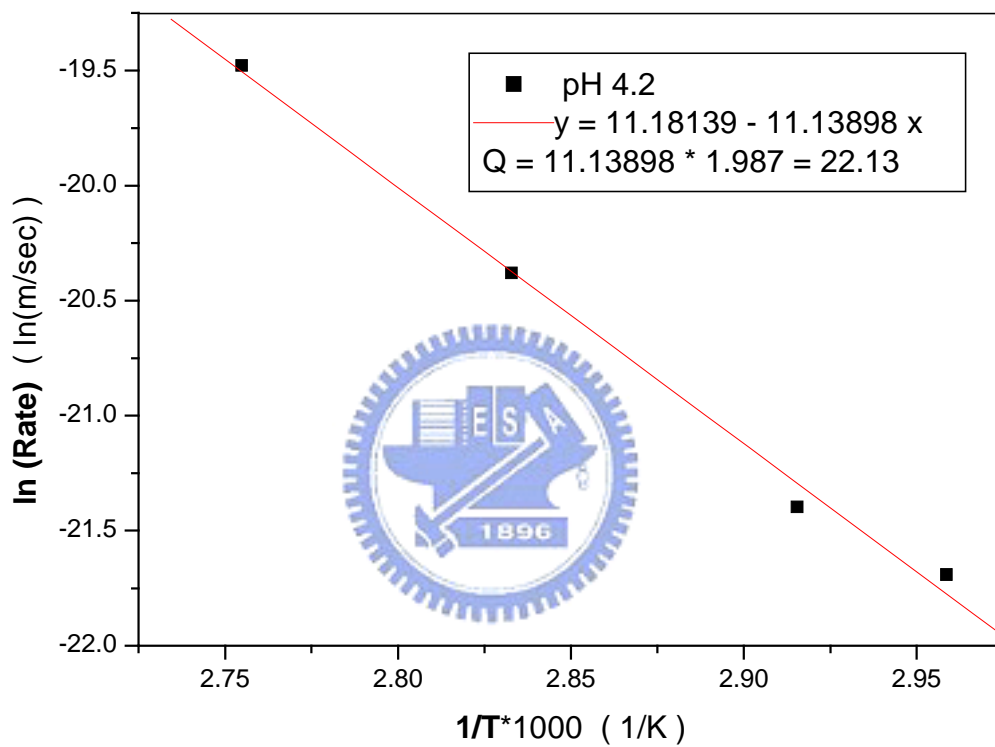


圖 6-6 無電鍍 NiP 在鍍液 pH 4.2 之活化能。

## 第七章 無電鍍 NiP 之結晶性

由前面的文獻研究中 (58-73)，我們可以發現；對於無電鍍 NiP 的結晶性，傳統的分析方法均是藉由電子或 X 光的繞射，或者再利用 interference function、radial distribution function、pair distribution function 及 scherrer formula 等分析方法，去判斷晶粒大小，或是有序排列的程度，但這些方法均欠缺直接的証據去分辨無電鍍 NiP 的結晶性或有序程度，而且 x 光繞射對於微量物相並無法有效呈現其繞射性質，相對於含量較少的 P，在 NiP 鍍層結構裡的分佈行為，x 光繞射可能無法提供有效或正確的資訊，對於無電鍍 NiP 的結晶性及後續熱處理的相變化過程的探討，會有疏漏之虞。

高解析穿透式電子顯微鏡(HRTEM)的晶格影像，是利用電子繞射束的干涉作用可以呈現原子排列的週期特性來成像，可以獲得材料內部的形態及晶體原子結構的訊息，有效地觀察原子排列的結構特性及分辨結晶相與非結晶相。本研究欲利用 HRTEM 的晶格影像，直接觀察無電鍍 NiP 的結晶性，以瞭解 P 含量對結晶性或是 Ni 原子有序排列程度的影響。

圖 7-1 的 pH 5.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像，NiP 析鍍層的 P 含量為 10.7 at%。從圖 7-1 的晶格影像可明顯看出，10.7 at%

P 含量的 NiP 鍍層由許多微小晶粒，或是原子排列有序的區域所構成，這些原子有序排列的範圍大小約 3~8 nm，並且以不同的排列方向散佈於鍍層，區域裡的原子平面間距經量測為 2.03 Å，與 fcc Ni 的(111)平面間距相符，顯示這些奈米尺度的區域或微小晶粒為純 Ni。圖 7-2 為圖 7-1 所對應之繞射圖案，寬化的繞射環證實為微晶 Ni 的(111)面。

敏化層（以 Sn 標示）在析鍍過程變得不連續，因此在有些鍍層與基材界面看不到敏化層的晶格影像。另外；由鍍層的晶格影像可以發現，在矽基材與敏化層之間有一層 2~3 nm 的非晶態層，非晶態層的厚度與圖 4-9 敏化試片的觀察結果相同，EDS 光譜分析顯示有 Si 與 O 的成分出現，由成分鑑定分析與非晶態的結構觀察，可證實此非晶態層為 SiO<sub>2</sub>，並應證在第四章析鍍形態裡的推論。

圖 7-3 為 pH 4.8 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像，NiP 鍍層的 P 含量為 15.2 at%。比較圖 7-3 與圖 7-1 可明顯看出，pH 4.8 NiP 鍍層的原子有序排列範圍較 pH 5.2 的 NiP 鍍層小，晶粒大小約 2~5 nm。

圖 7-4 為 pH 4.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像，NiP 鍍層的 P 含量為 20.3 at%。與 pH 5.2，pH 4.8 相比，pH 4.2 NiP 鍍層的原子有序排列範圍明顯比 pH 5.2 和 pH 4.8 小，原子排列的有序範圍小於 1.5 nm，雖然其有序範圍很小，但是與 SiO<sub>2</sub> 的非晶態晶格影

像有著明顯的差異，顯示 P 含量為 20.3 at% 的 NiP 鍍層仍為奈米微晶所組成而不是非晶態。圖 7-5 為圖 7-4 所對應之繞射圖案，Ni(111) 面繞射環的寬化現象較圖 7-2 明顯，也顯示 pH 4.2 NiP 鍍層的晶粒較 pH 5.2 小。

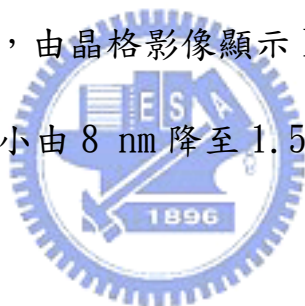
由 NiP 鍍層的晶格影像觀察中，可發現 P 含量從 10.7 at% 到 20.3 at% 的無電鍍 NiP 鍍層均為奈米尺寸的微晶結構，其晶粒大小約為 8 nm 至 1.5 nm，顯見；無電鍍 NiP 鍍層的晶粒大小或是 Ni 原子的有序排列範圍大小與 NiP 鍍層的 P 含量有關，P 含量越高，晶粒尺寸越小。

Boylan (129), Mehta (130) 及 Zhang (131) 等人在其研究裡均指出，P 在 NiP 鍍層結構裡的析出分佈，會影響後續熱處理 Ni<sub>3</sub>P 的形成，並對 NiP 鍍層的結構與性質有著深鉅的影響。P 含量對晶粒尺寸的影響，可從晶格影像中明顯看出，但是 P 在 NiP 鍍層結構裡的分佈形態則無法明確地觀察。依圖 2-1 Ni-P 平衡相圖所示，P 在 Ni 的固溶度幾乎為零，且無電鍍 NiP 晶格影像裡，微晶的原子平面間距經量測為 2.03 Å，証實為 fcc Ni 的(111)面間距，根據這兩項理由，我們可以合理的推論，P 的析出應該只能發生在晶界，Ni 晶粒即使是含 P 的固溶體，也只能固溶極微量的 P。

Hentschel (132) 使用具成分分析功能的原子探針場離子顯微鏡 (atom probe field ion microscopy, APFIM) 對無電鍍 Ni-3.6 at% P

的結構特性進行深入的探討，其研究結果指出；初始(as deposited)的析鍍結構為固溶 1 at% P 的 fcc 富 Ni 固溶體晶粒和含 P 量高達 11 at% 的晶界所構成。FARBER (133) 使用具三維空間解析的斷層攝影原子探針(tomographic atom probe, TAP)，同樣對無電鍍 Ni-3.6 at% P 進行結構觀察，觀察結果顯示；連續的 P 在奈米微晶的晶界析出，微晶裡的 P 含量小於 1 at%。

Hentschel 和 FARBER 兩人的研究結果與我們的結論是一致的，在無電鍍 NiP 的析鍍過程，絕大部分的 P 會在 Ni 的晶界上析出。P 含量越高，Ni 晶粒越小，由晶格影像顯示 P 含量從 10.7 at% 增加到 20.3 at%，Ni 晶粒的大小由 8 nm 降至 1.5 nm。





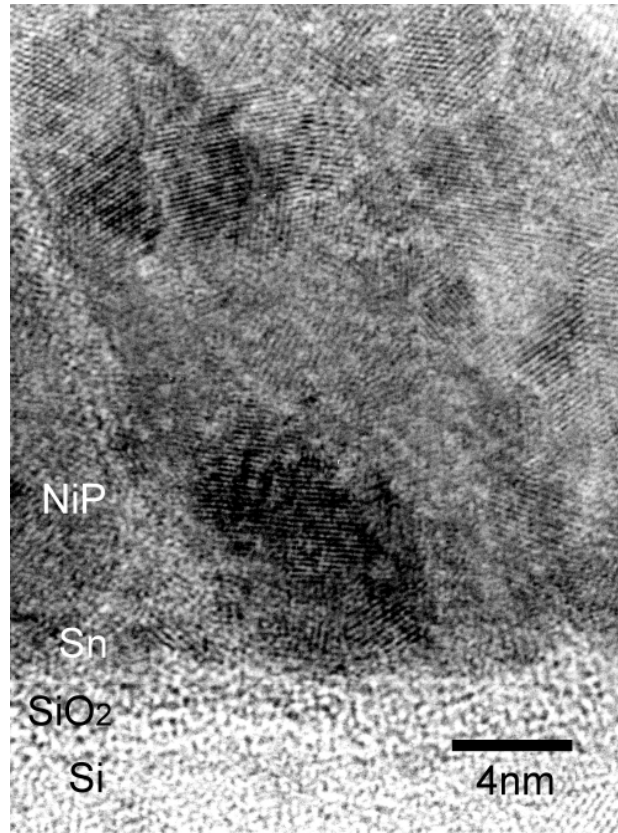


圖 7-1 pH 5.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像。

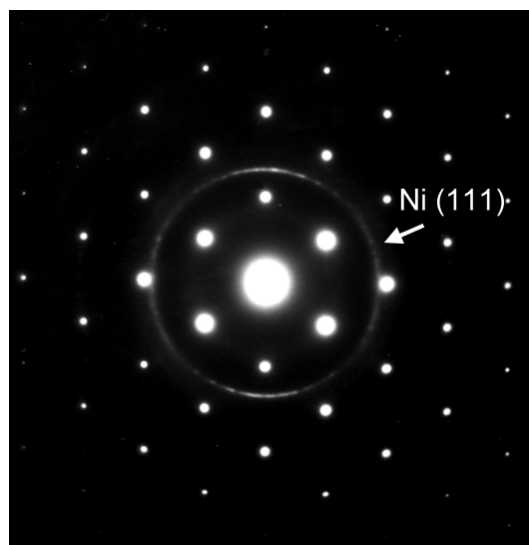


圖 7-2 pH 5.2 無電鍍 NiP 析鍍層的繞射圖案。

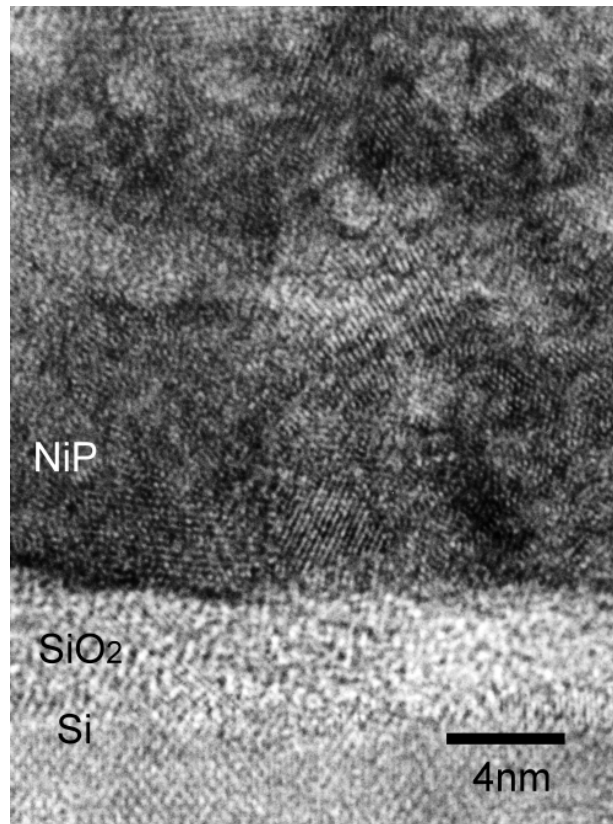


圖 7-3 pH 4.8 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像。

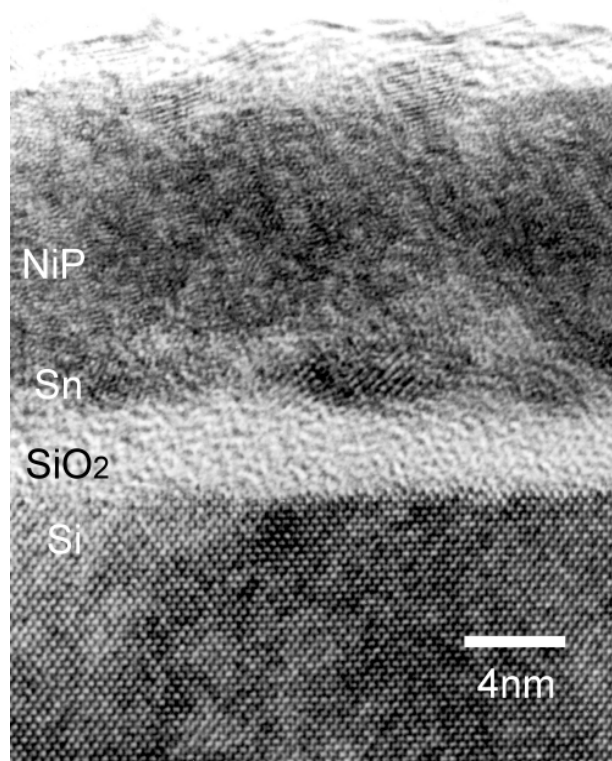


圖 7-4 pH 4.2 無電鍍 NiP 析鍍層的 HRTEM 晶格影像。

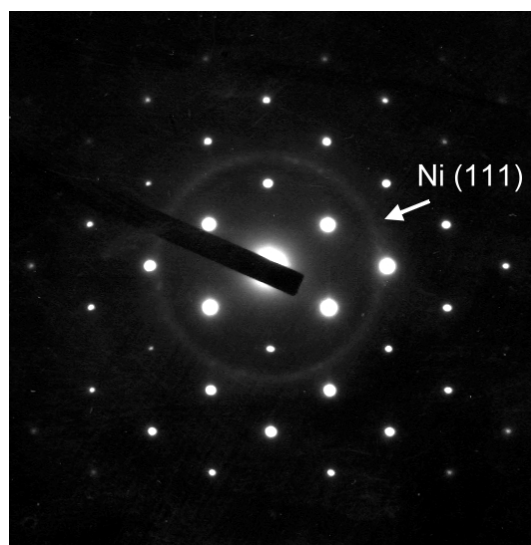


圖 7-5 pH 4.2 無電鍍 NiP 析鍍層的繞射圖案。

## 第八章 以無電鍍 NiP 生長奈米碳纖

### 8-1 NiP 催化合金的型態

圖 8-1 是無電鍍 NiP 催化合金膜之 TEM 橫截面影像。圖 8-1(a) 至 8-1(c) 其厚度分別是 20、30 和 40 nm。NiP 催化合金膜隨著析鍍厚度的增加，鍍膜會從稀疏變成密集，且鍍膜表面會逐漸變得平整。

圖 8-2 是 NiP 催化合金膜之 AFM 表面型態影像，圖 8-2(a) 至 8-2(c) 分別為膜厚 20、30 和 40 nm 之 NiP 催化合金膜的表面型態。由圖 8-2 可明顯看出無電鍍 NiP 催化合金膜的表面形態，呈現奈米尺寸的顆粒狀形貌，在催化合金膜沒有經過前處理之情況下，這些奈米尺寸的顆粒即可直接做為生長 CNFs 的成核位置。Ni-P 催化合金膜表面顆粒的大小與其厚度有關，Ni-P 催化合金膜的厚度增加時，顆粒尺寸會隨之增加。

由 TEM 橫截面影像和 AFM 表面型態影像的觀察結果，顯示無電鍍 NiP 催化合金膜之顆粒狀表面形態和鍍膜厚度的相關性。催化合金膜的表面形態在生長 CNFs 中扮演著關鍵性的角色，所以，NiP 催化合金膜的厚度會影響 CNFs 的生長和性質。

## 8-2 CNFs 的生長

圖 8-3 是 CNFs 在不同膜厚的 NiP 催化合金膜上，生長 7 分鐘之 SEM 表面型態影像，生長溫度為 650 °C，圖 8-3(a)至 8-3(c)分別說明 20 nm、30 nm 和 40 nm 之 NiP 催化合金膜上生長 CNFs 的行為。比較圖 8-3(a)、圖 8-3(b)和圖 8-3(c)，顯示 CNFs 的生長速率和 NiP 催化合金膜厚度的關聯性，如圖 8-3(a)所示，20 nm 的催化合金膜在生長時間為 7 分鐘時，CNFs 即已大量生長並完全將基材覆蓋。隨著催化合金膜厚的增加，其 CNFs 的數量有明顯的減少，如圖 8-3 (b)和圖 8-3(c)所示。圖 8-3(c)之催化合金膜厚為 40 nm，只有少量的 CNFs 以及許多的 NiP 催化顆粒出現在基板的表面，此結果顯示增加 NiP 合金膜的厚度會使 CNFs 的生長速率降低。Wei(134)利用 thermal CVD 在不同厚度的 Ni、Fe 催化金屬生長多壁奈米碳管，也有相同的觀察結果。

增加催化合金膜的厚度會使 CNFs 生長速率降低的現象，可由碳原子在催化金屬顆粒裡的擴散行為得到說明。Rodriguez (111) 和 Baker (116) 等人認為，奈米碳纖的生長是藉由催化顆粒中碳濃度之過飽和而擴散析出形成，催化顆粒尺寸增加，所需擴散路徑隨之增加，碳濃度過飽和的現象亦會降低，這些因素均會延緩 CNFs 的析出形成，因而降低 CNFs 的生長速率。所以較薄的催化層其 CNFs 之生長

速率會比厚的催化層快。此結果也證實 NiP 催化合金生長 CNFs 的生長速率是由碳原子的擴散決定。若從表面積的觀點來看，催化顆粒越小，催化的表面積越大，CH<sub>4</sub> 的分解速率就越快，碳原子濃度的過飽和現象因而增大，有助於 CNFs 生長速率的提升。

圖 8-4 為在 650 °C 溫度下，不同膜厚的 NiP 催化合金膜上生長 10 分鐘之 CNFs 的 SEM 表面型態影像，圖 8-4(a)至 8-4(c)分別為以 20 nm、30 nm 和 40 nm 之 NiP 催化合金膜所生長的 CNFs。三種膜厚所生長的 CNFs 具有相似的型態，均呈現不規則狀的彎曲並且雜亂糾纏。值得注意的是催化合金膜的厚度會影響 CNFs 的直徑，由圖 8-4(a)、圖 8-4(b)和圖 8-4(c)可看出，CNFs 的直徑隨著催化合金膜厚的增加而增加，CNFs 的直徑大小與催化顆粒的尺寸大小有關，催化合金膜厚的增加造成催化顆粒尺寸的增加，而催化顆粒尺寸的增加會使得 CNFs 的直徑增加，此結果顯示 CNFs 的直徑取決於先前沉積的 NiP 催化合金膜厚度。Wei (134)，和 Bower (135) 在他們的研究中使用不同膜厚的 Fe、Co 和 Ni 作為催化金屬膜，研究結果和我們有相同的結論。

### 8-3 形態觀察

圖 8-5 為 TEM 所觀察之 CNFs 的形態影像，CNFs 的纖體呈現彎曲

且粗細不均的形貌，纖維內部有泡狀形態的空孔存在，並非完全中空，這也是我們稱之為奈米碳纖而沒有以奈米碳管稱之的原因之一。彎曲且粗細不均的形貌，可能與缺陷的存在有關，泡狀空孔的形成原因並不清楚。

由 TEM 的高倍率形貌觀察，可以發現以無電鍍 NiP 為催化金屬所生長的 CNFs，與一般中空或竹節狀的 CNTs 不同，也與之前文獻探討所提的 CNFs 不同，顯示催化金屬的種類與形態，對一維奈米碳材的生長形態與結構有著明顯的影響。

#### 8-4 結構分析



CNFs 的組成以六角環之石墨結構為主，另外還有一些非晶質碳及短程有序的石墨存在。Raman 光譜能有效顯現 CNFs 的結晶碳與非結晶碳光譜，由於光譜頻率與各種不同形態碳的特性有關，當特性光譜有所位移時，代表有不同形態或不同結構的碳存在，因此；可藉由特性光譜的顯現，有效地判斷各種不同形態的碳結構。

Raman 光譜分析結果顯示，對於各種不同厚度 NiP 膜所生長之 CNFs，Raman 分析光譜皆僅有 2 個明顯的吸收峰，如圖 8-6 所示；其中代表結晶態石墨的 G mode 吸收峰大約是位於  $1599\text{ cm}^{-1}$  處，顯示非晶態的含碳粒子或含有缺陷石墨層結構的 D mode 吸收峰大約是位於

1355  $\text{cm}^{-1}$  處，由 Raman 光譜的分析結果可以看出，以 NiP 合金膜為催化金屬所生長之 CNFs，雖然含有缺陷或無序的石墨結構層，但是由 D mode 吸收峰與 G mode 吸收峰的強度比 ( $I_D/I_G$ ) 約為 0.72，顯示以 NiP 合金膜為催化金屬所生長之 CNFs，仍然具有相當程度的結晶化。


使用 HRTEM 觀察 CNFs 的晶格影像，用以鑑定 CNFs 的石墨結構。圖 8-7 為膜厚 30 nm 的 NiP 合金膜所生長之 CNFs 的 HRTEM 晶格影像，由圖 8-7 可看出 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，使得纖體外壁成為石墨層的開口端，纖體中不均勻的缺陷造成纖體的不規則彎曲形貌，纖體內端有泡狀的非結晶碳存在，使得纖體內端並非完全中空。NiP 合金膜膜厚為 20 nm 和 40 nm 的試片也有相同的結構特性，這個結果符合 Raman 光譜的分析結果，管壁中的缺陷與管壁內層的非結晶碳，反映在 D mode 吸收峰的寬化現象。

### 8-5 場發射性質量測

圖 8-8 為 CNFs 的場發射電流密度與電場(I-V)曲線。I-V 曲線 (A)-(C)分別呈現膜厚 20 nm、30 nm 和 40 nm 的 NiP 催化合金膜所生長之 CNFs 的場發射性質。曲線 (A) 的起始電場約為 0.11  $\text{V}/\mu\text{m}$ (發射電流密度為 10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )，門檻電場約為 3.1  $\text{V}/\mu\text{m}$ (發射電流密度



為  $10 \text{ mA/cm}^2$ )，最高電流密度約可達  $32.8 \text{ mA/cm}^2$ 。曲線 (B) 和曲線 (C) 的起始電場幾乎相同，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  $30.1 \text{ mA/cm}^2$  和  $23.7 \text{ mA/cm}^2$ 。這些結果顯示出，以無電鍍 NiP 合金當作催化金屬而生長的 CNFs 具有優良的場發射性質，包括低的起始電場和高的發射電流密度。管徑較小的 CNFs 所需的起始電場和門檻電場均比管徑大的 CNFs 低，且具有較高的電流密度，但是管徑較小的 CNFs 在高電場處也會有較明顯的擾動現象。圖 8-9 為圖 8-8 所對應的 Fowler-Norheim(F-N)曲線，三條 F-N 曲線均趨近直線，顯示其電子發射行為符合場發射之機制。



CNFs 的場發射性質與 CNFs 的結構本質、化學性質以及 CNFs 的排列密度和方向性等密切關係。有關一維碳奈米結構 (包括 CNTs、CNFs、CNWs ．．等) 的場發射本質已經有大量的相關文獻，以及詳盡深入的理論探討，一般認為結構性好或是直立的一維奈米碳材，會有較佳的場發射性質，但是仍然有許多的研究結果與理論不盡相符，Davydov (136) 在其研究中指出，彎曲的 CNTs 會比完美直立的 CNTs 具有較多的發射源以及較高的場發射增強因子。同時，Groning(137) 亦在其文獻裡推測，彎曲的 CNTs 會比直立的 CNTs 具有較佳的場發射性質。Chen (138) 比較不同方向 CNTs 的場發射性質，發現方向與基

材平行的 CNTs 會比方向與基材垂直的 CNTs，具有較低的起始電場。他們認為缺陷發射機構是具有較低起始電場的原因之一。Obraztsov (139) 也發現增加結構缺陷的密度會改善 CNTs 場發射性質。

利用 Ni-P 合金做為催化金屬而生長的 CNFs 具備優異的場發射性質，或許可以歸因於 CNFs 的彎曲形貌(如圖 8-4)、CNFs 的缺陷以及 CNFs 與纖維軸向成一傾斜角度的石墨層結構(如圖 8-7)有關。一般認為 CNFs 會呈彎曲狀與其結構缺陷有關，所以彎曲的 CNFs 會有較佳的場發射性質，本質上還是缺陷發射機構所致，有相關報告曾提出缺陷密度與場發射性質有關的論點 (140,141)。這些報告的作者認為，缺陷會提升場發射性質，是因為缺陷會導致額外的能階，存在於石墨原來的能階中，額外能階的存在，可以降低電子穿隧時所需克服的能障，或是將電子提升至較表層的高能階處，因此；在額外能階上的電子，將比較容易直接穿隧而發射出去，或是由表層能階發射而出。

以 NiP 合金做為催化金屬而生長的 CNFs，具備優異的場發射性質，另一個可能原因是與纖維軸向呈一傾斜角度的石墨層結構，如圖 8-7 所示，當互相平行的石墨層與軸向呈一傾斜角度時，石墨層的開口端會終止於纖維表面，整個 CNFs 的纖維外壁均成為電子的發射源，這種體發射 (body emission) 的發射源面積遠大於尖端發射的面積，使得以 NiP 合金做為催化金屬而生長的 CNFs 具有高的發射電

流密度。纖體直徑愈小，纖體曲率半徑相對地愈小，也就愈容易發射電子，起始電壓也因而愈低。

一般一維奈米碳材的場發射分析是利用 F-N 方程式，式子如下：

$$\ln | I/V^2 | = (B\Phi^{3/2}d/\beta)/V + \text{offset}$$

I 為總電流，V 為施加電壓，d 為陽極陰極間的距離， $\beta$  是場發射增強因子， $\Phi$  為發射功函數，B 為  $-6.83 \times 10^9$ 。F-N 曲線的斜率 S，由實驗數據決定，可直接反映場發射性質。d 是實驗常數，B 為固定常數，只有  $\beta$  和  $\Phi$  與奈米碳材的性質及結構有關。Zhou et al (142) 曾深入研究  $\beta$  和  $\Phi$  與 CNTs 場發射性質的關係，他們的研究表示，當碳管的直徑增加， $\Phi$  會稍稍增加， $\beta$  會漸漸減小，使得場發射性質變差。

CNFs 的在高電壓的 I-V 曲線會有明顯的擾動現象(見圖 8-8)，表示有些 CNFs 的發射位置被損害或破壞，這些現象在較小直徑的 CNFs (如曲線 (a)，膜厚 20 nm 的 NiP 催化合金所生長的 CNFs) 尤其明顯。這是因為小直徑的 CNFs 比大直徑的 CNFs 容易因離子或電子的撞擊而損壞 (143)，因而曲線 (a) 在高電壓處會有較明顯的擾動現象，曲線 (b) 次之，曲線 (c) 則因為直徑較大，並無明顯擾動現象。

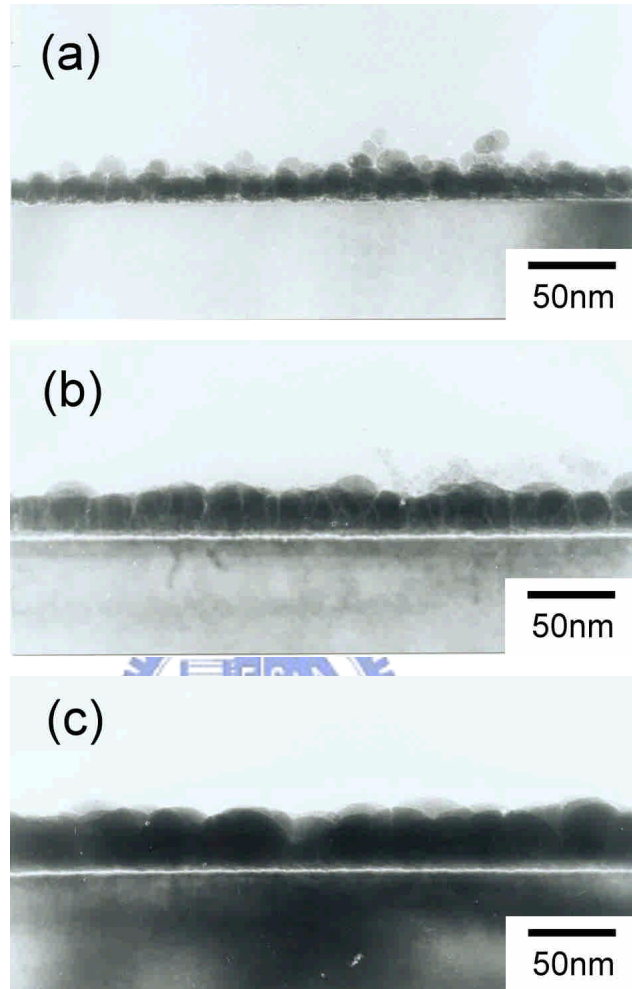


圖 8-1 無電鍍 NiP 催化合金膜之 TEM 橫截面影像，NiP 厚度分別為  
(a) 20 nm、(b) 30 nm、(c) 40 nm。

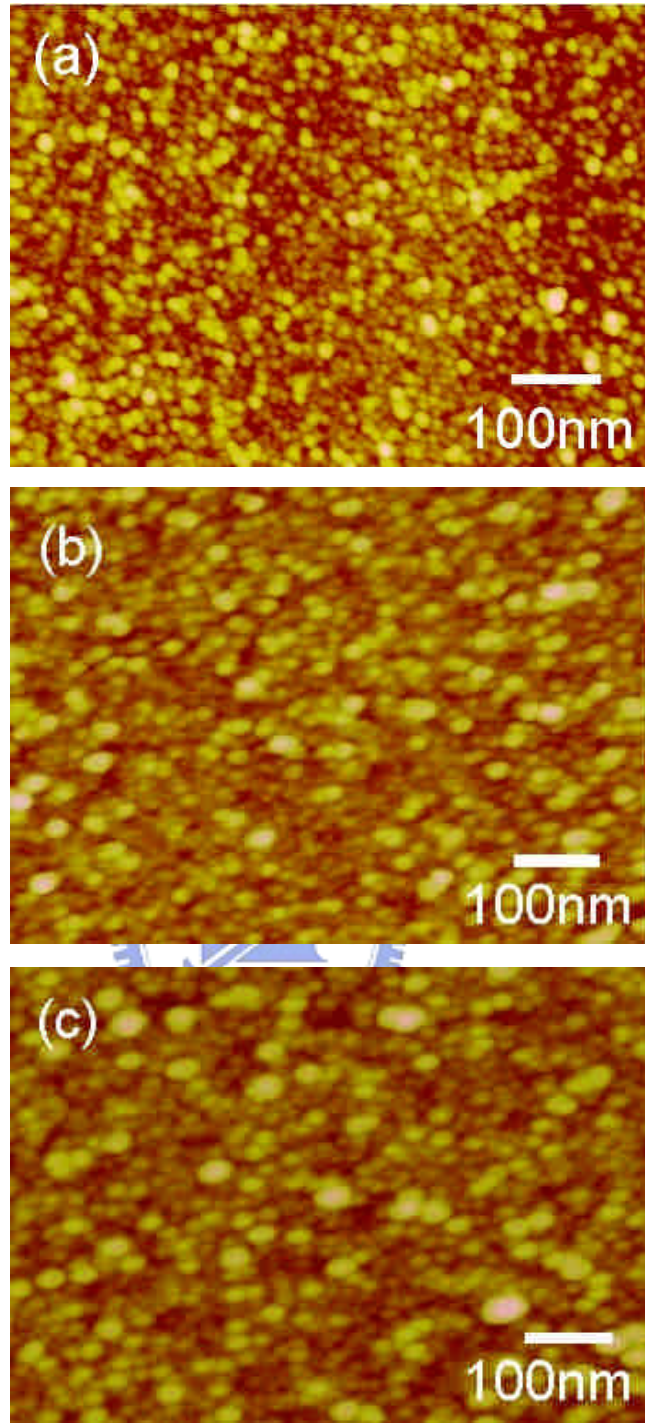


圖 8-2 NiP 催化合金膜之 AFM 表面型態影像，NiP 膜厚分別為(a)20 nm、(b) 30 nm、(c) 40 nm。

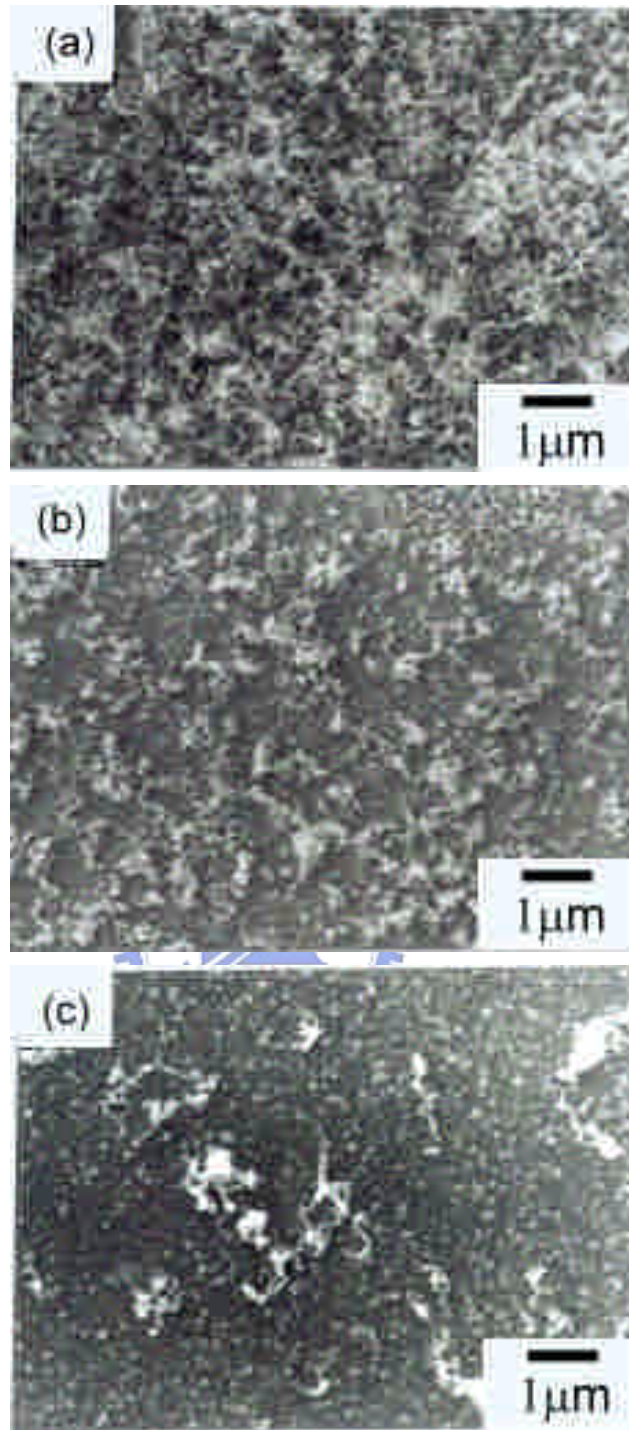


圖 8-3 CNFs 在不同膜厚的 NiP 催化合金膜上生長 7 分鐘之 SEM 表面型態，生長溫度為 650 °C，NiP 厚度分別為(a) 20 nm、(b) 30 nm、(c) 40 nm。

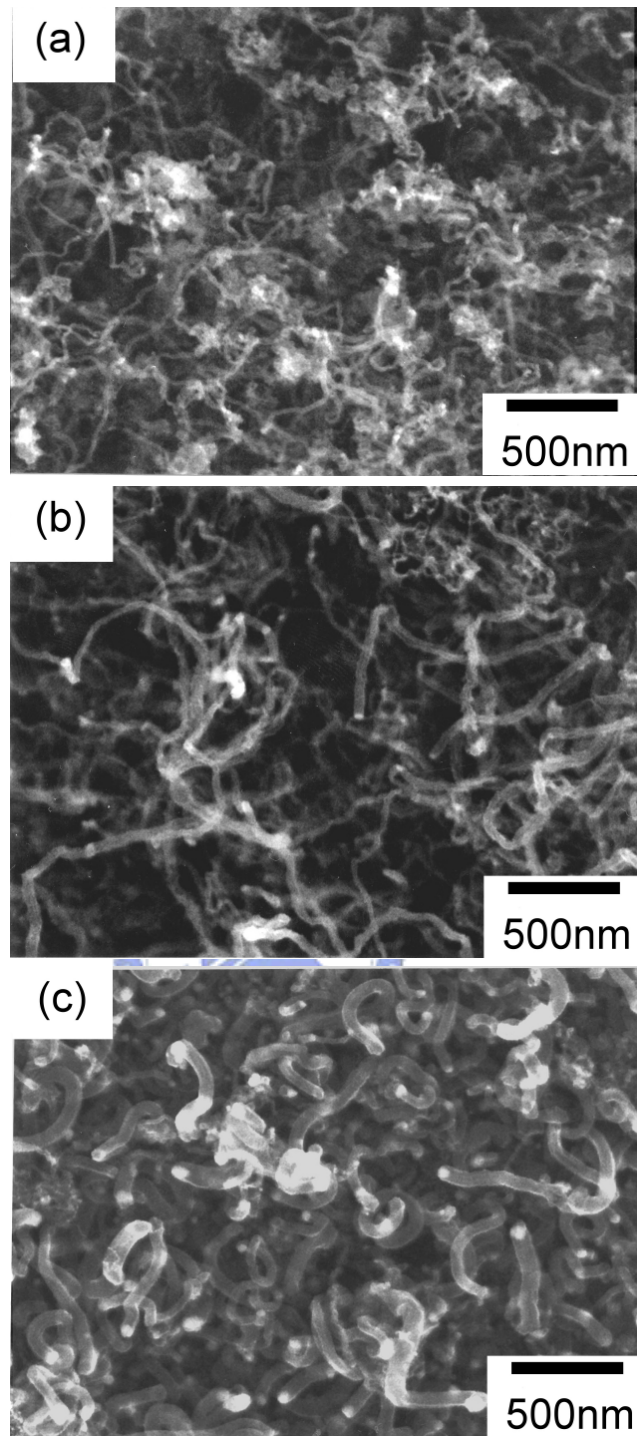


圖 8-4 CNFs 在不同膜厚的 NiP 催化合金膜上生長 10 分鐘之 SEM 表面型態，生長溫度為 650 °C，NiP 厚度分別為(a) 20 nm、(b) 30 nm、(c) 40 nm。



圖 8-5 CNFs 之 TEM 影像。

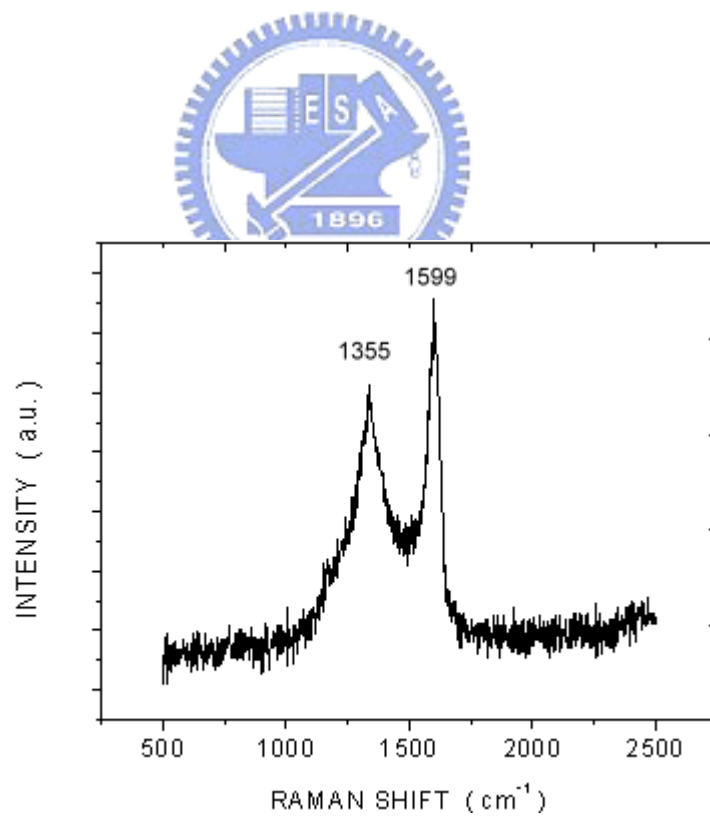


圖 8-6 CNFs 之 RAMAN 光譜分析圖。



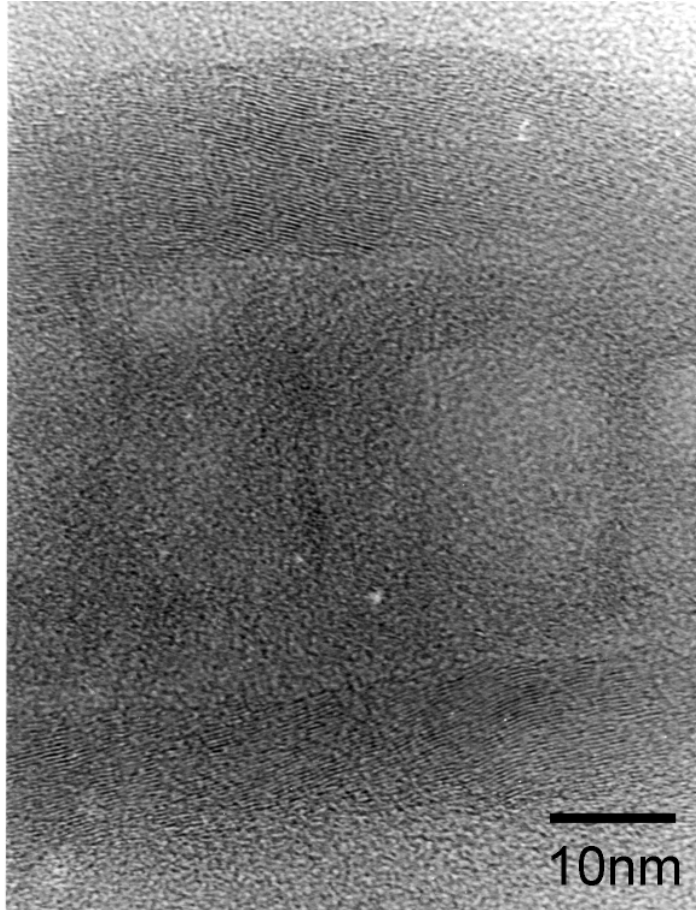


圖 8-7 CNFs 之 HRTEM 晶格影像。

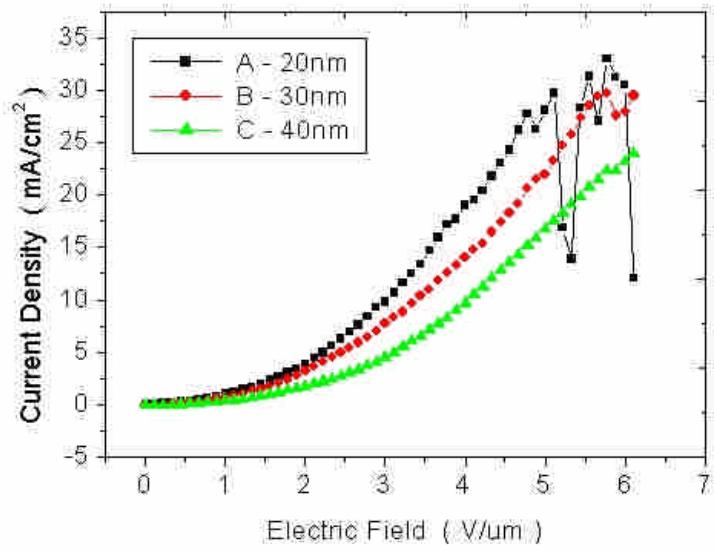


圖 8-8 CNFs 的場發射電流密度與電場(I-V)曲線。

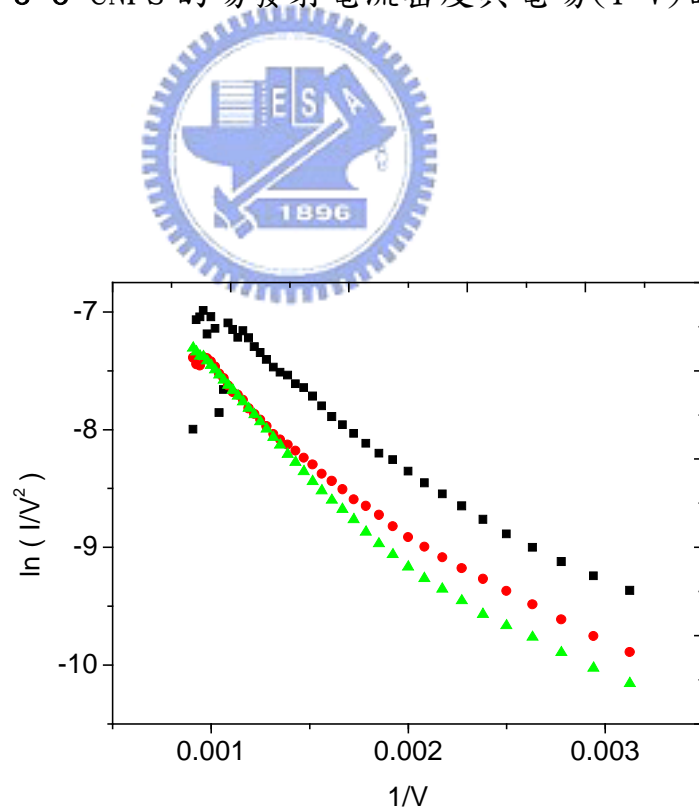


圖 8-9 圖 8-8 所對應的 Fowler-Norheim(F-N)曲線。

## 第九章 結論與未來研究方向

### 9-1 結論

#### 9-1-1 無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍行為

本研究利用 TEM、FESEM 與 AFM，同時對 P 含量 10.7~20.3 at %，操作溫度 65~90 °C 的無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍行為、析鍍機制及鍍層結構，進行側面與正面的觀察，並輔以 EDS 的成份分析，所獲致之結果可歸納為下列幾項結論：

1. P 含量 10.7~20.3 at%，操作溫度 65~90 °C 的無電鍍 NiP 在矽基材之鍍層結構均為柱狀結構。主要的原因是因為平行於基材表面方向的側向生長受到阻礙，NiP 顆粒只能沿著垂直基材表面的方向生長，而形成柱狀形態的結構。
2. NiP 的成核並不只侷限於活化位置，顯示無電鍍 NiP 在矽基材之析鍍反應機制為電化學機制。
3. P 含量影響 NiP 鍍層的結晶性。鍍層裡奈米尺寸之微晶，經證實為 fcc 之純 Ni，NiP 平衡相圖亦顯示 P 在 Ni 裡的固溶度幾乎為零，意味著 P 的析出絕大部分只能發生在 Ni 晶粒的晶界上。Ni 的有序排列範圍，在 10.7 at% P 含量為 3~8 nm，15.3 at% P 含量為 2~5 nm，在 20.3 at% P 含量則小於 1.5 nm。

4. 降低 P 含量及提升操作溫度，有效增加析鍍速率。10.7 at % P 含量的析鍍活化能為  $16.66 \text{ Kcal mole}^{-1}$ ，15.2 at% P 含量的析鍍活化能為  $18.99 \text{ Kcalmole}^{-1}$ ，20.3 at% P 含量的析鍍活化能為  $22.13 \text{ Kcal mole}^{-1}$ ，顯示 P 含量增加，析鍍反應所需克服之活化能相對地提升。

### 9-1-2 以無電鍍 NiP 為催化金屬生長 CNFs

利用無電鍍 NiP 做為催化金屬，以 MHCVD 法所生長之 CNFs，經 TEM、SEM、AFM、Raman 與 HRTEM 分析觀察，並利用 Keithley237 進行電性量測，具有下列幾項特色：

1. 以無電鍍 NiP 做為催化金屬，所生長之 CNFs 為一多壁奈米碳纖，呈彎曲形貌，纖體內部具泡狀空孔，纖體石墨結構具相當程度之結晶化並與纖體軸向成一傾斜角度排列。
2. NiP 催化金屬膜的厚度明顯影響 CNFs 的生長速率與直徑，NiP 厚度增加，CNFs 的生長速率降低，直徑增大。
3. 以無電鍍 NiP 所生長之 CNFs 具優良場發射性質，管徑小之 CNFs 具較低之起始電場、門檻電場以及較高的電流密度。

## 9-2 未來之研究方向

無電鍍析鍍技術是一種設備簡單、操作方便、價格便宜且技術成熟之析鍍技術，可以善用此項析鍍技術，以進行後續的各種相關研究。

1. 本研究利用無電鍍 NiP 作為催化金屬，並以 MHCVD 法生長一維奈米碳材，後續的相關研究可從兩個方向進行：

### (1) 改變催化合金成分

Fe、Co、Ni 是常用以生長一維奈米碳材的催化金屬，利用無電鍍析鍍技術製作不同成分的催化金屬，如 CoP、NiCuP、NiFeP 等，探討催化合金成分對生長一維奈米碳材的影響。

### (2) 改變生長製程

有各種不同的 CVD 法被利用於生長一維奈米碳材，其中 thermal CVD 法設備簡單，plasma enhanced CVD 法所生長之一維奈米碳才較易生成直立形態，可以無電鍍 NiP 為催化金屬，改變 CVD 法，探討製程對生長一維奈米碳材的影響。

2. 矽化物廣泛應用於 CMOS 元件製程，用於降低接觸電阻或串聯電阻，在線寬降至次微米以下（奈米尺寸）時，矽化鈦及矽

化鈷會有相變化及電流崩潰的問題，矽化鎳已被證實適用於線寬在次微米以下的 CMOS 元件製程，若能使用無電鍍鎳析鍍技術取代傳統真空析鍍技術，可大幅降低設備成本與增加操作簡易性，並可探討 P 對矽化鎳的電性影響。

3. CNTs 對戴奧辛、氟化物以及鉛離子有良好的吸附能力，其吸附性遠比活性碳優良，但是製造價格昂貴，若以無電鍍析鍍金屬生長一維奈米碳材，應用於含重金屬之廢水處理，可大幅降低成本，是一值得深入研究的方向。



## 參考文獻

- [1] A. Brenner, G.E. Riddell, J. Res. NBS 37 (1) (1946) 31.
- [2] G.O. Mallory, J.B. Hajdu, “Electroless Plating: Fundamentals and Applications” , AESF, Orlando, Florida, USA, 1990.
- [3] M.D. Feldstein, Plat. Surf. Fin. 85 (1998) 248.
- [4] X. Haowen, Z. Bangwei, J. Mater. Pro. Techno. 124 (2002) 8.
- [5] H. Iwasa, M. Yokozawa, I. Teramoto, J. Electrochem. Soc. 115 (1968) 485.
- [6] H. Cachet, M. Froment, E. Souteyrand, J. Electrochem. Soc. 139 (1992) 2920.
- [7] M.V. Sullivan, J.H. Eigler, J. Electrochem. Soc. 104 (1957) 226.
- [8] C.H. Ting, M. Paunovic, P.L. Pai, G. Chiu, J. Electrochem. Soc. 136 (1989) 462.
- [9] R.M. Kennedy, K. Minten, X. Yang, D.F. Evans, J. Vac. Sci. Technol. B 9 (1991) 735.
- [10] K. Wong, K. Chi, A. Rangappan, Plat. Surf. Fin. July (1988) 70.
- [11] J. Lohau, S. Friedrichowski, G. Dumpich, E.F. Wassermann, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (1998) 77.
- [12] H. Sugimura, N. Nakagiri, Thin Solid Films 281-282 (1996) 572.
- [13] T. Tada, T. Kanayama, J. Vac. Sci. Technol. B 16 (1998) 3934.
- [14] Y. Shacham-Diamad, Y. Sverdlov, Microelectron Eng. 50 (2000) 525.
- [15] B. Singh, R. Mitra, J. Electrochem. Soc. 127 (1980) 2578.
- [16] P.A. Don, G. Popovici, D. Dascalu, Gh. Brezeanu, Al. Popa, J. Electrochem. Soc. 130 (1983) 2472.
- [17] J.E. Lynch, P.E. Pehrsson, D.N. Leonard, J.M. Calvert, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 1698.
- [18] J.F. Rohan, G. O’Riordan, J. Boardman, Appl. Surf. Sci. 185 (2002) 289.
- [19] K.L. Lin, C.L. Chen, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2604.
- [20] J. Wang, X. Fei, Z. Yu, G. Zhao, Appl. Surf. Sci. 84 (1995) 383.
- [21] K. Kordás, J. Remes, S. Leppävuori, Appl. Surf. Sci. 178 (2001) 93.
- [22] N. Takano, D. Niwa, T. Yamada, T. Osaka, Electrochim. Acta 45(2000) 3263.

- [23] D. Niwa, N. Takano, T. Yamada, T. Osaka, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 1295.
- [24] S. Iijima, *Nature (London)* 354 (1991) 56.
- [25] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassel, and H. Dai, *Science* 283 (1999) 512.
- [26] S. Iijima and T. Ichihashi, *Nature (London)* 363 (1993) 603.
- [27] A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y. H. Lee, S. G. Kim, D. T. Colbert, G. Scuseria, D. Tomanek, J. E. Fisher, and R. E. Smalley, *Science* 273 (1996) 483.
- [28] M. Terrones, N. Grobert, J. Olivares, J. P. Zhang, H. Terrones, K. Kordatos, W. K. Hsu, J. P. Hare, P. D. Townsend, K. Prassides, A. K. Cheetham, H. W. Kroto, and D. R. M. Walton, *Nature (London)* 388 (1997) 52.
- [29] Z. F. Ren, Z. P. Huang, J. W. Xu, J. H. Wang, P. Bush, M. P. Siegal, and P. N. Provencio, *Science* 282 (1998) 1105.
- [30] W. Z. Li, S. S. Xie, L. X. Qian, B. H. Chang, B. S. Zou, W. Y. Zhou, R. A. Zhao, and G. Wang, *Science* 274 (1996) 1701.
- [31] S. J. Tans, A. R. M. Verschueren, and C. Dekker, *Nature (London)* 393 (1998) 49.
- [32] C. Liu, Y. Y. Fan, M. Liu, H. T. Cong, H. M. Chen, and M. S. Dresselhaus, *Science* 286 (1999) 1127.
- [33] S. Fan, M. G. Chapline, N. R. Franklin, T. W. Tombler, A. M. Cassel, and H. Dai, *Science* 283 (1999) 512.
- [34] Y. Y. Fan, H. M. Cheng, Y. L. Wei, G. Su, Z. H. Shen, *Carbon* 38 (2000) 921.
- [35] F. Hoshi, K. Tsugawa, A. Goto, T. Ishikura, S. Yamashita, M. Yumura, T. Hirao, K. Oura, Y. Koga, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 254.
- [36] M. A. Guillorn, A. V. Melechko, V. I. Merkulov, E. D. Ellis, C. L. Britton, M. L. Simpson, D. H. Lowndes, L. R. Baylor, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 3506.
- [37] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, L. R. Baylor, *Appl. Phys. Lett.* 89 (2001) 1933.
- [38] M. A. Guillorn, A. V. Melechko, V. I. Merkulov, D. K. Hensley, M. L. Simpson, D. H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* 81 (2001) 3660.
- [39] F. Marken, M. K. Gerrard, I. M. Mellor, R. J. Mortimer, C. E. Madden, S. Fletcher, *Electrochem. Commun.* 3 (2001) 177.
- [40] P. V. Adhyapak, T. Maddanimath, S. Pethkrar, A. J. Chandwadkar, Y. S. Negi, K. Vijayamohanan, *J. Power Sources* 109 (2002) 105.



- [41] H. S. Youn, H. Ryu, T. H. Cho, W. K. Choi. *International Journal of Hydrogen Energy* 27 (2002) 937.
- [42] H. Zhu, X. Li, L. Ci, C. Xu, D. Wu, Z. Mao, *Materials Chemistry and Physics* 78 (2003) 670.
- [43] X. Yan, X. Gao, Y. Li, Z. Liu, F. Wu, Y. Shen, D. Song, *Chem. Phys. Lett.* 372 (2003) 336.
- [44] Y.Y. Fan, H. M. Cheng, Y. L. Wei, G. Su, Z. H. Shen, *Carbon* 38 (2000) 789.
- [45] T. Ikuno, J. T. Ryu, T. Oyama, S. Ohkura, Y. G. Baek, S. Honda, M. Katayama, T. Hirao, K. Oura, *Vacuum* 66 (2002) 341.
- [46] M.S. Kin, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, *J. Catal.* 131 (1991) 60.
- [47] V.I. Merkulov, A.V. Melechko, M.A. Guillorn, D.H. Lowndes, M.L. Simpson, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 476.
- [48] Y.M. Shyu, F.C.N. Hong, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 1241.
- [49] X.H. Chen, J.X. Wang, H.S. Yang, G.T. Wu, X.B. Zhang, W.Z. Li, *Diamond Relat. Mater.* 10 (2001) 2057.
- [50] A. Wartz, *Ann. Chim. et Phys.*, 3 (1844) 11.
- [51] F. A. Roux, U.S. Patent 1,207,218 (1916)
- [52] P. Hersch, *Trans. Inst. Metal Finishing* 33 (1955) 417.
- [53] R. M. Lukes, *Plating* 51 (1946) 969.
- [54] Y. Okinaka, *J. Electrochem. Soc.* 120 (1973) 739.
- [55] S. F. Smith, *Metal Finishing* 77 (1979) 60.
- [56] P. Cavallotti, G. Salvage, *Electrochim. Metall.* 3 (1968) 239.
- [57] J. P. Randin, H. E. Hinterman, *J. Electrochem. Soc.* 160 (1970) 117.
- [58] A. W. Goldenstein, W. Rostoker, F. Schossberger, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 104.
- [59] M. Schlesinger, J. P. Marton, *J. Appl. Phys.* 40 (1969) 507.
- [60] T. Yamasaki, H. Izumi, H. Snada, *Scripta. Metall.* 15 (1981) 177.
- [61] F. Ogburn, R. M. Schoonover, C. E. Johnson, *Plating Surf. Finishing* 68 (1981) 45.
- [62] A. H. Graham, R. W. Lindsay, H. J. Read, *J. Electrochem. Soc.* 112 (1965) 401.
- [63] G. S. Cargill, *J. Appl. Phys.* 41 (1980) 12.
- [64] J. Dixmier, P. Duwez, *J. Appl. Phys.* 44 (1983) 1189.
- [65] S. H. Park, D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* 23 (1988) 1643.
- [66] S. T. Pai, J. P. Marton, *J. Appl. Phys.* 43 (1972) 282.
- [67] S. L. Chow, N. E. Hedgecock, M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1614.

- [68] B. G. Bagley, D. Turnbull, *Acta Metall.* 18 (1970) 857.
- [69] M. Mastuoka, S. Imanishi, T. Hayashi, *Plating Surf. Finishing* 76 (1989) 54.
- [70] K. H. Hur, J. H. Jeong, D. N. Lee, *J. Mater. Sci.* 25 (1990) 2573.
- [71] S. V. S. Tyagi, V. K. Tandon, S. Ray, *Z. Metallkde.* 76 (1985) 492.
- [72] R. M. Aijen, J. B. Van der Sande, *Scripta. Metall.* 16 (1982) 1161.
- [73] R. C. Agarwala, S. Ray, *Z. Metallkde.* 79 (1988) 472.
- [74] H. Baker, ed., *ASM Handbook, Vol. 3, Alloy Phase Diagrams*, 2-313, ASM International, Metals Park, OH (1992)
- [75] E. Valova, *Plating Surf. Finishing*, march (1994) 78.
- [76] H. Cachet, M. Froment, E. Souteyrand, C. Denning, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2920.
- [77] J. M. Calvent, G. S. Calabrese, J. F. Bohland, M. S. Chen, W. J. Dressick, C. S. Dulcey, J. H. Georger, J. Kosakowski, E. K. Pavelcheck, K. W. Rhee, L. M. Shirey, *J. Vac. Sci. Technol. B* 12 (1994) 3884.
- [78] S. Dhar, S. Chakrabarti, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 1392.
- [79] S. Dhar, S. Chakrabarti, *Semicond. Sci. Technol.* 11 (1996) 1231.
- [80] S. Furukawa, M. Mehregany, *Sensors and Actuators A* 56 (1996) 261.
- [81] H. Li, W. Wang, H. Chen, J. F. Deng, *J. Non-Crystalline Solids* 28 (2001) 31.
- [82] A. J. G. Strandjord, S. Popelar, C. Jauernig, *Microelectronics Reliability* 42 (2002) 265.
- [83] J. F. Rohan, G. O'Riordan, J. Boardman, *Appl. Surf. Sci.* 185 (2002) 289.
- [84] S. Karmalkar, D. Sridhar, J. Banerjee, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1696.
- [85] S. Bhansali, D. K. Sood, P. J. Evan, I. G. Brown, *Sensors and Actuators A* 62 (1997) 705
- [86] L. A. Nagahara, T. Ohmori, K. Hsshimoto, A. Fujishima, *J. Vac. Sci. Technol. A* 11 (1993) 763.
- [87] P. Gorostiza, J. Servat, J. R. MORANTE, f. Sanz, *Thin Solid Films* 275 (1996) 12.
- [88] O. M. R. Chyan, J. J. Chen, H. Y. Chien, J. Sees, L. Hall, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 92.
- [89] S. Ishibashi, *J. Metal Finishing Soc. Japan*, 12 (1961) 447.
- [90] N. Takano, N. Hosoda, T. Yamada, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.*

146 (1999) 1407.

- [91] 楊尚叡, “矽晶片表面無電鍍鎳研究” 國立台灣大學材料科學與工程研究所碩士論文, 2001 年 6 月
- [92] M. Endo, in *Filler Katsuyou Jiten*, Taisei=sha, Tokyo, Japan, 235, 1994 (in Japanese)
- [93] T. W. Ebbesen, *CARBON NANOTUBES Preparation and Properties*, CRC, N.Y., Boca Raton, Florida, 1997, chap 2.
- [94] R. T. K. Baker, *Carbon* 27 (1989) 315.
- [95] M. L. Toebes, J. H. Bitter, A. J. van Dillen, K. P. de Jong, *Catalysis Today* 76 (2002) 33.
- [96] K. Otsuka, H. Ogihara, S. Takenaka, *Carbon* 41 (2003) 223.
- [97] S. Honda, K. Y. Lee, K. Fujimoto, K. Tsuji, S. Ohkura, M. Katayama, T. Hirao, K. Oura, *Physica B* 323 (2002) 347.
- [98] L. Ci, H. Zhu, B. Wei, C. Xu, J. Liang, D. Wu, *Mater. Lett.* 43 (2000) 291.
- [99] R. L. Vander Wal, *Carbon* 40 (2002) 2101.
- [100] V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, Y. Y. Wei, G. Eres, E. Voelkl, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 3555.
- [101] M. Endo, Y. A. Kim, T. Takeda, S.h. Hong, T. Matusita, T. Hayashi, M. S. Dresselhaus, *Carbon* 39 (2001) 2003.
- [102] G. B. Zheng, H. Sano, Y. Uchiyama, *Carbon* 41 (2003) 853.
- [103] V. I. Merkulov, A. V. Melechko, M. A. Guillorn, D. H. Lowndes, M. L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* 361 (2002) 492.
- [104] R. L. Vander Wal, L. J. Hall, *Chem. Phys. Lett.* 349 (2001) 178.
- [105] A. V. Melechko, V. I. Merkulov, D. H. Lowndes, M. A. Guillorn, M. L. Simpson, *Chem. Phys. Lett.* 356 (2002) 527.
- [106] L. J. E. Hoffer, E. Sterling, J. T. McCartney, *J. Phys. Chem.* 59 (1955) 1153.
- [107] P. A. Tesner, E. Y. Robinovich, I. S. Rafalkes, E. F. Arefieva, *Carbon* 8 (1970) 435.
- [108] N. M. Rodriguez, *J. Mater. Res.* 8 (1993) 3233.
- [109] M. Audier, A. Oberlin, M. Coulon, *J. Cryst. Growth* 55 (1981) 549.
- [110] M. Audier, A. Oberlin, M. Oberlin, M. Coulon, *Carbon* 19 (1981) 217.
- [111] M. Raghavan, *Proceedings 37 th Annual Electron Microscopy Society of America* (1979) 484.

- [112] E. Boellard, P. K. de Bokx, A. J. H. M. Kock, J. W. Geus, *J. Catal.* 96 (1985) 468.
- [113] W. R. Davies, R. J. Slawson, G. R. Rigby, *Nature* 171 (1953) 756.
- [114] T. Baird, J. R. Fryer, B. Grant, *Nature* 233 (1971) 329.
- [115] A. E. B. Presland, C. Roscoe, P. L. Jr Walker, *Carbon* 7 (1969) 1.
- [116] R. T. K. Baker, M. A. Barber, P. S. Harris, F. S. Feates, R. J. Waite, *J. Catal.* 26 (1972) 51.
- [117] R. T. K. Baker, P. S. Harris, R. B. Thomas, R. J. Waite, *J. Catal.* 30 (1973) 86.
- [118] A. Oberlin, M. Endo, T. Koyama, *Carbon* 14 (1976) 335.
- [119] J. L. Figueredo, C. A. Bernardo, J. J. Chludzinski, R. T. K. Baker, *J. Catal.* 110 (1988) 127.
- [120] W. Zhu, C. Bower, G. P. Kochanski, S. Jin, *Solid-State Electronics* 45 (2001) 921.
- [121] J. P. Marton, M. Schlesinger, *J. Electrochem. Soc.* 115 (1968) 16.
- [122] T. Homma, K. Naito, M. Takai, T. Osaka, Y. Yamazaki, T. Namikawa, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 1269.
- [123] T. Homma, T. Yamazaki, T. Osaka, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 732.
- [124] R. Sard, *J. Electrochem. Soc.* 117 (1970) 864.
- [125] J. W. Severin, R. Hokke, H. G. van der Wel, G. de With, *J. Electrochem. Soc.* 140 (1993) 682.
- [126] K. Azumi, T. Yugiri, T. Kurihara, M. Seo, H. Habazaki, S. Fujimoto, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) C461.
- [127] K. Tashiro, K. Chiba, Y. Fukuda, H. Nakao, H. Honma, *Hyomen Gijutsu* 47 (1994) 349.
- [128] B. J. Hwang, S. H. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 3749.
- [129] K. Boylan, D. Ostrander, U. Erb, G. Palumbo, K. T. Aust, *Script. Metal. Mater.* 25 (1991) 2711.
- [130] S. C. Mehta, D. A. Smith, U. Erb, *Mater. Sci. Eng. A* 204 (1995) 227.
- [131] Y. Z. Zhang, Y. Y. Wu, M. Yao, *J. Mater. Sci. Lett.* 17 (1998) 37.
- [132] T. Hentschel, D. Isheim, R. Kirchheim, F. Müller, H. Kreye, *Acta Mater.* in press.
- [133] B. Färber, E. Cadel, A. Menand, G. Schmitz, R. Kirchheim, *Acta mater.* 48 (2000) 789.
- [134] Y.Y. Wei, G. Eres, V.I. Merkulov, D.H. Lowndes, *Appl. Phys. Lett.* 78 (2001) 1394.

- [135] C. Bower, O. Zhou, W. Zhu, D.J. Werder, S. Jin, *Appl. Phys. Lett.* 77 (2000) 2767.
- [136] D.N. Davydov, P.A. Sattari, D. AIMawlawi, A. Osika, T.L. Haslett, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3983.
- [137] O. Groning, O.M. Kuttel, C Emmenegger, P. Groning, L. Shlapbach, *J. Vac. Sci. Technol. B* 18 (2000) 665.
- [138] Y. Chen, D.T. Shaw, L. Guo, *Appl. Phys. Lett.* 76 (2000) 2469.
- [139] A.N. Obraztsov, I.Y. Pavlovsky, A.P. Volkov, A.S. Petrov, V.I. Petrov, E.V. Rakova, V.V. Roddatis, *Diamond Relat. Mater.* 8 (1999) 814.
- [140] C. Wang, A Garcia, D.C. Ingram, M. Lake, M.E. Kordesch, *Electron Lett.* 27 (1991) 1459.
- [141] N.S. Xu, R.V. Latham, Y. Tzeng, *Electron Lett.* 29 (1993) 1596.
- [142] G. Zhou, W. Duan, B. Gu, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 836.
- [143] J.-M. Bonard, J.-P. Salvetat, T. Stöckli, W.A. de Heer, L. Forró, A. Chatelain, *Appl. Phys. Lett.* 73 (1998) 918.

