

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

ĐỖ NGỌC HIỆU

**MẠ KHÔNG ĐIỆN CỰC MÀNG NICKEL CẤU TRÚC
NANO TẠI CÁC VỊ TRÍ CHỌN LỌC ỨNG DỤNG CHO
CÁC LINH KIỆN VI CƠ ĐIỆN TỬ**

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Hà Nội - 2017

ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI
TRƯỜNG ĐẠI HỌC CÔNG NGHỆ

ĐỖ NGỌC HIỆU

**MẠ KHÔNG ĐIỆN CỰC MÀNG NICKEL CẤU TRÚC
NANO TẠI CÁC VỊ TRÍ CHỌN LỌC ỨNG DỤNG CHO
CÁC LINH KIỆN VI CƠ ĐIỆN TỬ**

Chuyên ngành: Vật liệu và linh kiện nano

Mã số: Chuyên ngành đào tạo thí điểm

LUẬN VĂN THẠC SĨ VẬT LIỆU VÀ LINH KIỆN NANO

Cán bộ hướng dẫn: TS. NGUYỄN TRẦN THUẬT

Cán bộ đồng hướng dẫn: TS. ĐỖ NGỌC CHUNG

Hà Nội - 2017

LỜI MỞ ĐẦU

Mạ hóa học không điện cực là một chủ đề đã được bắt đầu từ lâu, tuy nhiên hiện nay việc ứng dụng phương pháp mạ không điện cực vào trong các linh kiện vi cơ điện tử kích thước nano hay micro-nano lại là một chủ đề mới tương đối và hấp dẫn đang thu hút được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học.

Quá trình mạ không điện cực xảy ra do việc khử các muối chứa kim loại bằng các chất khử có trong dung dịch mạ. Phương pháp mạ không điện cực có thể tiến hành trên tất cả các vị trí của bề mặt vật liệu mong muốn nếu được xử lý một cách phù hợp. Lớp màng kim loại được chế tạo bằng phương pháp mạ không điện cực có thể đóng vai trò lớp dẫn điện hoặc lớp có tính chất từ tính, lớp bảo vệ chống ăn mòn bề ngoài. Tùy theo từng vật liệu tính chất của chất nền, bề mặt vật mạ cần được xử lý bằng các phương pháp khác nhau tuy nhiên phương pháp kềm hóa bề mặt được sử dụng rất nhiều có tác dụng tăng độ bám dính và chất lượng màng lắng đọng. Ngày nay, việc ứng dụng mạ hóa học không điện cực vào linh kiện điện tử cấu trúc nano trên thế giới đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học. Được ứng dụng rộng rãi trong nhiều ngành công nghiệp công nghệ cao đòi hỏi chính xác cao như: linh kiện điện tử vi cấu trúc, điện tử viễn thông, không gian, hóa chất và khai thác mỏ...

Trong nghiên cứu khoa học ở nước ta, công nghệ mạ không điện cực còn khá mới mẻ, thời điểm hiện tại có rất ít nhà máy công nghiệp sử dụng phương pháp hóa học để sản xuất, chế tạo màng với quy mô lớn. Tại các viện, các trung tâm nghiên cứu còn chưa nghiên cứu sâu đến mạ hóa học bởi nhiều lí do khác nhau. Trong phương pháp mạ nickel hóa học thì công nghệ mạ nickel hóa học lên bề mặt kim loại nhôm đang là một hướng nghiên cứu đang thu hút được sự quan tâm của các nhà khoa học do nhôm là một kim loại có nhiều tính chất rất đặc biệt có thể ứng dụng trong lĩnh vực điện tử và vi điện tử.

Trong quy trình chế tạo linh kiện của nhóm nghiên cứu, mạ nickel không điện cực cấu trúc micro-nano, được mọc tại vị trí chọn lọc mong muốn trên nền bề mặt nhôm, từ đó sẽ đóng vai trò vừa làm cột đỡ cho các cấu trúc màng mỏng kích thước nhỏ đặt bên trên, có chức năng dẫn điện giữa hai lớp màng mỏng bên trên và bên dưới cột nickel.

Với những ưu điểm và tính mới của mạ hóa học nói chung và mạ hóa học không điện cực nickel nói riêng cho các ứng dụng linh kiện vi cơ điện tử.

Tôi đã quyết định chọn đề tài:

“Mạ không điện cực màng Nickel cấu trúc nano tại các vị trí chọn lọc ứng dụng cho các linh kiện vi cơ điện tử.”

Đề tài nghiên cứu các phương pháp chế tạo, tính chất, ứng dụng của mạ nickel hóa học từ đó áp dụng mạ hóa học nickel cấu trúc micro-nano trên kim loại nhôm ứng dụng vào các linh kiện vi mạch cảm biến hồng ngoại nhiệt.

CHƯƠNG 1: TỔNG QUAN TÀI LIỆU

1.1. Mạ không điện cực và công nghệ vi cơ điện tử

Công nghệ vi cơ điện tử đang là một xu hướng phát triển tiềm năng ở Việt Nam. Với sự phát triển công nghệ hiện nay, các nhà khoa học nhận thấy các linh kiện, thiết bị điện, điện tử, cả thiết bị cơ khí đều có thể được giảm kích thước xuống thước micro-nano và sản xuất hàng loạt nhưng vẫn đảm bảo được chất lượng và hiệu suất cần thiết, điều đó hứa hẹn các khoản lợi nhuận như đã từng thấy đối với công nghệ mạch tích hợp. Trong khi điện tử đóng vai trò như bộ não cho các hệ thống và sản phẩm thì các thiết bị vi cơ điện tử lại có vai trò như bộ phận cảm biến, các bộ chấp hành và đóng vai trò quan trọng trong việc trao đổi thông tin và tương tác với thế giới bên ngoài.

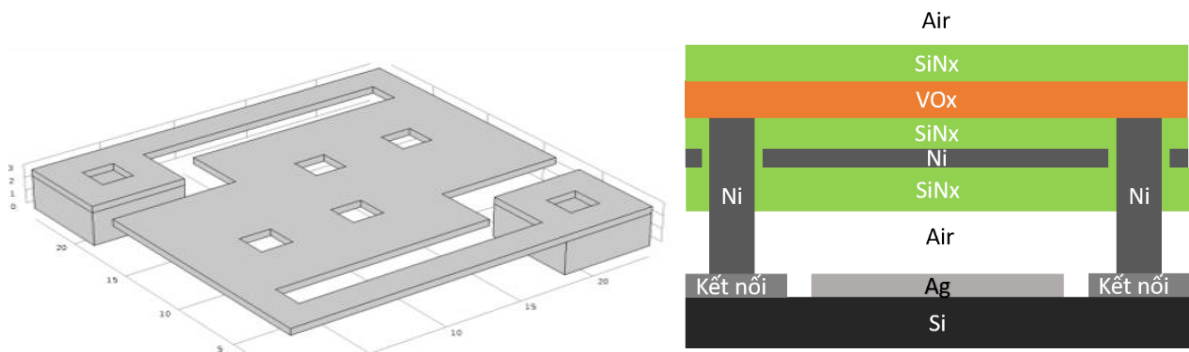
Chính vì vậy, thiết bị vi cơ điện tử là bộ phận chủ chốt trong rất nhiều loại sản phẩm quan trọng được ứng dụng rất nhiều trong cuộc sống đặc biệt trong các thiết bị điện tử cầm tay như điện thoại di động, máy tính bảng đồng hồ đeo tay, túi khí xe hơi, vòi phun của máy in, thiết bị đo huyết áp và hệ thống hiển thị. Chắc chắn rằng trong tương lai rất gần những thiết bị vi cơ điện tử sẽ đóng vai trò thống trị như điều đã từng xảy ra đối với các mạch tích hợp trong công nghiệp bán dẫn.

Từ MEMS (Micro Electronic Mechanical System hay ngắn gọn hơn là Microsystem có nghĩa là hệ vi cơ điện tử). Thời điểm được coi như mốc đánh dấu sự ra đời các linh kiện MEMS là vào năm 1954 nhưng cho đến thập kỷ 60 của thế kỷ 20 đã có sự thành công trong các nghiên cứu triển khai dẫn đến sự ra đời của hai nhánh công nghệ căn bản của lĩnh vực hệ thống vi cơ điện tử là công nghệ vi cơ khối ướt và công nghệ vi cơ bề mặt, sự kết hợp của công nghệ vi cơ điện tử với quy trình vi chế tạo các cấu trúc siêu nhỏ trong phạm vi kích thước micromet. MEMS hứa hẹn cách mạng hoá gần như tất cả các loại sản phẩm bằng việc kết hợp công nghệ vi điện tử trên nền tảng silicon và công nghệ vi cơ, tạo khả năng hiện thực hoá cái gọi là “hệ thống trên một chip” hay “phòng thí nghiệm trên một chip”. MEMS là công nghệ khả thi cho phép phát triển các sản phẩm thông minh, làm tăng khả năng tính toán điện tử với sự tham gia điều khiển của các cảm biến và bộ chấp hành đồng thời mở rộng khả năng thiết kế và ứng dụng.

Bằng việc ứng dụng phương pháp mạ hóa học không điện cực cho MEMS và vi mạch tích hợp (ULSI), nickel – vonfram và coban – vonfram được hình thành đóng vai trò làm tăng độ dẫn điện bề mặt của các thanh kết nối hoặc các thành phần tần số cao. Phương pháp mạ không điện cực còn được nghiên cứu thiết kế chip dò CMOS – MEMS và ứng dụng nó với CMOS kích thước nhỏ. Chip thăm dò cấu trúc gói kết hợp với các môi liên kết đa lớp trong quá trình chế tạo CMOS giúp đơn giản hóa rất nhiều việc bố trí hệ thống dây điện và cải thiện khả năng kết nối giữa các đầu dò và các thiết bị bên ngoài. Ngoài ra các thành phần hoặc các mạch được tích hợp chung với CMOS để tăng băng thông tần số và nâng cao chất lượng đo lường, hợp kim Ni-P có thể áp dụng để tăng cường làm giảm phần sai số của các thiết bị đầu dò. Mạ không điện cực còn được ứng dụng trong công nghệ tích hợp ba chiều của hệ thống MEMS và CMOS từ đó tạo được linh kiện với hiệu suất cao, giảm chi phí và cải thiện nhiều chức năng, các quá trình bổ sung công nghệ ba chiều không gây ảnh

hưởng trên hệ thống màng MEMS và mạch CMOS, các hệ thống tích hợp có năng suất tốt, tính đồng bộ và độ tin cậy cao.

Việc sử dụng mạ không điện cực trong việc tích hợp mật độ cao giữa MEMS và mạch CMOS được ứng dụng trong nhiều lĩnh vực quan trọng như thiết bị cảm biến hồng ngoại, các cảm biến âm thanh, cảm biến bức xạ, cảm biến khí. Mạ không điện cực còn được ứng dụng trong các linh kiện như transistor có tác dụng bảo vệ các vị trí tiếp điểm, các chân kết nối. Chip bán dẫn, được làm từ các tấm nền silicon, rất khó trong việc hàn để đảm bảo các tính chất chính vì vậy phương pháp thường sử dụng mạ không điện cực để tạo thành một vị trí kết nối, tiếp điểm, bám chặt, được sử dụng như phương pháp không thể thiếu. Trong nhiều ứng dụng, vàng được mạ bằng phương pháp không điện cực vào những vị trí kết nối và các đầu vết mạch để cung cấp khả năng dẫn điện và kháng oxy hóa[6,7].



Hình 1.1: Cấu trúc treo của linh kiện cảm biến hồng ngoại nhiệt mà nhóm nghiên cứu đang chế tạo

Trong linh kiện nhóm nghiên cứu đang chế tạo, cột nickel có kích thước micro-nano được chế tạo bằng phương pháp mạ hóa học không điện cực vừa có tác dụng cột đỡ cho các lớp màng mỏng phía trên, vừa có tác dụng kết nối điện giữa lớp phía trên và phía dưới. Các lớp SiN_x được chế tạo bằng phương pháp PECVD, phương pháp phun xạ được dùng để hình thành lớp VO_x. Sau khi tạo được cột nickel, các lớp phía trên sẽ được thực hiện để chế tạo cấu trúc treo ứng dụng trong vi mạch cảm biến hồng ngoại.

1.2. Mạ hóa học không điện cực

1.2.1. Khái niệm

Mạ hóa học không điện cực, còn được gọi tắt là mạ không điện cực (electroless plating), hay mạ hóa học tự động xúc tác là một phương pháp mạ có liên quan đến một số phản ứng đồng thời xảy ra trong dung dịch mạ, quá trình mạ xảy ra một cách tự nhiên mà không cần đến việc sử dụng nguồn điện tác động từ bên ngoài. Mạ không điện cực khác với mạ điện phân ở chỗ mạ không điện cực không sử dụng dòng điện cung cấp từ bên ngoài.



Phản ứng tổng quát:



Trong luận văn nhóm sẽ nghiên cứu chi tiết về phương pháp mạ không điện cực nickel hóa học. Mạ không điện cực hóa học là phương pháp đơn giản, lớp mạ mỏng, cải thiện được nhiều tính chất quan trọng về điện, từ, độ ăn mòn...

Ngoài phương pháp mạ không điện cực còn có phương pháp mạ hóa học điện phân. Mạ điện phân là phương pháp mạ rất quen thuộc, trong quá trình mạ điện phân thì vật cần mạ được gắn với cực âm catốt, kim loại cần mạ gắn với cực dương anốt của nguồn điện trong dung dịch điện môi. Cực dương của nguồn điện sẽ hút các electron trong quá trình ôxi hóa và giải phóng các ion kim loại dương, dưới tác dụng lực tĩnh điện các ion dương này sẽ di chuyển dần về cực âm, tại đây chúng nhận lại electron trong quá trình ôxi hóa - khử hình thành lớp kim loại bám trên bề mặt của vật được mạ. Độ dày của lớp mạ tỉ lệ thuận với cường độ dòng điện của nguồn và thời gian mạ.

1.2.2. Cơ chế chung của phản ứng mạ hóa học

Bản chất quá trình mạ hóa học xảy ra phức tạp và đa dạng[12].

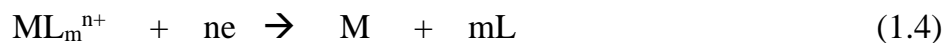
Phụ thuộc chính vào hai yếu tố sau:

- + Đặc điểm từng hệ mạ
- + Từng loại chất khử

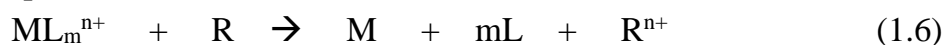
Tuy nhiên vẫn có nhiều điểm chung sau:

- + Quá trình mạ luôn đi cùng quá trình giải thoát H₂.
- + Các kim loại có khả năng mạ hóa học đều có tác dụng xúc tác nhận – tách hydro.
- + Các chất phụ gia có tác dụng kích thích trong quá trình tách và nhận hydro trong quá trình mạ ngoài ra còn có tác dụng làm ổn định dung dịch mạ hóa học.

Khi quá trình mạ được tiến hành thì ion phức kim loại ML_m^{n+} sẽ khử thành một nguyên tử kim loại M, đồng thời chất khử R bị ôxi hóa thành dạng R^{n+} các phản ứng này có bản chất giống như phản ứng điện hóa. Bao gồm phản ứng xảy riêng biệt[2,11].



Phản ứng tổng hợp:



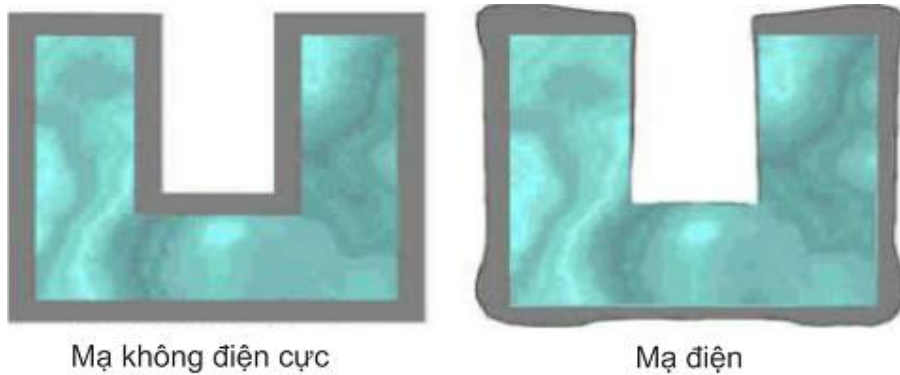
1.2.3. Ưu điểm và nhược điểm

Mạ hóa học có một số ưu điểm quan trọng:

- Mạ hóa học không cần nguồn điện ngoài, phản ứng xảy ra dưới các quá trình tự ôxi hóa khử của các muối kim loại có trong dung dịch mạ.
- Lớp mạ bằng phương pháp hóa học màng có độ dày đều hơn, độ xốp thấp nên có độ chống ăn mòn tốt trong nhiều môi trường khác nhau, có độ chịu mài mòn cao, cơ tính cao hơn mạ điện phân.
- Màng được tạo nên có khả năng phân bố tốt hơn mạ điện thể hiện qua sự đồng nhất của lớp mạ trên cùng một bề mặt nên ngay cả những vị trí khó mạ nên có thể ứng

dụng mạ cho các chi tiết có hình thù đa dạng, các vật liệu có dạng ống, có ren hay các vị trí bị che khuất, các chi tiết có hình dạng phức tạp.

- Mạ hóa học có thể ứng dụng mạ được lên các vật không dẫn điện như thủy tinh, nhựa, gốm sứ, chất dẻo... Thường gặp nhất là mạ hóa học trên nền là chất dẻo. Các polymer bền ăn mòn, nhẹ, đàn hồi, khi được mạ hóa học các vật liệu đó có thêm lớp kim loại mỏng trên bề mặt sẽ trở thành vật liệu mới được ứng dụng rộng rãi trong các ngành điện tử và công nghiệp[3].
- Có thể tạo nên vật liệu mới bằng cách thay đổi cấu trúc mạ, thành phần pha dung một cách đơn giản nhờ xử lý khâu nhiệt hoàn thiện lớp mạ hay thay đổi các thành phần dung dịch từ đó.
- Có thể mạ hóa học composite như Ni – P – Kim cương, Ni – P – Graphit...đặc biệt Ni – PTFE (polytetrafluoroethylen - Teflon) có tính tự bôi trơn tốt, chống ăn mòn cao, ma sát thấp.



Hình 1.2. Phân bố độ dày, bề mặt của mạ hóa học và mạ điện hóa

Bên cạnh những ưu điểm quan trọng thì mạ hóa học cũng có một số nhược điểm như sau:

- Mạ hóa học có tốc độ mạ chậm hơn mạ điện phân, lớp mạ hóa học có chiều dày nhỏ, độ dẻo và độ dẫn nở thấp.
- Thành phần dung dịch mạ không ổn định, ít bền vững dễ bị ảnh hưởng khi trong dung dịch mạ có sự xuất hiện của tạp chất (bụi, cặn kim loại...).
- Trong quá trình mạ hóa học do sản phẩm từ phản ứng khử các chất cung cấp điện tử và các muối kim loại bổ sung, các cặn bẩn tích lũy trong dung dịch sẽ làm chất lượng màng vật liệu được cần mạ bị giảm xuống.
- Khi thực hiện mạ hóa học thì phải thực hiện ở nhiệt độ tương đối cao.

1.3. Mạ nickel hóa học không điện cực

1.3.1. Mạ nickel không điện cực

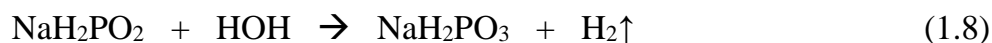
Mạ nickel không điện cực đang được phát triển để ứng dụng mạnh trong các lĩnh vực điện tử, với những tính chất tốt của nickel được tạo thành từ phương pháp mạ không điện cực như độ dẫn điện, chống ăn mòn và khả năng mạ vào những vị trí phức tạp, có thể mạ các chi tiết có cấu trúc nano. Đó chính là lý do mà mạ nickel không điện cực không thể thiếu trong việc chế tạo và hoàn thiện các linh kiện vi cơ điện tử cấu trúc nano. Trong ứng dụng vào linh kiện transistor và gói diode các vị trí tiếp điểm, mũ và chân được mạ nickel không điện cực để cung cấp khả năng bảo vệ chống ăn mòn kim loại cơ bản và cung cấp một bề mặt dễ hàn, hàn thau hoặc hàn bán dẫn tại chỗ[3].

1.3.2. Cơ chế của mạ nickel hóa học

Ngoài các yếu tố quan trọng bao gồm nguồn muối nickel clorua ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) và natri hydrophosphite ($\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) đóng vai trò là chất khử thì các yếu tố như độ pH, nhiệt độ, chất ổn định... cũng đóng vai trò rất quan trọng trong quá trình mạ nickel bằng phương pháp mạ không điện cực trong dung dịch mạ.

Sự lắng đọng hóa học của kim loại nickel bằng việc sử dụng chất khử natri hydrophosphite đáp ứng được yêu cầu của cả quá trình oxi hóa và quá trình khử mà ảnh hưởng rất ít đến khối lượng của chất nền.

Phản ứng diễn ra trong quá trình mạ hóa học nickel không điện cực được diễn tả theo phương trình hóa học tổng quát sau:



Mô tả quá trình oxy hóa – khử:

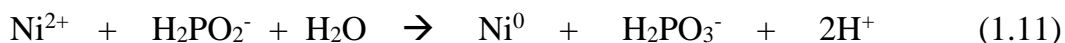
Khử:



Oxi hóa:



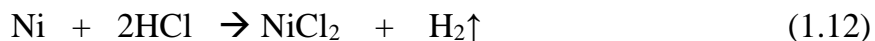
Tổng quát:



Theo như phương phản ứng trình diễn ra thì ta thấy rằng các ion Ni^{2+} trong muối NiCl_2 bị khử thành kim loại tạo nên lớp mạ, ion hypophosphit (H_2PO_2^-) bị oxi hóa thành ion phosphit (PO_2^{2-}).

Trong quá trình mạ hóa học xảy ra thì axit HCl được tạo thành, đó chính là nguyên nhân làm cho độ pH của trong dung dịch mạ giảm đi trong quá trình mạ. Khi pH của dung dịch giảm là cho hiệu suất khử của hypophosphit thấp, do đó tốc độ phản ứng mạ để hình thành nickel bị chậm xuống.

Khi pH hạ xuống tới một mức nhất định thì môi trường dung dịch mạ có tính axit mạnh hơn. Khi đó axit HCl sẽ làm hòa tan kim loại nickel vừa kết tủa trên bề mặt chất nền tạo thành muối NiCl_2 theo phương trình sau:



Để có thể khống chế độ pH trong dung dịch mạ được ổn định trong quá trình mạ, chúng ta cần sử dụng thêm chất phụ gia trong dung dịch mạ.

1.3.3. Các tính chất, đặc điểm của lớp mạ nickel không điện cực

1.3.3.1. Các tính chất vật lý

- Điện trở suất

Điện trở suất của lớp phủ nickel không điện cực cao hơn của lớp mạ Ni điện hóa khoảng $8\mu\Omega\cdot\text{cm}$. Nguyên nhân là do các nguyên tố hợp kim như P, B tăng lên.

Lớp mạ nickel không điện cực vô định hình cho giá trị điện trở suất lớp mạ hơn so với lớp phủ nickel không điện cực tinh thể. Xử lý nhiệt sẽ hình thành các hợp chất kim loại chung gian và làm tinh thể hóa cấu trúc vô định hình, do đó mà làm giảm điện trở suất. Điện trở suất giảm rất nhanh trong giai đoạn xử lý nhiệt mà ở đó sự tinh thể hóa cấu trúc vô định hình có thể quan sát được.

- Hệ số giãn nở nhiệt

Khi sử dụng phương pháp xử lý nhiệt, quá trình tinh thể hóa diễn ra và hình thành các pha kim loại trung gian nên sẽ có sự thay đổi thể tích được phản ánh qua hệ số giãn nở nhiệt.

1.3.4. Ứng dụng của lớp mạ nickel không điện cực

Mạ hóa học nickel không điện cực cấu trúc nano hiện nay thu được nhiều sự quan tâm của các nhà khoa học. Đã có nhiều hệ mạ hóa học ra đời trong đó hệ mạ nickel không điện cực là quan trọng nhất nhờ có những tính chất đặc biệt. Từ đó thì mạ hóa học nickel không điện cực cũng có rất nhiều ứng dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau:

Mạ nickel không điện cực được ứng dụng nhiều nhất trong lĩnh vực chế tạo linh kiện điện tử 22%, máy tính 17%, tiếp đó là ngành công nghiệp ô tô 15%, hóa học, cơ khí, dầu khí, hàng không...

1.3.5. Đặc điểm của quá trình mạ không điện cực nickel

1.3.5.1. Các yếu tố trong dung dịch mạ.

Ta thấy rằng hàm lượng P trong lớp mạ nickel không điện cực phụ thuộc rất nhiều vào độ pH, nhiệt độ và tỷ lệ các ion đóng các vai trò khác nhau trong dung dịch. Trong quá trình mạ, nồng độ các nguyên tử, pH và nhiệt độ cũng thay đổi mạnh trên bề mặt vật mạ và các vị trí khác nhau trong bể mạ. Vì vậy, để khắc phục sự cố sự phân bố không đồng đều trong dung dịch, tuần hoàn và bổ sung dung dịch là rất cần thiết nhằm duy trì nồng độ ion ổn định và đồng đều trong dung dịch.

Một đặc điểm ảnh hưởng lớn trong quá trình vận hành bể mạ nickel không điện cực là: hiện tượng tự phân hủy.

1.3.5.2. Ảnh hưởng của các thông số đến tốc độ mạ nicken không điện cực

- Nhiệt độ

Để quá trình mạ nickel được diễn ra thì năng lượng nhiệt là một yếu tố rất quan trọng trong quá trình hình thành lớp mạ.

Năng lượng nhiệt là yếu tố rất quan trọng, nhiệt độ càng cao thì tốc độ tạo lắng đọng nickel mạ càng nhanh. Tốc độ kết tủa tăng cùng nhiệt độ theo quy luật hàm mũ. Do vậy bể mạ hóa học tốc độ cao nên làm việc ở nhiệt độ cao nhất có thể. Gutzei và Kreig thấy rằng khi giảm nhiệt độ trong dung dịch mạ 10°C thì tốc độ kết tủa giảm 52.5%. Mặt khác quá trình mạ hóa học diễn ra chậm hơn khi nhiệt độ trong dung dịch mạ nickel không điện cực thấp hơn 70°C . Độ pH.

Các hypophosphite là chất khử có hiệu quả trong môi trường tốt hơn là trong môi trường kiềm. Tuy nhiên độ pH của dung dịch mạ thay đổi nhanh vì ion hydro sinh ra trong quá trình phản ứng.

Điều kiện tốt nhất cho dung dịch mạ nickel không điện cực là pH nằm trong khoảng 6 – 7. Khi pH nhỏ hơn 5 thì sự kết tủa tạo thành nickel sẽ bị dừng lại do môi trường dung dịch mạ có tính axit phản ứng sẽ phá hủy kết tủa trong suốt quá trình phản ứng. Do đó sự khuấy dung dịch trong quá trình mạ là cần thiết vì pH tại bề mặt dung dịch thấp hơn so với trong lòng dung dịch.

1.4. Mạ hóa học nickel không điện cực trên nhôm.

1.4.1. Nguồn nickel

Chúng ta có thể lấy nickel từ các muối của nickel hiện có như: nickel clorua ($\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$), nickel sunfat ($\text{NiSO}_4.6\text{H}_2\text{O}$), niken acetate ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$)...

Trong luận văn chúng tôi sẽ sử dụng muối nickel clorua ($\text{NiCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$) là nguồn cung cấp nickel trong dung dịch mạ, nickel sẽ lắng đọng lên trên bề mặt chất nền là nhôm.

1.4.2. Tại sao lại mạ trên bề mặt nhôm

1.4.2.1. Một số đặc điểm cơ bản của nhôm.

- Nhôm là kim loại có độ dẫn điện, dẫn nhiệt và các tính chất về từ tốt từ đó có thể thấy tiềm năng để ứng dụng trong các linh kiện điện tử[9,10].

- Mật độ thấp: 2700 kg / mét khối

- Tính dẻo và mềm.

Đây là một tính chất rất quan trọng liên quan đến cách dễ dàng biến dạng của nhôm. Trong thực tế nhôm là kim loại dễ uốn thứ 2 và có tính dẻo xếp thứ 6 cả hai tính chất này đều quan trọng đối với công dụng của nhôm. Tính mềm là một yếu tố của một kim loại mà

có thể biến dạng bởi nén mà không bị nứt và độ dẻo là khả năng biến dạng dẻo mà không bị gãy dưới tác dụng của lực. Độ cứng: Nhôm có độ cứng là 420 MPa

Độ cứng là khả năng không thể dễ dàng bị trầy xước, trong được tính là Pascals hoặc lực tác dụng trên một đơn vị diện tích.

- Độ phản xạ:

Nhôm là kim loại có tính chất phản xạ, khi đánh bóng nhôm là vật liệu phản xạ rất tốt, chính vì lý do này mà nhôm bây giờ thường được sử dụng trong đèn hoặc gương chất lượng cao. Nhôm cũng rất nhiệt phản xạ do đó người ta sử dụng nó trong kính chắn gió xe hơi của họ để phản ánh sức nóng và để giữ xe mát vào những ngày nắng.

- Vật liệu không từ tính

Nhôm là một không từ tính vật liệu. Để tránh sự can thiệp của từ trường nhôm thường được sử dụng trong các thiết bị X-quang nam châm.

- Chống ăn mòn

Nhôm phản ứng với oxy trong không khí để tạo thành một lớp màng oxit mỏng. Mặc dù nó chỉ lớp rất mỏng bao quanh nhôm nhưng có vai trò rất quan trọng, cung cấp bảo vệ chống ăn mòn tuyệt vời, lớp oxit này có thể tự hình thành lại khi bị hư hại do tác động bên ngoài giúp nhôm luôn luôn được bảo vệ. Nhôm là kim loại lưỡng tính tức là hòa tan được cả trong môi trường kiềm và môi trường axit.

1.4.2.2. Tại sao lại mạ nickel không điện cực trên nhôm.

Một đặc tính quan trọng của nhôm là phản ứng tự xúc tác của nó với ion Ni^{2+} trong dung dịch mạ của phương pháp mạ không điện cực màng niken cấu trúc nano. Hầu hết các ion phot pho, niken trong bể mạ hóa học đang rất tích cực linh động đối với trên sức điện động trên bề mặt nhôm. Tuy nhiên, các thành phần ban đầu trong dung dịch mạ niken và phản ứng hóa học của nhôm trên bề mặt chất nền sẽ xảy ra sau khi nhôm được cho vào bể mạ, một yếu tố quan trọng là độ bám dính tốt của lớp mạ nickel không điện cực lên trên bề mặt nhôm bằng phương pháp mạ không điện cực.

1.4.2.3. Xử lý bề mặt nhôm trước khi mạ hóa học

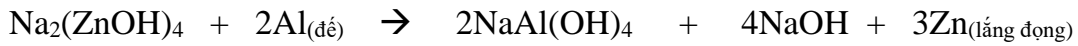
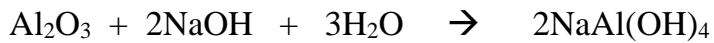
Nhôm vừa là chất nền vừa là chất xúc tác cho quá trình mạ nickel không điện cực tuy nhiên nhôm nhanh chóng bị oxy hóa trong quá trình rửa và khi tiếp xúc với không khí tạo thành một lớp phim oxide bao phủ kín và rất bền lên trên bề mặt nhôm từ đó ngăn cản quá trình lắng đọng nickel.

Bề mặt nhôm là rất quan trọng, ảnh hưởng trực tiếp đến chất lượng màng và độ bám dính nickel bán trên nhôm trong quá trình mạ hóa học.

Vì vậy, để có được chất lượng màng nickel tốt nhất chúng ta cần phải xử lý bề mặt nhôm tức là loại bỏ lớp nhôm oxit Al_2O_3 trước khi tiến hành mạ hóa học trong dung dịch mạ. Điều này làm đầy mạnh tạo nên một bước đệm quan trọng trong quá trình lắng đọng

nickel lên trên bề mặt nhôm. Phương pháp xử lý bề mặt được sử dụng là zincate hay trong luận văn gọi là phương pháp kẽm hóa bề mặt.

Bản chất của quá trình kẽm hóa bề mặt được thể hiện như sau:



Phương pháp kẽm hóa bề mặt ngoài có tác dụng để loại bỏ lớp nhôm oxit vừa có chức năng làm tạo nên một lớp kẽm có kích thước chỉ vài chục nano mét phủ lên trên bề mặt nhôm để ngăn cản không cho quá trình hình thành nhôm oxit tạo điều kiện thuận lợi cho quá trình mạ không điện cực nickel[2].

1.4.2.4. Một số khó khăn khi mạ trên nhôm

- Nhôm là một kim loại có tính chất lưỡng tính, tức là nó được hòa tan trong cả môi trường kiềm và axit chính vì vậy việc khống chế độ pH của dung dịch mạ rất quan trọng, mục đích là để môi trường mạ trung tính để hạn chế tối đa khả năng bị ăn mòn chất nền nhôm.

- Vị trí của nhôm trong dãy điện hóa có thể dẫn tới sự hình thành phản ứng không mong muốn cũng có thể xảy ra trong quá trình mạ. Có thể phản ứng với các thành phần có trong dung dịch mạ.

- Các hệ số giãn nở nhiệt của nhôm và hợp kim của nó khác với hầu hết các kim loại thường được sử dụng để mạ lên trên bề mặt nickel lại trên đó vì vậy có thể ảnh hưởng đến độ bám dính giữa chất nền và kim loại được mạ.

- Sự khác biệt trong cấu trúc mạng nguyên tử giữa nhôm đóng vai trò là chất nền và các kim loại lắng đọng trên bề mặt.

- Trên bề mặt của nhôm luôn có sự hình thành lớp nhôm oxit để bảo vệ bề mặt nên trước khi mạ cần loại bỏ lớp nhôm oxit trước khi tiến hành mạ lên trên bề mặt.

CHƯƠNG 2 : THỰC NGHIỆM VÀ CÁC PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Thực nghiệm chế tạo

2.1.1. Chuẩn bị mẫu và hóa chất

2.1.1.1. Chuẩn bị mẫu nhôm khối

2.1.1.2. Chuẩn bị mẫu nhôm phun xạ

Để có thể thực hiện phun xạ mẫu nhôm trước tiên ta cần chuẩn bị đế kính để phủ màng mỏng nhôm lên trên. Để màng mỏng nhôm có thể bám dính tốt trên đế kính ta phải rửa sạch đế kính. Các bước thực hiện như sau:

Bước 1: Đế kính được ngâm trong acetone và rung siêu âm trong 15 phút.

Bước 2: Ngâm trong ethanol và rung siêu âm trong 15 phút.

Bước 3: Ngâm đế kính trong dung dịch piranha 2h00 phút.

Đế kính được xả tràn bằng nước khử ion và ngâm lại một lượt nữa qua ethanol. Sau đó sẽ được làm khô bằng súng khí nito. Cuối cùng đế kính được cho vào hệ làm sạch oxi plasma trong thời gian 30 phút.

Thiết bị để phun xạ tạo màng nhôm trên đế kính:

SYSKEY TECHNOLOGY được đặt tại phòng thí nghiệm sạch tại Trung tâm Nano và Năng lượng, trường Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN. Thiết bị gồm có 4 súng phun xạ.

2.1.1.3. Chuẩn bị mẫu nhôm bốc bay

Thiết bị bốc bay nhiệt có thể bốc bay nhiều các loại vật liệu khác nhau, lớp màng tạo được có kích thước từ nano mét đến micromet tùy thuộc vào nhu cầu của vật liệu cần chế tạo và thời gian bốc bay.

2.1.1.4. Chuẩn bị dung dịch kềm hóa bề mặt và dung dịch mạ

- Hóa chất sử dụng để xử lý bề mặt nhôm bằng phương pháp kềm hóa bề mặt:

+ Natri hidroxit: NaOH 1M

+ Axit nitric: HNO₃ 10%

+ Kẽm oxit: ZnO

+ Nước cất

- Hóa chất sử dụng trong dung dịch mạ :

+ Nickel clorua: NiCl₂.6H₂O

+ Sodium hypophosphite: NaH₂PO₂.H₂O

+ Sodium acetate: CH₃COONa

+ Sodium citrate: Na₃C₆H₅O₇.H₂O

+ Nước cất hoặc nước khử ion

2.1.2. Xử lý bề mặt trước khi mạ

Các dung dịch được sử dụng để xử lý bề mặt trước khi mạ:

+ Dung dịch NaOH 1M

+ Dung dịch axit HNO_3 10%

+ Dung dịch kẽm hóa bề mặt bao gồm: NaOH 1M và ZnO 2,5% .

Trước tiên mẫu nhôm được cho qua dung dịch NaOH vì dung dịch NaOH có tính bazơ mạnh, đồng nghĩa với việc có tính ăn mòn cao. Như vậy dung dịch NaOH sẽ loại bỏ lớp nhôm oxit ở trên bề mặt nhôm. Sau đó mẫu được nhúng qua axit HNO_3 để trung hòa NaOH cuối cùng nhúng vào dung dịch kẽm hóa bề mặt.

Sau khi kẽm hóa bề mặt, bề mặt nhôm sẽ được loại bỏ nhôm oxit và trở nên mất độ mịn, có một lớp kẽm mỏng kích cỡ vài nano mét bám trên bề mặt làm cho nhôm không bị oxi hóa khi tiếp xúc với không khí điều đó làm cho nickel phủ lên trên bề mặt có độ bám dính tốt hơn.

2.1.3. Chuẩn bị dung dịch mạ nickel

Sử dụng cốc 100ml.

Pha dung dịch mạ bao gồm những tiền chất đóng vai trò là nguồn cung cấp nguồn lắng đọng nickel, chất khử và các chất phụ gia: $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CH_3COONa , $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Sử dụng khuấy từ và máy khuấy từ để khuấy tan dung dịch mạ với tốc độ 300 vòng/phút.

Bể gia nhiệt TSB 181SB ADVANTEC và máy khuấy từ tại phòng 606 thí nghiệm hóa học trường Đại học Khoa học và Công nghệ Hà Nội, Viện Khoa học Vật liệu.

2.1.4. Tạo cấu trúc lỗ trên bề mặt nhôm cho mạ chọn lọc

Chất cảm quang được sử dụng trong khi tiến hành quang khắc là AZ5214e một chất cảm quang thông dụng, chịu được nhiệt độ cao, bền với môi trường trung tính nên phù hợp với dung dịch mạ và nhiệt độ trong quá trình mạ. AZ5214e có tính chất của loại cảm quang dương. Tức là phần được ánh sáng chiếu vào sẽ được giữ lại sau khi xử lý bằng dung dịch tẩy rửa (developer), phần không được chiếu sáng vào sẽ trôi đi để lại cấu trúc cần tạo sau khi quang khắc. Mặt nạ chắn sáng (mask) được đặt làm tại nước ngoài và phù hợp với chất cảm quang dương.

Các bước thực hiện quá trình phủ quay AZ5214e:

- Chu trình 1: Quay 500 vòng/phút trong 5 giây
- Chu trình 2: Tăng tốc độ lên 4000 vòng/phút trong 30 giây
- Chu trình 3: Giảm xuống 500 vòng/phút trong 10 giây sau đó dừng lại.

Sau đó được ủ nhiệt ở 110°C trong 50 giây, thời gian chiếu sáng bằng thiết bị quang khắc là 5 giây, tiếp tục được ủ nhiệt ở 120°C trong 120 giây. Lớp phủ chất cảm quang sau khi phủ quay có chiều dày khoảng 2,5 micromet. Cuối cùng cho vào dung dịch tẩy rửa chuyên dùng cho chất cảm quang AZ5214e để loại bỏ những phần không được tia tử ngoại chiếu vào, đó chính là những vị trí lộ ra bề mặt nhôm để thực hiện mạ không điện cực nickel tạo thành những cột nickel để ứng dụng trong các linh kiện khác nhau.

Thiết bị phủ quay: MODEL WS-650MZ 23 MPPB tại phòng sạch Trung tâm Nano và Năng lượng, Đại học Khoa học Tự nhiên, ĐHQGHN.

2.2. Các phương pháp nghiên cứu

2.2.1. Thiết bị kính hiển vi quang học

2.2.2. Thiết bị đầu dò 4 điểm

2.2.3. Khảo sát chiều cao cột nickel tạo được bằng máy Alpha - Step.

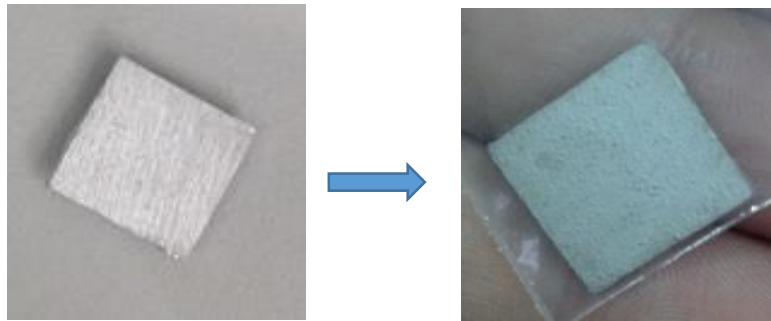
CHƯƠNG 3: KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Mạ không điện cực màng nickel lên trên bề mặt nhôm khối

Trong thí nghiệm ban đầu của nhóm nghiên cứu, màng nickel được tạo nên mạ nickel không điện cực cấu trúc nano lên trên bề mặt nhôm khối bằng các tiền chất ban đầu bao gồm muối $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ và $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ chưa sử dụng phụ gia.

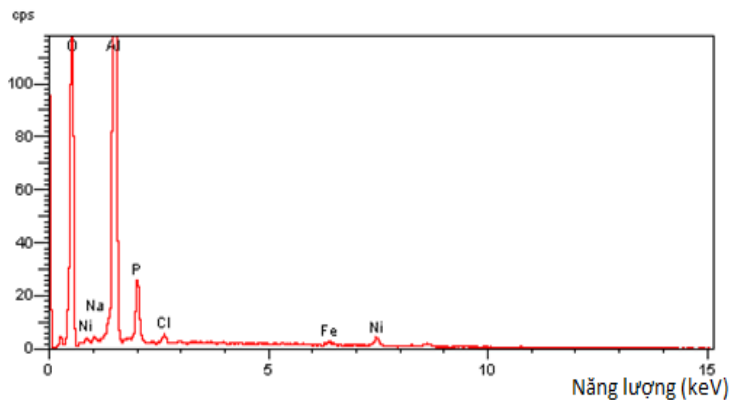
Sử dụng thiết bị đo độ pH của dung dịch mạ nickel không điện cực thu được kết quả pH là khoảng 6 – 7.

Thực hiện quá trình kẽm hóa bề mặt như đã trình bày ở chương 2, thời gian kẽm hóa bề mặt là 15s. Sau đó cho vào dung dịch mạ nickel không điện cực.



Hình 3.1: Mẫu nhôm khối trước và sau khi mạ nickel

Nhìn vào hình ảnh mẫu nhôm trước và sau khi mạ nickel không điện cực ta có thể thấy bề mặt nhôm đã thay đổi rất nhiều, trong quá trình mạ đã xuất hiện bọt khí trên bề mặt nhôm nhưng ít, nhiệt độ thực hiện là 90°C , bề mặt nhôm không còn sáng như ban đầu, đã có sự thay đổi trên bề mặt. Sau khi thực hiện mạ không điện cực nickel nên bề mặt nhôm khối, mẫu được mạ sử dụng phương pháp EDS để phân tích thành phần nguyên tố trên bề mặt.



Hình 3.2: Phổ phân tích EDS mẫu mạ nickel trên nhôm khối

Kết quả phân tích EDS ta thấy rằng trên bề mặt nhôm khối đã có xuất hiện nickel nhưng tỷ lệ không cao, phần lớn là chất nền bề mặt nhôm, ngoài ra có các nguyên tố khác

từ thành phần của dung dịch mạ. Nguyên nhân có thể là do quá trình oxi hóa – khử của muối nickel và chất khử chưa có điều kiện thuận lợi để diễn ra một cách tốt nhất. Qua tìm hiểu tài liệu, chúng ta cần sử dụng phụ gia để kích thích cho quá trình hình thành nickel lên trên bề mặt nhôm, phụ gia được sử dụng tốt nhất cho quá trình mạ không điện cực nickel là CH_3COONa và $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Hai phụ gia này đóng vai trò làm chất ổn định và tăng tốc sẽ cải thiện được dung dịch mạ nhằm có một môi trường tốt nhất thuận lợi cho quá trình oxi hóa – khử tạo ra sản phẩm nickel bám lên trên bề mặt nhôm.



Hình 3.3: Mẫu nhôm mạ không điện cực khi được thêm phụ gia.

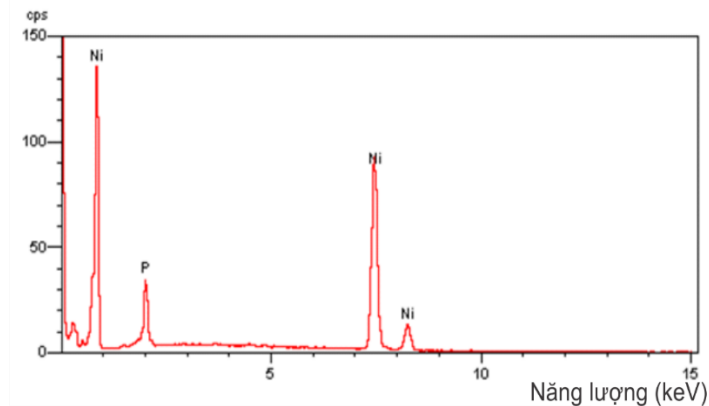
Thực hiện mạ không điện cực nickel theo thông số thứ 6 trong bảng 3.1. Trong quá trình mạ xuất hiện nhiều bọt khí bao phủ bề mặt nhôm. Bề mặt nhôm đã có sự thay đổi rõ ràng. Chúng ta có thể thấy rất rõ một lớp màng mỏng được phủ lên trên bề mặt nhôm.



Hình 3.4: Mẫu nickel nguyên chất

So sánh với màu của mẫu nickel nguyên chất (hình ảnh được lấy từ wikipedia) thì có thể nói màu sắc lớp màng phủ bám trên bề mặt nhôm rất giống với nickel nguyên chất.

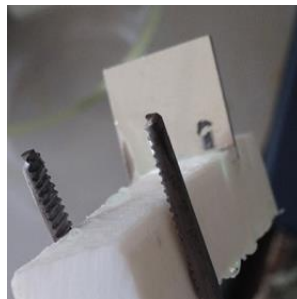
Để xác nhận một cách chính xác xem lớp màng được tạo lên bằng phương pháp mạ không điện cực có phải là nickel hay không, mẫu đã được phân tích thành phần nguyên tố bằng phương pháp EDS.



Hình 3.5: Phổ phân tích EDS mẫu nhôm khối được mạ nickel không điện cực.

3.2. Mạ nickel không điện cực trên bề mặt nhôm bốc bay

Mẫu nhôm bốc bay được tạo thành từ mẫu nhôm khối đã sử dụng ở phần 2, sau khi sử dụng phương pháp bốc bay nhiệt mẫu nhôm được lắng đọng trên đế kính tạo có độ dày khoảng 200 nm.



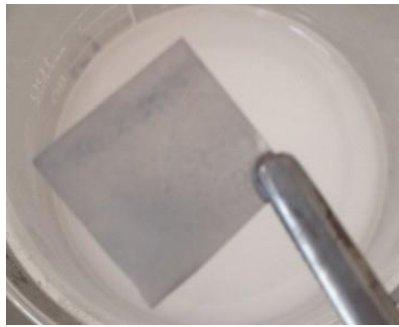
Hình 3.6: Mẫu nhôm bốc bay

Thực hiện quá trình kẽm hóa bề mặt với thời gian 15s thu được kết quả sau:



Hình 3.7: Mẫu nhôm bốc bay được kẽm hóa bề mặt trong thời gian 15 giây

Mẫu nhôm bị trôi gần như hoàn toàn sau khi thực hiện thời gian kẽm hóa bề mặt là 15s, nguyên nhân là do mẫu nhôm có độ dày khoảng 200nm, thời gian kẽm hóa bề mặt quá lâu chính vì vậy NaOH trong cốc 1 và trong dung dịch kẽm hóa bề mặt đã ăn mòn hoàn toàn lớp nhôm bám trên đế kính. Cách khắc phụ là có thể giảm thời gian kẽm hóa bề mặt hoặc giảm nồng độ các chất có trong dung dịch của quá trình kẽm hóa bề mặt.



Hình 3.8: Mẫu nhôm bốc bay thực hiện kẽm hóa bề mặt trong thời gian 10 giây

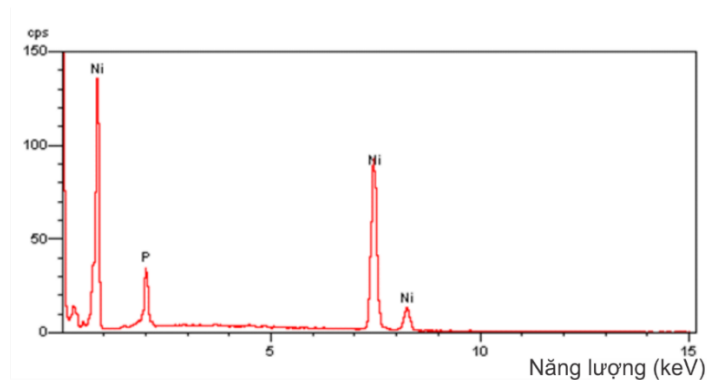
Kết quả rất tốt với mẫu kẽm hóa bề mặt thời gian 5s. Với thời gian kẽm hóa bề mặt là 5s thì nhôm bốc bay được tạo thành lên trên bề mặt để đã không bị trôi hết. Sau khi tiến hành mạ nickel không điện cực theo thông số 3 bảng 3.2 thu được kết quả như sau:



Hình 3.9: Mẫu mạ nickel không điện cực trên mẫu nhôm bốc bay.

Nhìn chung đã tạo được một lớp màng bám lên trên bề mặt nhôm bốc bay nhưng độ bám dính của màng lên trên để không tốt, bề mặt bị xốp và không đều, có những vị trí màng mỏng nickel cấu trúc micro-nano tạo thành bị bong khỏi đế kính.

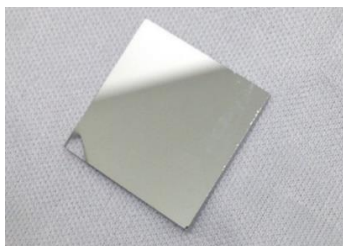
Kiểm tra lại thành phần của lớp màng tạo thành trên bề mặt nhôm bốc bay.



Hình 3.10: Phổ phân tích EDS mẫu mạ nickel lên trên bề mặt nhôm bốc bay.

3.3. Mạ nickel không điện cực trên nhôm phún xạ

Mẫu nhôm phún xạ được sử dụng công suất 60W, thời gian phún là 60 phút. Màng nhôm được tạo thành có bề dày khoảng 200 nm.



Hình 3.11: Mẫu nhôm phún xạ có độ dày 200nm

Mẫu nhôm phún xạ sau khi thực hiện kẽm hóa bề mặt thời gian là 5s:



Hình 3.12: Mẫu nhôm phún xạ sau khi kẽm hóa bề mặt trong thời gian 5 giây

Chúng ta thấy rằng bề mặt nhôm có sự thay đổi rõ nét, không còn sáng như lúc ban đầu. Nguyên nhân có thể do lớp nhôm oxit bị ăn mòn đi và trong dung dịch kẽm hóa bề mặt có nguyên tố Zn trong ZnO, Zn đã bám trên bề mặt nhôm tạo thành một lớp rất mỏng có tác dụng ngăn chặn sự hình thành nhôm oxit bao phủ bề mặt nhôm.

Thực hiện mạ nickel trên bề mặt nhôm phún xạ theo thông số 1 bảng 3.3. Bề mặt mẫu sau khi thực hiện mạ nickel không điện cực thu được như sau:

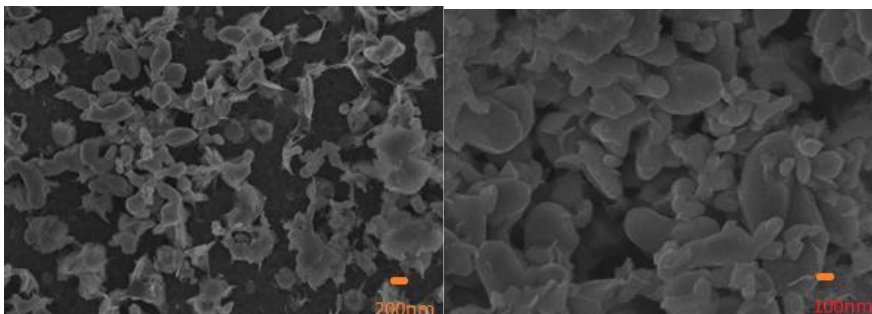


Hình 3.13: Bề mặt mẫu nhôm phún xạ sau khi mạ nickel không điện cực

Bề mặt nhôm có sự thay đổi rất rõ sau khi mạ nickel không điện cực, màu sắc thay đổi đến gần với màu của mẫu nickel nguyên chất hơn. Thí nghiệm sẽ được lặp lại 2 lần là 5 phút và 10 phút để kiểm tra độ dày của màng nickel tạo thành.

3.3.1. Phân tích hình thái học bề mặt

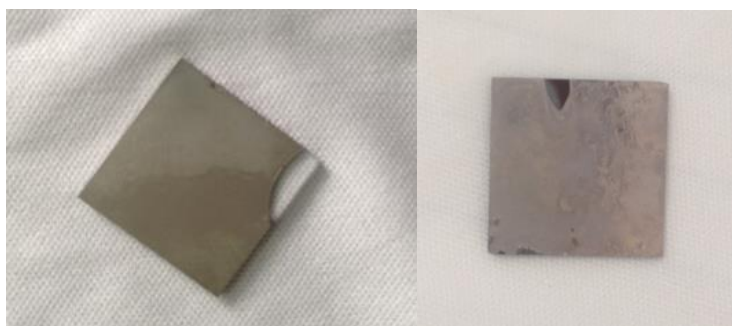
Ảnh chụp bề mặt nhôm sau khi kẽm hóa bề mặt.



Hình 3.14: Ảnh SEM bề mặt nhôm sau khi kẽm hóa bề mặt 5 giây

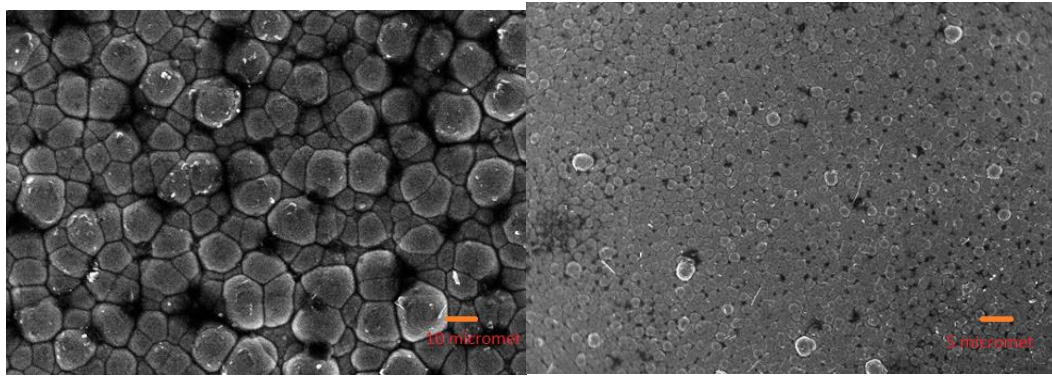
Bề mặt nhôm sau khi kẽm hóa bề mặt không còn mịn như bề mặt ban đầu nữa điều đó có tác dụng tăng độ bám của nickel lên trên bề mặt nhôm, kẽm hóa bề mặt có bản chất là phản ứng trao đổi giữa phức hợp kẽm với chất nền nhôm. Sau khi phản ứng kẽm hóa bề mặt xảy ra một lớp kẽm mỏng sẽ được lắng đọng trên bề mặt chất nền nhôm. Khi thực hiện mạ không điện cực nickel, lớp kẽm sẽ được loại bỏ, thay vào đó là quá trình lắng đọng nickel liên tục xảy ra bao phủ lên trên bề mặt nhôm.

Trong khảo sát ban đầu của nhóm nghiên cứu đã thực hiện mạ nickel không điện cực cấu trúc nano với hai chế độ thời gian khác nhau là 5 phút và 10 phút để đánh giá độ dày của lớp phủ nickel trên bề mặt chất nền theo thời gian.



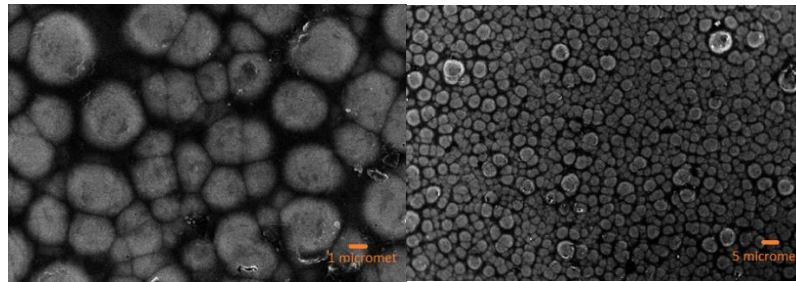
Hình 3.15: Mẫu nhôm mạ nickel không điện cực với thời gian 5 phút và 10 phút

Nhìn vào mẫu và so sánh với thời gian mạ nickel 5 phút ta thấy khả năng với thời gian mạ 10 phút lớp phủ nickel tạo thành có độ dày lớn hơn, bề mặt không được mịn như mẫu thời gian 5 phút. Để đánh giá chính xác hơn, hai mẫu chế tạo được khảo sát cấu trúc hình thái bề mặt và đo độ dày lớp nickel tạo được bằng phương pháp mạ nickel không điện cực.



Hình 3.16: Ảnh SEM bề mặt mẫu mạ nickel trên nhôm trong thời gian 5 phút.

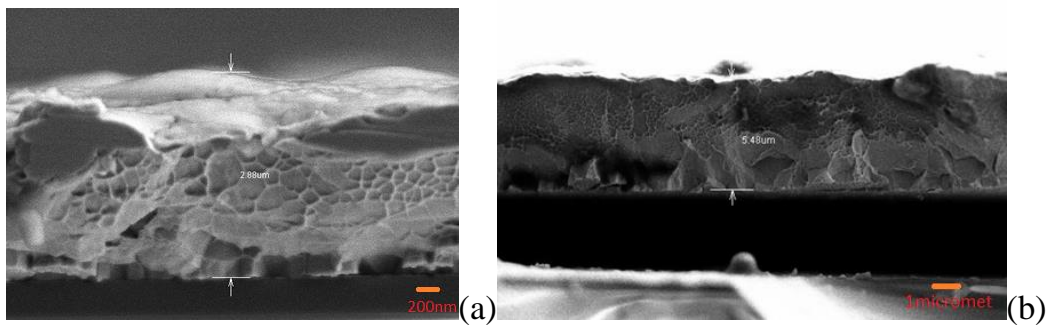
Nhìn chung kích thước hạt của hạt nickel tạo được bằng phương pháp mạ nickel không điện cực cấu trúc micro-nano là khoảng $2.5\mu\text{m}$, hạt phân bố khá đều với cấu trúc xếp chồng lên trên bề mặt nhôm, kích thước hạt có xu hướng tăng dần theo thời gian mạ.



Hình 3.17: Ảnh SEM trên bề mặt mẫu mạ nickel trên nhôm trong thời gian 10 phút.

Kích thước các hạt nickel trung bình khoảng $5-6\mu\text{m}$, hạt phân bố đều trên bề mặt nhôm, thời gian càng lâu thì kích thước hạt càng tăng dần.

- Độ dày lớp nickel mạ không điện cực lắng đọng trên bề mặt nhôm phun xạ

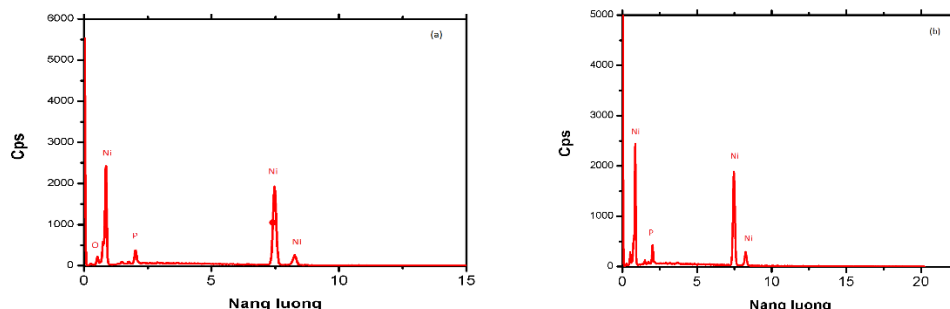


Hình 3.18: Ảnh SEM mặt cắt lớp nickel với thời gian mạ 5 phút (a) và 10 phút (b)

Lớp nickel tạo thành bằng phương pháp mạ không điện cực có độ dày tỉ lệ thuận với thời gian mạ. Khi mạ 5 phút độ dày khoảng $2.5 - 2.9\mu\text{m}$ và 10 phút là $5.5 - 6\mu\text{m}$. Chúng ta có thể khống chế độ dày lớp mạ nickel với độ dày đạt kích thước nano dựa vào yếu tố thời gian, tùy theo nhu cầu ứng dụng của các linh kiện và các nhóm nghiên cứu.

3.3.2. Phân tích thành phần nguyên tố lớp mạ nickel

Để khảo sát lại chính xác các hạt hình thành trên bề mặt nhôm có phải là nickel hay không thì phương pháp sử dụng để khảo sát là chụp phân tích thành phần nguyên tố



Hình 3.19: Phổ EDS của mẫu mạ nickel 5 phút (a) và 10 phút (b).

Theo kết quả phân tích thì lớp màng được tạo nên trên bề mặt nhôm bằng phương pháp mạ không điện cực nickel có đến trên 91.90% nickel, ngoài nickel còn có một thành phần nhỏ phosphor từ thành phần của các chất có trong dung dịch.

3.3.3. Điện trở bề mặt của nickel mạ không điện cực trên màng nhôm

Sau khi sử dụng phương pháp đo điện trở bề mặt bằng phương pháp 4 mũi dò tại các vị trí khác nhau thu được kết quả sau:

	Điện trở bề mặt
Vị trí 1	0.33mΩ/sq
Vị trí 2	0.35mΩ/sq
Vị trí 3	0.32mΩ/sq
Giá trị trung bình	0.33mΩ/sq

Bảng 3.4: Điện trở bề mặt mẫu mạ nickel trên bề mặt nhôm phun xạ

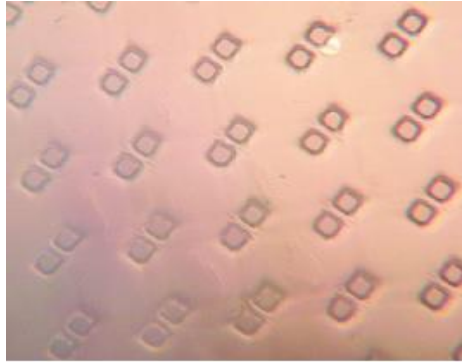
Từ giá trị của điện trở bề mặt ta tính ra được điện trở suất là: 75.9 mΩ.m

Chúng ta so sánh với điện trở suất của nickel nguyên chất là 69,3 mΩ.m thì có thể nói nickel được tạo thành có điện trở suất khá sát với nickel nguyên chất. Điều đó chứng tỏ nickel được tạo thành bằng phương pháp mạ không điện cực có độ tinh khiết cao, có thể ứng dụng vào việc chế tạo, ứng dụng trong các linh kiện vi cấu trúc.

3.4. Mạ nickel không điện cực tại các vị trí chọn lọc

3.4.1. Khảo sát theo kích thước điểm mạ nickel không điện cực

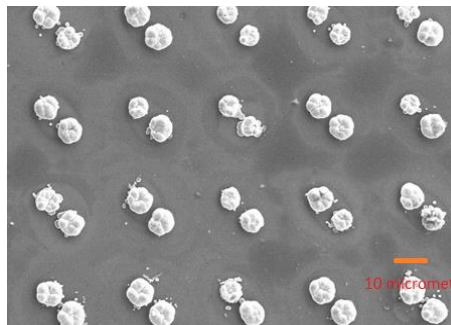
Trong quá trình thí nghiệm chúng tôi đã thực hiện mạ tại vị trí mask có kích thước lỗ để mạ nickel không điện cực lớn nhất sau đó thu nhỏ kích thước tối thiểu có thể đạt được.



Hình 3.20: Cấu trúc những vị trí để mạ nickel

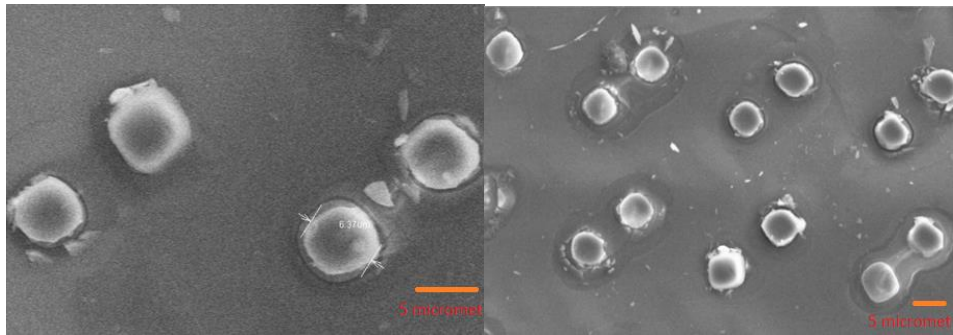
Sau khi tiến hành tạo cấu trúc để mạ nickel bằng cách sử dụng chất cảm quang AZ-5214e và phương pháp quang khắc. Trong linh kiện nhóm đang chế tạo, cột nickel cần có kích thước thước micromet, nên mặt nạ chắn sáng được chế tạo trong phạm vi kích thước micromet. Trong luận văn, nhóm nghiên cứu đã thực hiện mạ không điện cực nickel tại vị trí ô vuông có kích thước lớn nhất là $13\mu\text{m}$ sau đó thu nhỏ kích thước xuống $6\mu\text{m}$ ở vị trí số 1 trên mặt nạ chắn sáng.

Ở vị trí lớn nhất:



Hình 3.21: Mạ nickel không điện cực tại vị trí lỗ kích thước lớn nhất

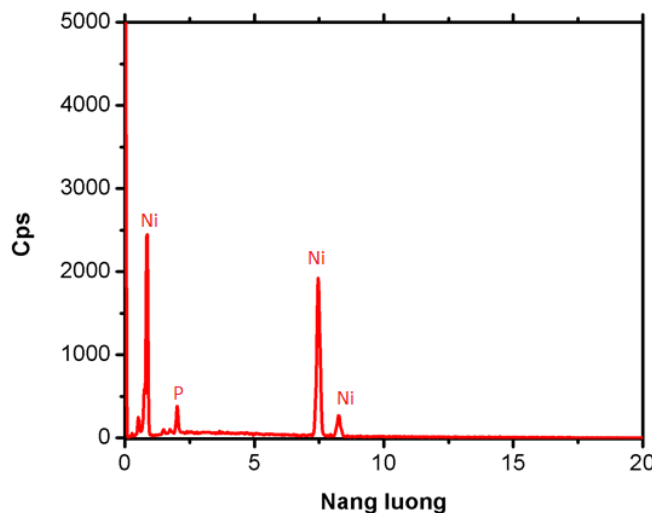
Sau khi mạ nickel không điện cực thành công ở vị trí lớn nhất, nhóm nghiên cứu thực hiện mạ nickel không điện cực tại vị trí kích thước cột nickel nhỏ nhất.



Hình 3.22: Ảnh SEM mẫu mạ nickel tại các vị trí chọn lọc với kích thước nhỏ nhất

Cột nickel được tạo ra bằng phương pháp mạ không điện cực có kích thước khoảng 6 micromet, hình dạng cũng khá là vuông. Nhìn chung đã có thể áp dụng được vào để làm cột đỡ trong cấu trúc treo trong linh kiện.

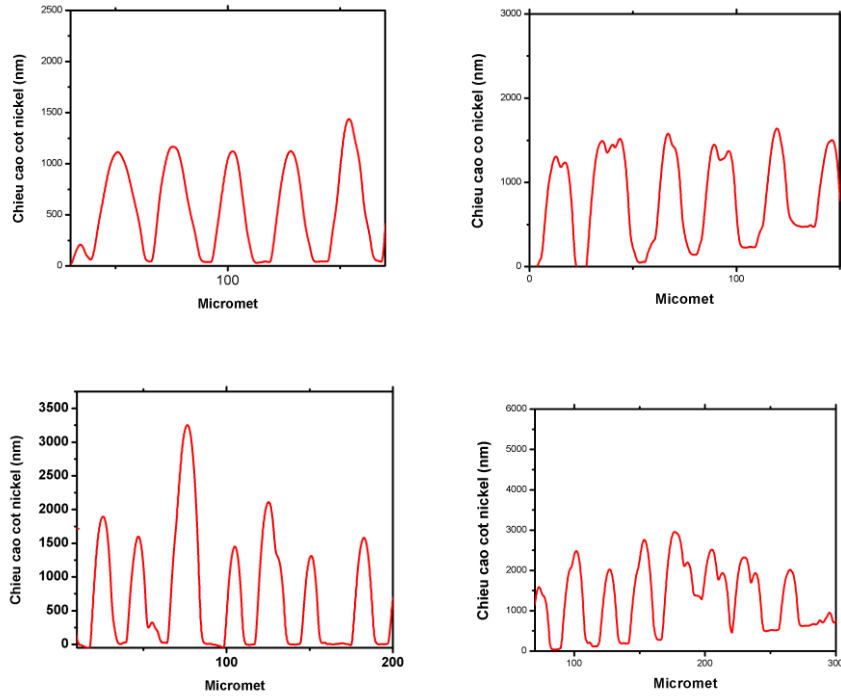
Nhóm nghiên cứu đã khảo sát xem những cột tạo được có phải là nickel hay không bằng phương pháp phân tích phổ EDS.



Hình 3.23: Phổ EDS tại cột được tạo thành bằng phương pháp mạ nickel không điện cực

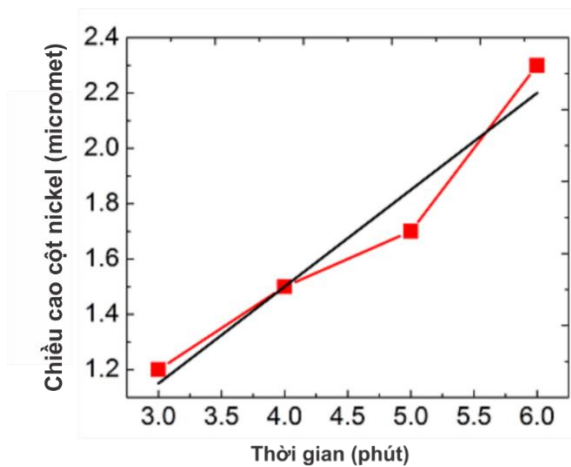
Theo kết quả phân tích phổ EDS thì tỷ lệ nickel được tạo ra bằng phương pháp mạ không điện cực đạt khoảng 93%, một kết quả rất tốt. Tuy dung dịch mạ rất nhiều thành phần tiền chất chứa nhiều nguyên tố nhưng thành phần lắng đọng trên bề mặt nhôm chủ yếu là nickel. Từ kết quả SEM và EDS ta thấy rằng đã thực hiện mạ thành công nickel cấu trúc micro-nano lên trên những vị trí mong muốn. Tuy nhiên để có thể ứng dụng sâu hơn vào các linh kiện và lĩnh vực, chúng ta phải kiểm soát được chiều cao của cột nickel được tạo thành, chính vì vậy việc khảo sát với các thời gian mạ khác nhau là rất cần thiết.

3.4.2. Khảo sát chiều cao nickel với thời gian



Hình 3.24: Độ cao cột nickel với thời gian mạ khác nhau 3 phút, 4 phút, 5 phút, 6 phút

Từ kết quả trên ta có thể vẽ lên một đồ thị thể hiện mối liên hệ giữa thời gian và chiều cao cột nickel.



Hình 3.25: Mối liên hệ thời gian mạ – chiều cao cột nickel

Độ cao của cột nickel tỷ lệ thuận với thời gian mạ. Thời gian càng nhiều thì chiều cao cột nickel tạo thành càng cao. Từ đó ta có thể không chế một cách tương đối thông số cột nickel để ứng dụng phù hợp với từng linh kiện trong mỗi hệ cấu trúc vi cơ điện tử. Chúng ta có thể tính một cách tương đối tốc độ mạ của nickel bằng phương pháp mạ không điện cực là 60 nm/s.

KẾT LUẬN

Trong quá trình làm luận văn học viên đã hiểu rõ được bản chất của quá trình hình thành nickel cấu trúc micro-nano lên trên bề mặt nhôm bằng phương pháp mạ hóa học không điện cực, hoàn thiện hơn để tìm ra được phương pháp tối ưu để thực hiện mạ nickel có tỷ lệ nickel cao, độ dày phù hợp để áp dụng vào linh kiện ứng dụng. Nhóm nghiên cứu đã thực hiện khảo sát một số điều kiện và các tiền chất ban đầu, các thông số về nhiệt độ để có thể thực hiện mạ nickel không điện cực.

Kết quả màng nickel của nhóm sau khi mạ không điện cực nickel cấu trúc micro-nano lên trên bề mặt nhôm thu được có điện trở suất gần tương đương với điện trở suất của nickel nguyên chất chứng tỏ tỷ lệ nickel lắng đọng là rất cao, phù hợp để chế tạo linh kiện.

Luận văn trình bày giới thiệu cách mạ không điện cực nickel trên mẫu nhôm màng mỏng được tạo ra bằng phương pháp phun xạ một cách đạt hiệu quả lắng đọng đạt trên 90% nickel. Chúng tôi đã trình bày phương pháp mạ không điện cực nickel mạ không điện cực cấu trúc nano, được phủ tại vị trí chọn lọc mong muốn với nhiều kích thước cột nickel khác nhau phụ thuộc vào kích thước của mặt nạ chắn sáng. Nhóm nghiên cứu đã khảo sát được mối liên hệ của chiều cao mong muốn của cột nickel theo thời gian mạ, hiện tại để phù hợp với linh kiện nhóm nghiên cứu đang chế tạo cột nickel đã được khống chế trong khoảng chiều cao 1 μ m – 2,5 μ m. Tốc độ lắng đọng khoảng 60nm/s.

Chúng ta có thể khống chế được màng, chiều cao cột nickel với kích thước micro-nano tùy theo nhu cầu ứng dụng của các loại linh kiện khác nhau. Cột nickel được tạo ra sẽ đóng vai trò vừa làm cột đỡ cho các cấu trúc màng mỏng kích thước nhỏ đặt bên trên, vừa dẫn điện giữa hai lớp màng mỏng bên trên và bên dưới cột nickel.

Từ kết quả mạ nickel thành công tại các vị trí chọn lọc, nhóm nghiên cứu sẽ kết hợp với các quy trình tiếp theo để tạo ra cấu trúc treo ứng dụng trong ra linh kiện vi cơ điện tử, vi mảng cảm biến hồng ngoại.

DANH MỤC CÔNG TRÌNH KHOA HỌC CỦA TÁC GIẢ LIÊN QUAN ĐẾN TRONG
LUẬN VĂN

1. Do Ngoc Hieu, Dang Nguyen Ha My, Vu Thi Thu, Do Ngoc Chung, Nguyen-Tran Thuat, **Selected-area controlled-growth of nickel micropillars on aluminum thin films by electroless plating for applications in microbolometers**, Journal of Science: Advanced Materials and Devices JSAMD_2017_35_R1.