



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

提升感光銀漿在光學微影製程之解析度

**Approaches Toward Improved Resolution of
Photosensitive Silver Paste in Photolithography**

謝佳君

Chia-Chun Hsieh

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 110 年 7 月

July 2021



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master Thesis

提升感光銀漿在光學微影製程之解析度

**Approaches Toward Improved Resolution of
Photosensitive Silver Paste in Photolithography**

研究生：謝佳君

Chia-Chun Hsieh

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 110 年 7 月

July 2021

致謝

知道推甄上了中山化學碩之後，就很認真的在找適合自己的教授，還記得當時找了四五個不同的教授詢問，最後在學長姐和同儕之間的建議下選擇了陳軍互教授的實驗室。

老實說陳軍互教授，給予學生的工作和要求都是很高的，不得不說，相較起其他實驗室來說，是相對不輕鬆的，尤其是在 meeting 的部分，每週報告量真的很多。所以剛上碩一的我，其實不是很能適應實驗室的生態，導致常常想回台北逃避在實驗室的壓力。但是調整了一段時間之後，發現老師為了讓我們可以及時找到實驗的錯誤以及讓我們能如期兩年順利畢業，所以才如此嚴厲。現在回頭想想，好險有陳老師的幫忙和嚴苛的要求，導致現在的我才可以那麼的順利，也謝謝陳老師這兩年的栽培，讓我接觸了產學，提早了解業界的工作模式；讓我發表了屬於自己的專利和文獻；最重要的是讓我了解到，經過磨練，我也是可以很出色的。

如果說到這兩年還有受到哪個老師的幫助，那材光系的邱政維老師也是不可或缺的一位。其實和邱老師認識的時間真的不算長，可是在每次 meeting 時，都覺得老師帶我們如學長帶學弟妹似的，親切感很強烈，但是同時你又能感受到他是很認真在指導你的。雖然邱老師真的專業到炸掉，每次問的問題、看圖片的標準都超高，不得不說，一開始在面對問題時很無助、壓力也很大。但老師總能給予一個很實際的想法要求你去將這些錯誤修改，所以其實我可以馬上進入狀況去改進，而不是不知如何下手、徬徨無助的。謝謝邱老師這一年的幫忙，讓我學到了不少，而這不僅僅是學術上的知識。只想和老師說一聲辛苦了！

再來，謝謝我的最大後盾，也就是我的家人。除了給予我生活上最高的品質之外，也常常在每個打報告的夜晚，來一通慰問的電話，關心我一個人在高雄過得不好；關心我最近實驗壓力大不大。印象深刻的是，南區年會那陣子的壓力真的好大，在某天晚上接到爸媽的電話時，就瞬間的崩潰大哭起來，還記得當時爸爸跟我說，我們也是很心疼你，一個人在外承受壓力，回家時沒有爸媽給你即時發洩的窗

口，姊姊呀，如果真的累了、想家了，我們家的大門永遠為你敞開，歡迎你回來。當下真的覺得，好險我有著很棒的家人，在高雄打拼念碩班的生活，並不是孤單一個人的。

還有，我的實驗室同居夥伴柏壬、文泰、昀佩和湊程。謝謝你們，當了我兩年的好同學兼好戰友，無論是在幫忙我實驗上的困難或是聽我發牢騷的部分。雖然你們一天到晚都吵吵鬧鬧的，但如果沒有你們的出現，我想我的碩士生活一定會過得很無趣、過得很沒有動力，希望畢業後的我們，能順順利利地過著我們所嚮往的生活。再來是實驗室的歲任、婉筠、瑋庭、郁慈、承翰、Joey 和 Yanita。在壓力大的碩二生活能遇見你們真的很幸運，謝謝你們這些小可愛，即便你們每個人手邊工作那麼多，但還不忘平時的相互幫忙，也讓實驗室氣氛鬧轟轟的。

還要謝謝產學合作的勤凱公司，黃經理、洪經理、李賢德課長、黃俊瑋課長、曾立婷工程師，謝謝他們願意花上自己的工作時間，幫我解決很多實驗上的問題，以及提供一個很棒的工作環境讓我進行實驗。在這裡還要再特別謝謝立婷，在公司裡對我和湊程的照顧十分用心，如同姊姊的妳，時不時關心我在求學過程中遇到的瓶頸和教我如何調適壓力，對我來說，這已經是對我研究上最大的幫助了。

最後要謝謝我的好姐妹-媛媛。在我實驗忙得要崩潰時，總會和我說，加油，我撐著你；在我需要抱怨平常的不順利時，你也是第一個願意聽我訴苦的那個。最想說的是，謝謝在台北忙碌的妳，也參與了我兩年的碩士生活，就像家人一樣，當了我最強的後盾。

佳君 謝

2021 年 7 月 於中山大學化學系

摘要

現代的科技電子產品趨勢是將產品越做越微小化，故需在相同大小的基材上塞入更多的被動及主動的電子元件，因此電子構裝的密度高。而傳輸訊息的電子電路，也就必須做成高解析度的形式，以符合現在的產品需求。然而在電子電路的製程方法中，以網版印刷為主軸，這是因為網版印刷具有操作性方便、成本低廉和大面積連續印刷等優點。但在印刷過程中，由於刮刀會施予油墨壓力，導致油墨在網版和基板間滲出，使得最後所呈現的線寬線距解析度較差，而這也成為網版印刷最大的缺點。而黃光製程當中，雖然可以將線寬線距提高到奈米等級，但其操作程序複雜、需大量成本和造成環境的污染等缺點，因此不符合綠色化學及永續經濟。所以在本研究中，僅採用黃光製程的曝光和顯影兩步驟，利用光的直進性，將光罩上的微米等級圖案轉移至感光銀漿上，透過此操作手法，可改善網版印刷解析度較差的缺陷。

此外，除了改善製程，本研究還提出了三種方式以作為提高解析度之方法。且在提出的三種方法中，其中兩種方法是以單體為主軸。

以下為三種提高解析度之方法：

- I. 以單體之反應官能基甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)和丙烯酸甲酯(Methyl acrylate, MA)作為討論。雖然反應位點皆是在 C=C 上，但由於形成的自由基碳級數不同，故影響了反應速率的快慢，使線寬外擴的程度不同。從結果中得出，反應速率較快使線寬外擴較嚴重。
- II. 探究單體的親疏水性經顯影後對解析度影響。單體親水性較高使解析度越差。實驗證實，當單體上的乙氧基(Ethoxy group)數量過多，造成單體過度親水，使細小銀線容易脫離基板，導致解析度下降。
- III. 直接壓低印刷厚度，可抵抗顯影液的沖擊力，使解析度上升。

綜合上述三種方法，可將解析度(線寬/線距)大幅上升至 $5 / 13 \mu\text{m}$ 。

最後，將本研究的高解析度之銀線進行燒結，並進行體積電阻率的測量。發現燒結後 5 μm 線的和市售導電銀漿是相似的，約為 $2 \times 10^{-6} \Omega \times \text{cm}$ 。這代表著透過以上三種方法，可有效提高解析度外，還可應用於在電子電路上。

關鍵字：光學微影、感光銀漿、光固化單體、乙氧基、甲基丙烯酸甲酯、丙烯酸甲酯、解析度

Abstract

Nowadays, the growth of modern technological electronic products requires the miniaturization of electronic components. Thus, high-resolution electronic circuits feature small size. Conventionally, screen printing provides easy operation, low cost, and large-scale production, but results in poor line width and line spacing resolution. Meanwhile, photolithography advantageously gives nanometer-level line width and line spacing resolution, yet complex operating procedures and environmental pollution provide difficulty towards usage. This research involves improving the resolution of screen printing by adopting photolithography steps exposure and development.

Three factors were considered to improve line resolution (1) increasing carbon substituents in C=C enables high radical stability that can slow down the expansion of the silver circuits ; (2) the number of ethoxy groups increases the hydrophilic interaction with the developing agent, resulting in severe undercutting and loss of adhesion and (3) the thickness of the printing template can be reduced to enable full ultraviolet light penetration leading towards complete curing. Combining the above three methods, the resolution can be increased to 5/13 μm .

As such, the high-resolution line from this research, as compared with the commercially available conductive silver paste, yielded comparable volume resistivity (around $2 \times 10^{-6} \Omega\text{cm}$). Thus in addition to effectively improving the resolution, this method can also achieve the performance commercially available silver glue, which is expected to be applied to electronic circuits.

Keyword : *Photolithography, Photosensitive silver paste, Monomer , Ethoxy group, Methyl methacrylate, Methyl acrylate, Resolution*

目錄

致謝	iv
摘要	vi
Abstract	viii
圖目錄	xiii
表目錄	xv
方程式	xvi
第一章、研究動機	1
第二章、背景介紹及文獻回顧	3
2.1 研究背景介紹	3
2.1.1 網版印刷	3
2.1.2 黃光微影製程	4
2.1.3 感光導電漿簡介	6
2.1.4 感光銀漿的組成	8
2.1.5 感光銀漿之底切現象	11
2.1.6 感光導電漿的目前困境	12

2.2 文獻回顧	13
2.2.1 感光銀漿組成物探討	13
2.2.2 光起始劑對聚合程度之影響	17
第三章、實驗方法與鑑定	19
3.1 實驗藥品	19
3.2 實驗方法	21
3.2.1 感光銀漿之製備	21
3.2.2 曝光顯影流程	21
3.2.3 感光銀漿的燒結	22
3.3 實驗儀器	23
3.3.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)	23
3.3.2 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)	23
3.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope)	23
3.3.4 流變儀 (Hybrid rheometer)	23
3.3.5 粗糙儀 (Roughness meter)	24
3.3.6 體積電阻測量 (Bulk resistivity measurement)	24
3.3.7 顯微鏡 (Microscope)	24

3.3.8 黏度機 (Viscometer).....	24
3.3.9 鍍金機 (Gold Coater).....	25
3.3.10 印刷機 (Printing machine).....	25
3.3.11 曝光機 (Exposure machine).....	25
3.3.12 方形高溫爐 (High temperature furnace).....	25
3.3.13 氣相層析串聯質譜儀 (Gas Chromatography-Tandem mass spectrometry).....	25
3.3.14 光罩 (Mask)	26
第四章、實驗結果	27
4.1 提高解析度之方法	27
4.2 單體之反應官能基	28
4.2.1 單體之反應官能基的外擴比例	29
4.2.2 單體之反應官能基的轉換率	31
4.3 單體側鏈基團	35
4.3.1 單體親疏水性之顯微鏡分析	37
4.3.2 單體親疏水性之剖面形態分析	42
4.4 降低印刷厚度	44
4.5 感光銀漿的燒結條件	46
4.6 燒結後的銀線及體積電阻率	48

第五章、實驗討論.....	50
第六章、結論.....	54
參考文獻.....	55

圖目錄

圖 2-1 網版印刷造成線外擴的情形	3
圖 2-2 黃光微影製成流程圖	5
圖 2-3 感光銀漿曝光顯影流程示意圖	7
圖 2-4 感光銀漿之底切現象	11
圖 2-5 底切現象造成銀線無法形成高解析度的示意圖	12
圖 2-6 銀線邊界捲曲現象	12
圖 2-7 經共燒後銀線在陶瓷料袋上的線寬和線距	14
圖 2-8 (A)商業用銀粉，(B)、(C)自行合成之銀粉	15
圖 2-9 自行合成之粒徑大小為 2.2 μM 銀粉，燒結後圖示 (A)俯視(B)側面(C)轉角15	
圖 2-10 不同酸價所呈現之線距解析 (A)EBP-5、(B) EBP-10、(C) EBP-1	16
圖 2-11 不同分子量之黏著劑的線寬比較 (A,B) EBP-10、(C,D) EBP-5、(E,F) EPB-16	
圖 2-12 (A)光聚合的示意圖和(B)滲透深度和固化程度取決於光起始劑濃度	17
圖 2-13 (A)曝光劑量和(B)曝光強度對上顯影過後的線寬均勻度	18
圖 2-14(A)基於單體的 15 WT%和(B) 5 WT%之光起始劑含量之燒結後的 SEM CROSS- SECTION 圖	18
圖 3-1 光罩設計圖/實體照	26
圖 3-2 光罩狗骨頭設計之圖案	26
圖 4-1 甲基丙烯酸甲酯單體和丙烯酸甲酯單體之結構	28

圖 4-2 甲基丙烯酸甲酯單體(上)和丙烯酸甲酯單體(下)之聚合機制	28
圖 4-3 甲基丙烯酸甲酯(MMA)單體和丙烯酸甲酯(MA)單體之外擴比例	29
圖 4-4 感光銀漿之各個有機物的 ATR 圖譜	32
圖 4-5 單體上各個基團與反應位點之距離比較	32
圖 4-6 甲基丙烯酸甲酯單體和丙烯酸甲酯單體不同曝光時間之轉換率 ATR 圖譜	34
圖 4-7 含有乙氧基之單體結構	35
圖 4-8 無雙酚 A 之單體結構	38
圖 4-9 銀粉表面之有機物的氣相層析串聯質譜圖	40
圖 4-10 有無雙酚 A 結構之單體對銀粉在感光漿中的分散性	41
圖 4-11 不同曝光時間下，不同乙氧基數之線寬	43
圖 4-12 降低印刷厚度之曝光顯影圖	45
圖 4-13 (A)、(B)銀線未燒結完全之 SEM 圖；(C)、(D) 銀線燒結完全之 SEM 圖	47
圖 4-14 (A) 銀線未燒結完全；(B) 銀線燒結完全之拉曼圖	47
圖 4-15 利用兩電探針測試之示意圖及線寬在 15 μm 燒結後的連續圖形	48
圖 5-1 印刷厚度(左) $15.3 \pm 2.1 \mu\text{m}$ (右) $8.6 \pm 0.4 \mu\text{m}$	51
圖 5-2 (左)印刷厚度高(右)印刷厚度低之顯影狀況	51
圖 5-3 文獻有機無機比為(A) 42：58；(B) 28：72 和本篇有機無機比 (C) 30：70 之 燒結 SEM 圖	52

表目錄

表 4-1 不同反應官能基之顯微鏡圖	30
表 4-2 ATR 圖譜之訊號	32
表 4-3 反應官能基甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯之轉換率	34
表 4-4 不同乙氧基數目之單體樣品代號	36
表 4-5 不同乙氧基數之單體在不同顯影時間下之顯微鏡圖	37
表 4-6 無雙酚 A 之單體結構	38
表 4-7 無雙酚 A 結構之單體顯影狀況	39
表 4-8 不同乙氧基數之單體的底切率	42
表 4-9 燒結前後之線寬變化、收縮率和體積電阻率	49
表 5-1 解析度之比較	50

方程式

式 2-1 顯影之酸鹼中和機制.....	8
式 2-2 光起始劑之裂解反應.....	9
式 2-3 光起始劑之奪氫反應.....	10
式 4-2 C=C 鍵之轉換率公式.....	33
式 4-3 網版印刷的過墨量公式 ⁶⁴	44

第一章、研究動機

為了要使得電子產品的性能更加多元化，故在同一面積的矽晶圓或基材上裝載更多被動、主動元件，是目前電子產品的趨勢^{1,4}。以電子手錶為例，在以前手錶上只有時間的表示、計時、發亮等基本功能，但是在現代的手錶上，除了原先的功能外，還附有測試心跳、藍牙、錄音通話等多元功能。由此可知，電子產品的多元化是現代 3C 產品的主流。

且自從 2007 年開始，蘋果公司發表出第一支觸控螢幕手機，觸控式的技術就開始迅速地發展至現今的電子產品當中。從手機、電腦、手錶、相機等電子產品中，幾乎都已經離不開觸控式面板的身影。隨著科技的發展，觸控式面板越朝向窄邊框的形式出現⁵，除了對外觀的需求外，在視覺享受的畫質上更是重要。

而為了要符合電子產品的高密度構裝或提升觸控面板的窄邊框形式和畫質，將傳輸訊息的電子電路提高解析度是必須的。而在傳統的網版印刷技術上，由於受限了多項因素，使得解析度無法達成產品需求。故發展了一項新技術，利用曝光顯影的方式，將光罩上的圖案轉印製漿料上，而這類漿料，也就是俗稱的感光導電漿。

感光導電漿主要是由有機物加上無機導電填料所組成的複合型材料。由於屬於負型光阻漿料，故可透過 UV 光照射後進行固化，經顯影後得到圖案。而為了要使圖形有導電傳輸訊息的性能，故添加無機導電填料在負型光阻中。而在無機導電填料的選擇上使用球狀銀粉⁶。

而感光銀漿的製備方式以及操作手法約在 2000 年左右已經在大多數的文獻中提到相似的概念⁷⁻⁹，但在探討如何形成高解析度的線路上，卻沒有針對反應單體進行詳述。反倒討論單體的重點大多著重在其反應官能基數目，及光固化後的材料性質，像是拉伸強度、黏度、光澤等¹⁰。故在本研究中，以單體分子結構作為主軸，以縮小銀線的線寬線距。

選用以甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)和丙烯酸甲酯(Methyl acrylate, MA)兩種不同反應單體進行連鎖反應的探討。這是因為兩單體在形成自

由基的過程中，一個是以三級碳的自由基進行連鎖反應，而另一個是以二級碳的形式進行。透過自由基的穩定度，了解連鎖反應的快慢，證實感光銀漿在使用不同反應官能基時造成銀線外擴的影響。

由於感光銀將中產生底切(Undercut)現象，是因為銀粉擋光造成未固化的下層被顯影液所溶解。而底切造成銀線對基板的附著較差，故越細的銀線，只要顯影不當就會脫落於基板。因此透過親水性的乙氧基(Ethoxy, EO)數目來控制單體的親疏水性，以探討親疏水性的差異對底切現象的影響，進而提升解析度。

透過以上對單體的研究，得知單體和銀線解析度之間的關係。並搭配降低印刷厚度，以直接去除底切問題，使紫外光可完全固化漿料，將其分子結構變為三維網絡結構，不溶於顯影液當中。綜合上述做法，可有效的提高解析度，已達到電子產業追求高解析度的目的。

第二章、背景介紹及文獻回顧

2.1 研究背景介紹

2.1.1 網版印刷

網版印刷¹¹⁻¹³主要是由墨刀、刮刀、網版、油墨所組成，一開始墨刀會先均勻地將油墨塗布在網版上，而再由刮刀將油墨印刷於基板上，即可將網版上的圖案轉印至基板。由於網版印刷的便利性、可大量生產且低成本的製造，所以被廣泛的應用在電子產業、民生用品等領域中⁹。

其中在電子產業的部分，除了常見的印刷電路板和太陽能電池¹⁴之外，還可以用在微透鏡陣列¹⁵、穿戴式電子產品¹⁶⁻¹⁹、金屬電極^{20, 21}等上。但隨著科技的發展快速，產品走向輕、薄、小的趨勢，以目前網版印刷的技術要達到此需求是有困難的，原因為：

- I. 油墨會因為刮刀壓力，導致從網版和基板間滲透出來，導致印刷後之線寬會有外擴的情形發生，如圖 2-1 的紅色對應框所示(α 為外擴區域)²²。
- II. 網版的網布線徑目前最小為 15 μm ，根據網布線徑推算網版印刷極限約為三倍左右。故在目前一般的線寬線距解析度約在 100 μm 左右，而特定技術規格下可達 50 μm ²³。若要低於此數值，是有困難度的。

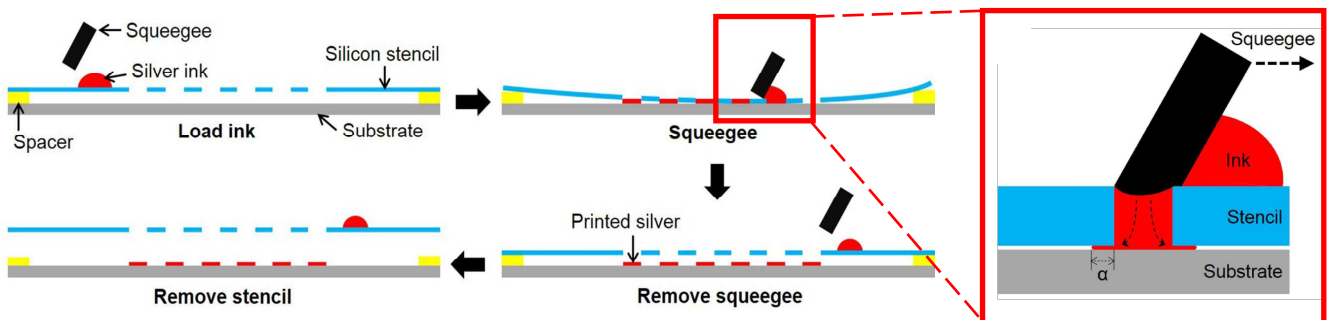


圖 2-1 網版印刷造成線外擴的情形²²

2.1.2 光學微影製程

首先利用塗布方式將光阻劑平鋪在金屬層上，利用光學原理²⁴⁻²⁶，由特定的紫外光照射，將玻璃光罩上的圖案投射至光阻劑上，依據正負光阻的特性不同產生溶解或聚合反應。再經由顯影液將未固化的區域溶解，即可在光阻劑上呈現圖案。透過電漿儀或是高濃度的酸性溶液即可將金屬進行蝕刻，產生和光阻劑相同的圖案。最後利用溶劑將不必要的光阻進行剝離，即完成微影製程，呈現比網版印刷更高的解析度，如圖 2-2。

故透過此技術，可將線寬高解析化。以達到現代電子產品的輕、薄、小的三大趨勢。而這也就代表電子構裝的密度大幅上升，使電子產品運算速度加快，在耗電量上也會更節省。

雖然可達到目前電子產品高解析度的趨勢，但是在這項技術中，仍存在許多的缺點：

- I. 由於操作步驟非常繁瑣且複雜，故需要大量的人力之外，還需使用大量的機器，像是曝光機、對準機、電漿等，相較於網版印刷來說，生產成本較高。
- II. 隨著元件的層數越高，相對曝光的次數也就越多。因此在製作上，層與層之間的對準性就顯得非常的重要，以避免產品的不良率發生。故在生產量上，由於需要花較多的時間在元件的精確性上，使得產量相較於網版印刷來說是較低的。
- III. 在金屬蝕刻和光阻剝離上，需使用濃度較高的酸性溶劑或有機溶劑進行，造成環境污染增加，不符合現代的環保概念。

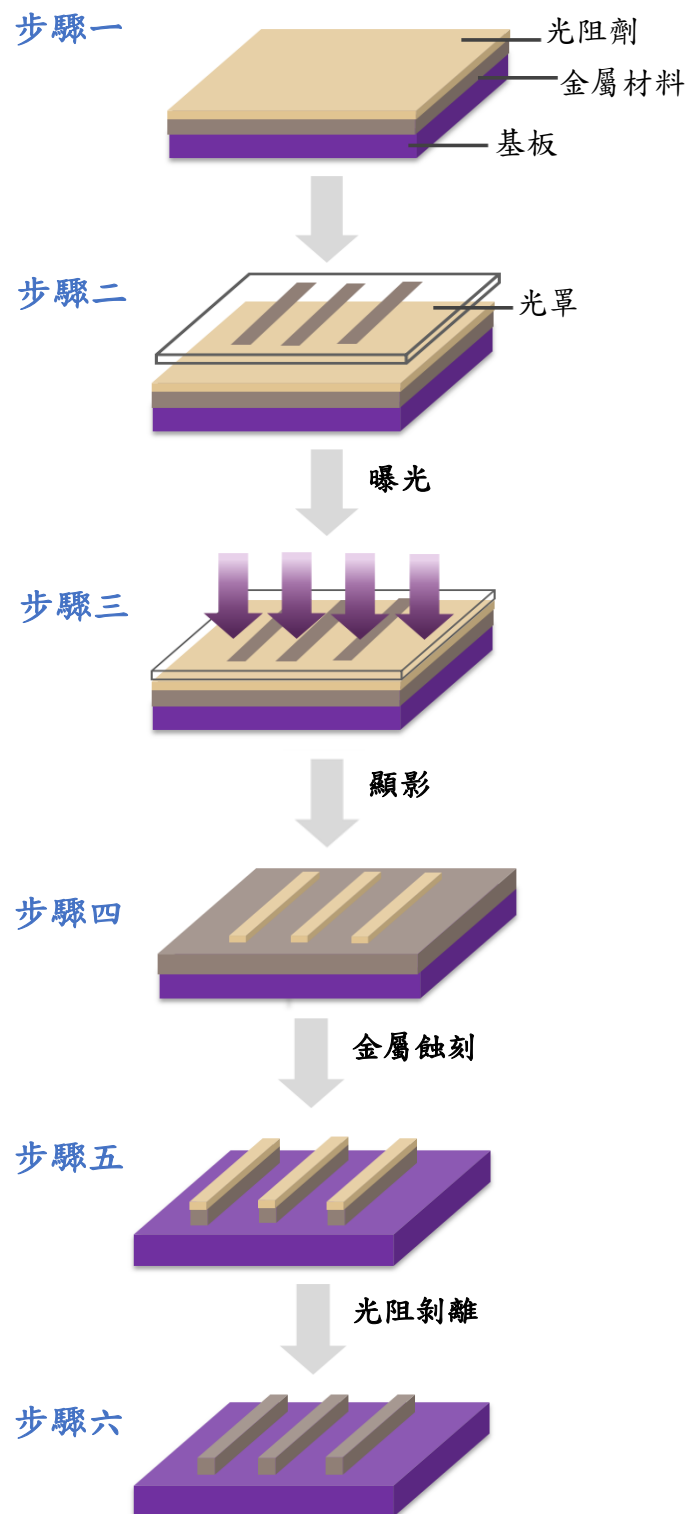


圖 2-2 光學微影製程流程圖

2.1.3 感光導電漿簡介

感光導電漿，也稱作為 UV 固化型導電膠，屬於負型光阻的複合材料。主要組成包括金屬導電材料、感光型樹脂²⁷⁻³⁵、反應單體^{10,36,37}和光起始劑³⁷⁻³⁹，以下內容會詳細介紹。其固化機制為，UV 紫外光照射光敏感的光起始劑，使光起始劑裂解為自由基，進一步地觸發反應單體或是寡聚物上的不飽和 C=C 鍵³⁴，使原先較小分子量的單體和寡聚物交聯成三維網狀結構的高分子聚合物。由於分子結構變得穩固，故在進行顯影時，難溶於顯影液當中，使得金屬線不易被破壞，並良好地附著在基板上。

感光導電漿和傳統的導電漿一樣，由於具有良好的流動性，故在製程的第一步是可通過網版印刷的方式，大面積的印刷在多種基板上。再經由放上玻璃光罩和特定紫外光的照射，使光罩的圖案轉移至感光導電漿上。最後經顯影液進行顯影，即可將感光導電漿呈現出金屬線，製程示意圖如下圖 2-3 所示^{7,8,40-42}。而其中感光導電漿最大的優勢在於，所形成的解析度高。這是因為傳統的導電銀漿會受限於網版印刷的孔隙、壓力及表面張力等影響，使得最後所呈現的金屬線會有嚴重外擴的情形發生，造成解析度差。而感光導電漿的技術是利用光的直進性，將光罩上的圖案轉印至漿料上，再經由顯影技術顯出圖形。雖然感光導電漿內的金屬導電材料會有散射的問題，導致金屬線會發生外擴的現象，但外擴的情形不比傳統的導電漿來的嚴重，故在解析度上有了更好的表現，而這也符合現代電子產業的需求和趨勢。

而依據金屬導電材料的不同又可分為，感光金漿、感光銀漿、感光銅漿等。雖然金的導電性極佳、穩定性高，但是價格較為昂貴，故考慮到成本問題，較少將其大量應用。而金屬導電材料中，銀粉、銅粉價格比金粉低，故除了導電性能佳外，由於價格低廉，因此應用在電子產品中較為廣泛⁴³。

在本研究的在製程中，由於會經過高溫鍛燒，故在高溫下容易氧化的銅粉，較不適合利用於本研究中，因為氧化銅會使導電性能差⁴⁴。故以銀粉作為導電填料。

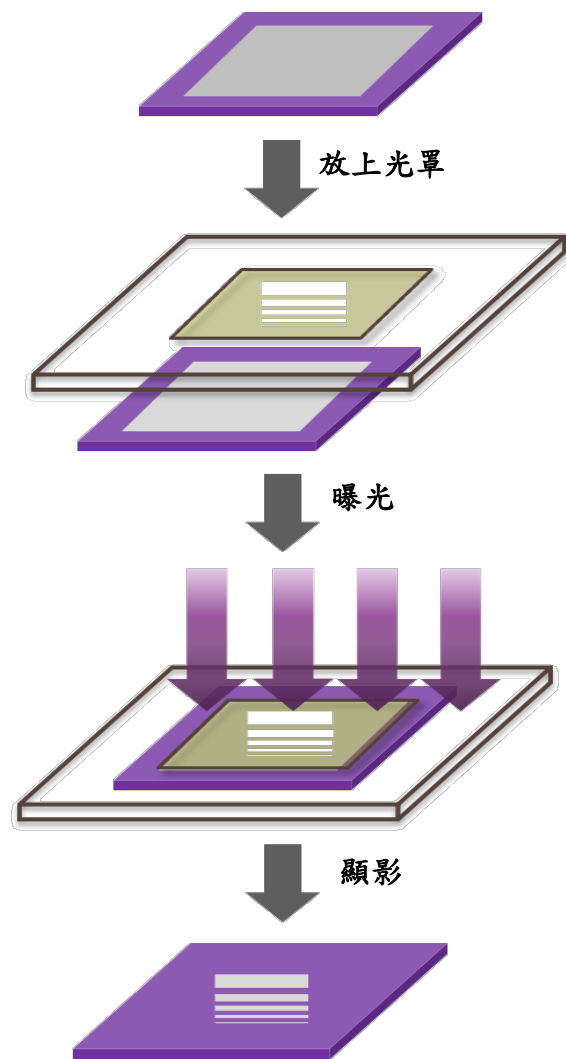


圖 2-3 感光銀漿曝光顯影流程示意圖

而本研究的製程方式最大目的是為了改善網版印刷的缺陷，故在內容探討中是以目前的網版印刷成果進行比較，而不是相比於黃光微影。只是在改善製程的上，採取了黃光微影較簡易的曝光及顯影兩步驟，故在操作程序上加工容易。因此本研究的製程方式和網版印刷一樣，具有操作簡易的優點，但又能同時達到高解析度的目的。

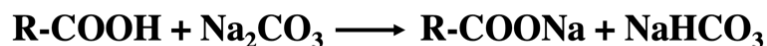
2.1.4 感光銀漿的組成

(1) 銀粉

作為導電來源。而在選擇銀粉上，由於市售銀粉為了要使銀粉可以均勻地分散在溶液中，故會在銀粉表面上塗佈一層有機物^{45,46}。值得注意的是，由於感光銀漿屬於水性油墨系統，因此銀粉表面的有機物必須為親水性的物質，以至於在顯影時不會因為親疏水性的差異而造成顯影成效差。另一點為，銀粉通常選用球狀的，較少使用片狀銀粉⁶。原因為片狀銀粉擋光問題嚴重，使得光無法順利穿透至較深的厚度進行固化，導致在進行顯影時，下層容易有過度顯影的情況發生，而產生底切現象⁴²。故銀線因下層附著力差，無法完整的黏附至基板上，使最後的呈現的解析度也較差⁹。

(2) 黏著劑

以自由基聚合型的丙烯酸酯系樹脂為主。除了具有不飽和的 C=C 鍵進行反應聚合外，還具有-COOH 和-OH 基團⁷。-COOH 基團存在可使未曝光的部分經由鹼性顯影液進行酸鹼中和^{8, 47, 48}，反應式 2-1 如下。酸價高的黏著劑可較容易和顯影液反應，導致在顯影時可輕易地將未曝光的部份剝離下來；而-OH 基團可和基板產生作用力以提高附著性，使得感光銀漿和基板相互黏貼。且根據不同的結構組成，會決定整體漿料的物理性質，像是耐磨性、耐化學、機械強度等。



式 2-1 顯影之酸鹼中和機制

(3) 反應單體

為分子量較小的材料，主要結構以丙烯酸酯為主。透過光起始劑的自由基觸發單體上的不飽和 C=C 鍵以形成自由基進行聚合反應⁴⁹⁻⁵¹，使得漿料變為分子量大

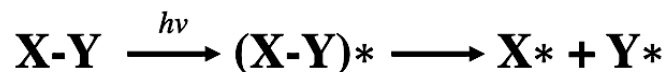
的三維網絡結構，不溶於顯影液當中。反應單體大致分為單官能基和多官能基兩種，在單官能基單體上，由於只有一個反應位點，所以經固化後的漿料較為柔軟，且因為內部應力較弱，導致附著力相對較佳；在多官能基的單體上，可以使反應速率加快、固化後的漿料較具有光澤性，但由於內聚力強，使得附著力差且塗膜較為硬脆。而除了反應官能基的數目不同外，在丙烯酸酯上接上不同的反應官能基，像是烷基(Alkyl)、氫氧基(-OH)等，由於誘導效應的關係⁴⁴，影響自由基的穩定度，故可改變固化速率、交聯密度等。因此在設計漿料時，可藉由添加不同性質的單體已達到產品的需求。

(4) 光起始劑

當吸收特定紫外光時會裂解為自由基或陽離子，進一步地與不飽和 C=C 鍵的單體和寡聚物進行反應，且光起始劑的濃度高低會影響到單體的聚合程度⁵²。而在感光銀漿體系當中，其最大的優點為反應速度快。而自由基型光起始劑的機制主要可以分為裂解反應和奪氫反應。

(A) 裂解反應^{53,54}

分子中的共價鍵經過光裂解後生成激發單重態或激發三重態而產生活性自由基，如式 2-2。而此反應普遍用於不飽和聚酯、丙烯酸酯環氧樹脂或異氰酸酯改性的丙烯酸體系等的聚合反應。



式 2-2 光起始劑之裂解反應

可能裂解的結果為：均裂(X=Y) / 異裂(X≠Y)。

(B) 奪氫反應⁵⁵

通常以芳香酮結構的光起始劑為主。經紫外光引發光起始劑後，從其他材料中提取氫原子以生成自由基，故此反應機制需搭配增感劑³⁹或氫原子提供劑進行。反應是如式 2-3 所示。



式 2-3 光起始劑之奪氫反應

(5) 溶劑

在感光銀漿體系中，除了輔助銀粉均勻地分散在漿料中之外，還可調整感光銀漿的黏度和流動性。而在選擇上，大多會以揮發性高的溶劑為主，避免在固化後影響樹脂的特性。

(6) 添加劑

為了使漿料可以有保存性、印刷的良好等行為，故會在感光銀漿當中添加，抗氧化劑、表面修飾劑⁵⁶，以提高漿料的穩定性和操作性。除此之外，也會為了使銀粉不易團聚、分散均勻再漿料中，添加分散劑等助劑，以達到在進行燒結時導電線路是連續不斷的。值得注意的是，雖然添加助劑可達成較好的產品品質，但會造成導電性能上的差異，所以在進行添加時，通常所佔的比例為感光銀漿之 1 wt.%。

2.1.5 感光銀漿之底切現象

其實不僅只有發生在感光銀漿上，只要是使屬於感光導電漿，皆會發生底切 (Undercut) 現象。這是因為在漿料中添加大量的金屬導電填料，使得紫外光無法完全穿透至底部進行聚合。且因為下層未聚合的部分為親水性的材料，故容易被顯影液溶解，如下圖 2-4 的所示。導致顯影後有上下分層的現象，而這就是所謂的底切⁴²。由於底切現象的發生，會使得下部的支撐面積減少。若又加上原先所設計的線寬較細，經由顯影後，容易因為顯影不當，導致下層過度顯影，無法給予支撐力。使得銀線無法附著良好在基板上，脫離於基板，造成解析度相對較低，如圖 2-5 所示。

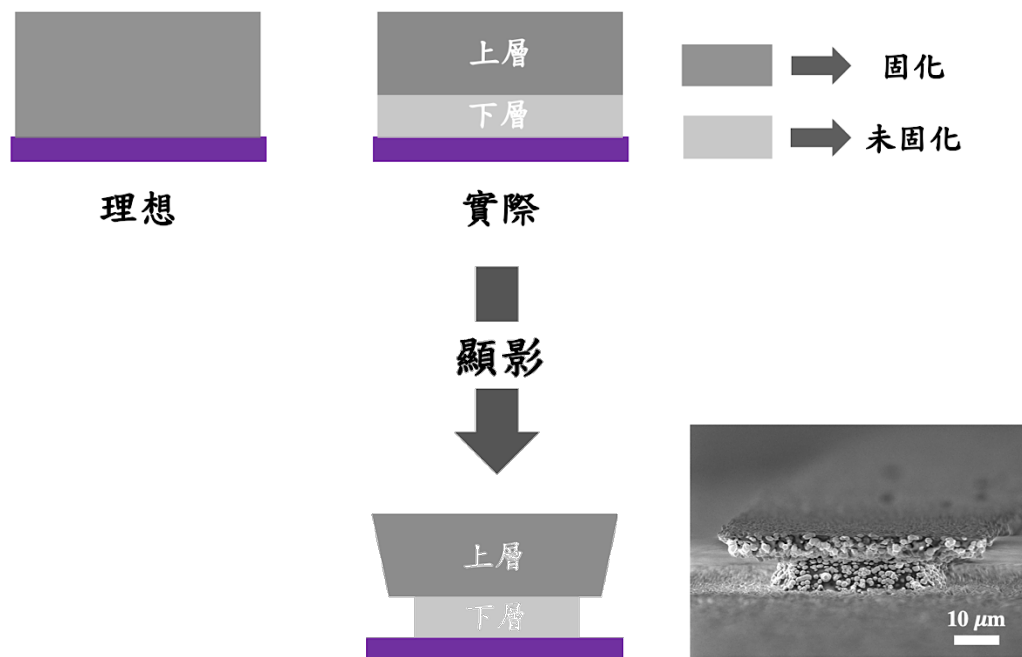


圖 2-4 感光銀漿之底切現象

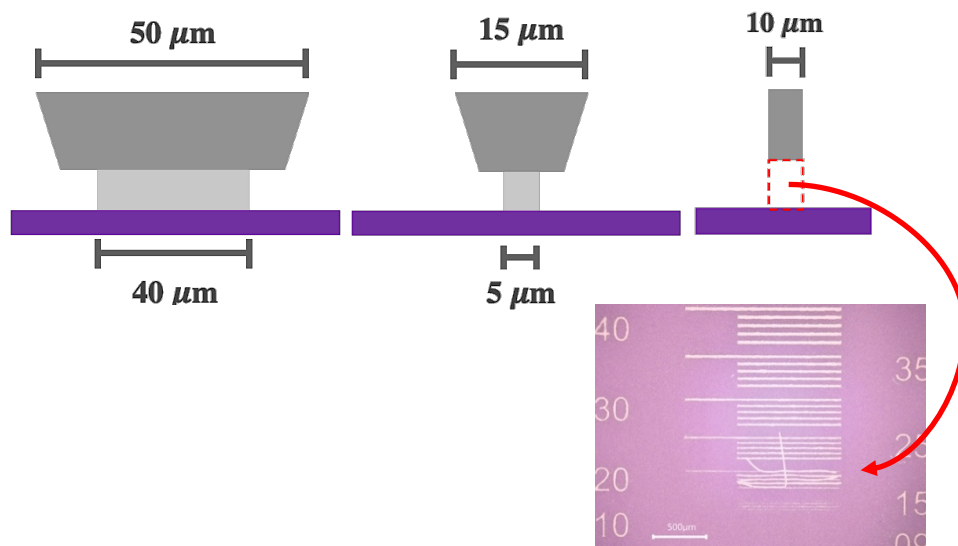


圖 2-5 底切現象造成銀線無法形成高解析度的示意圖

2.1.6 感光導電漿的目前困境

然而感光導電漿，雖然可將解析度提高，但在目前的技術當中，改善的部分仍是有限的，原因為：

- I. 感光導電漿有約 70 wt. % 的無機導電填料，故在進行曝光時，由於導電填料會擋光，導致光源無法穿透至底部進行完全固化。使得在顯影時，下層容易出現過度顯影的情況，導致出現底切現象^{42,57}。
- II. 由於底部無法完全固化，導致在進行燒結時，在邊界的部分會有捲曲現象⁸，如圖 2-6。而這除了會使電路和基板的黏合性降低外，在傳輸訊息時也會有所誤差。

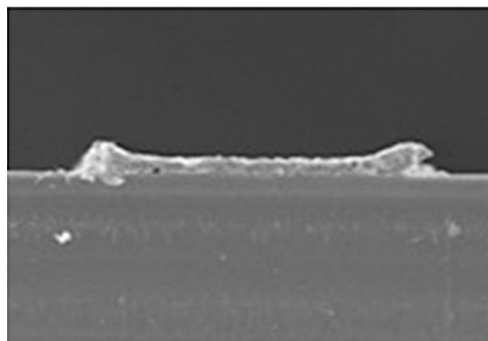


圖 2-6 銀線邊界捲曲現象⁸

2.2 文獻回顧

2.2.1 感光銀漿組成物探討

在 Dong-Kook Kim 的團隊下，研究感光銀漿的組成物對解析度的影響⁷。首先在黏著劑上，在丙烯酸酯上接不同的官能基，像是苯環和-COOH 基團，以探討不同官能基的玻璃轉換溫度和酸價造成細線成形的影響。文中表示，玻璃轉換溫度較高的樹脂在烘烤後會使漿料變得乾燥硬化，而酸價過低會造成酸鹼中和效果差，使得圖案顯影對比性差。利用銀粉的添加量討論顯影過後的解析度，結果顯示出，添加的銀粉量越多造成圖案呈現的越差。這是因為相對反應單體和光起始劑的含量下降，造成聚合度降低，使漿料所形成的結構不夠穩固，導致在顯影時容易被顯影液破壞。且在單體上接上不同數量的反應基團以用來探討解析度。比如兩個反應官能基相較於三個反應官能基來說，在相同的曝光時間下，三個反應官能基的交聯程度來的比兩個反應官能基還要好。但將兩個反應官能基持續加長曝光時間，也可以達到和三個反應官能基相同的表現。得知，反應基團的數目不同，導致聚合度的不同，故需調控曝光劑量以達到聚合後的效果；最後，探討光起始劑的添加量對感光銀漿形成細線的影響。由於光起始劑是用來引發單體形成自由基的驅動力，故光起始劑的添加量過少過多，會影響自由基引發的不足或是過飽和，進而影響顯影完後圖案所呈現的樣子。此篇最後呈現線寬線距比為 14/19 μm ，如圖 2-6。

基於這篇文獻，可了解在感光銀漿體系中，每個組成物所扮演的角色，由於材料環環相扣的緣故，所以在製備漿料之前，需了解材料本身的物理性質。像是黏著劑上帶有的官能基團、光起始劑在哪個特定波長下可進行裂解，並且還要搭配多少曝光劑量才能使反應完全等。透過個別探討所使用的材料，即可避免感光銀漿在進行曝光及顯影時造成最後的效果不好。

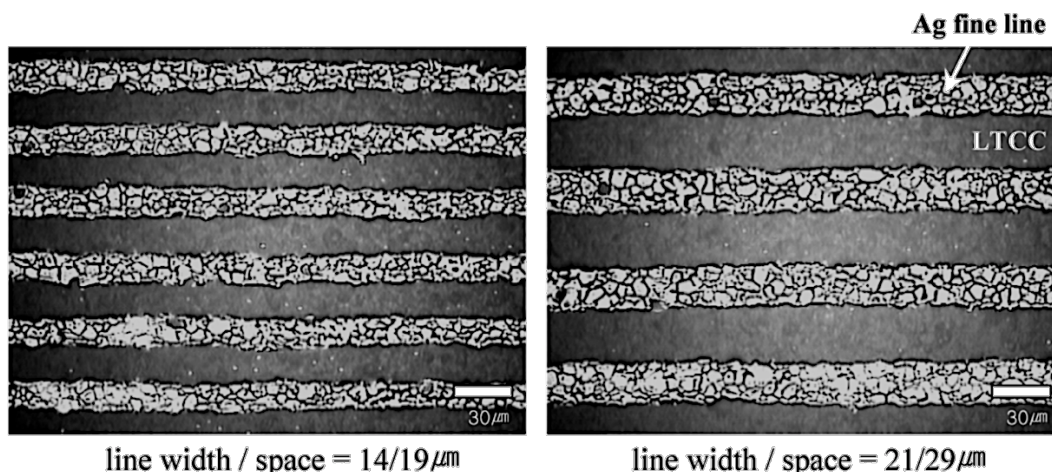


圖 2-7 經共燒後銀線在陶瓷料袋上的線寬和線距⁷

而在 Małgorzata Jakubowska 的團隊下則是主要以銀粉的顆粒大小對顯影後的銀線進行探討⁹。所使用的銀粉為，粒徑為 2.4 μm 的市售銀粉和自行合成之銀粉，粒徑大小分別為 0.4、2.2 μm，如下圖 2-8。由於市售銀粉所形成的感光銀漿濕潤性和流動性差，導致印刷後表面乾燥且粗糙，而影響和光罩的接觸，使得曝光不良；而在自行合成的 0.4 μm 銀粉中，因為顆粒小的緣故，使得曝光後銀粉散射的狀況明顯，因此銀線產生外擴。除此之外，由於是奈米銀的關係，所以銀粉在漿料中團聚現象明顯，須依靠更多溶劑或添加劑進行分散，而這使得漿料中的有機物和無機物組成大幅改變，影響銀線的導電性；最後在自行合成的 2.2 μm 銀粉上，可見曝光顯影後，銀線在轉彎處沒有殘銀之外，在進行燒結後，表面相較於其他銀粉是光滑的，如圖 2-9 所示。

且從文獻的 SEM cross-section 中，圖 2-9 (b)，可見其完全沒有底切的現象，而在變因中只改變銀粉的粒徑大小。這說明了可透過銀粉的粒徑大小解決光的穿透度，使感光銀漿能聚合完全，以去除底切現象。相較文獻去除底切現象，本研究是採用直接降低印刷的方式進行，以達到相同目的。未採用文獻的方法以去除底切的原因為，因為銀粉本身的成本較高，這樣的實驗設計會使得最終的結果無法應用於業界上。故在本研究中，為了符合經濟成本，透過降低印刷厚度，以去除底切現象。

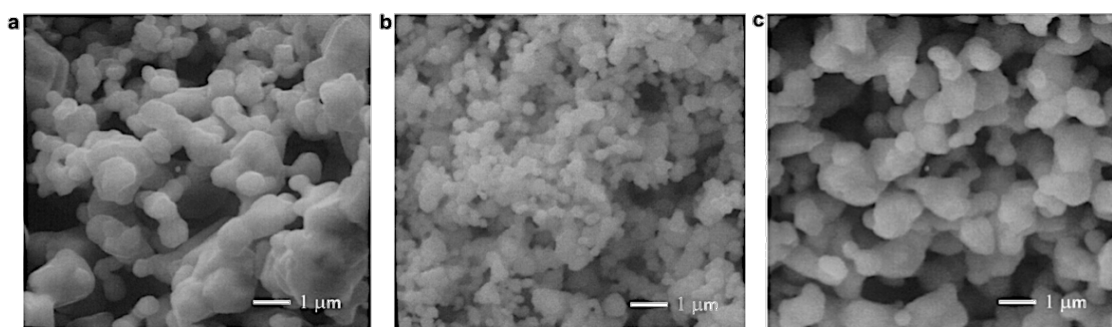


圖 2-8 (a)商業用銀粉，(b)、(c)自行合成之銀粉⁹

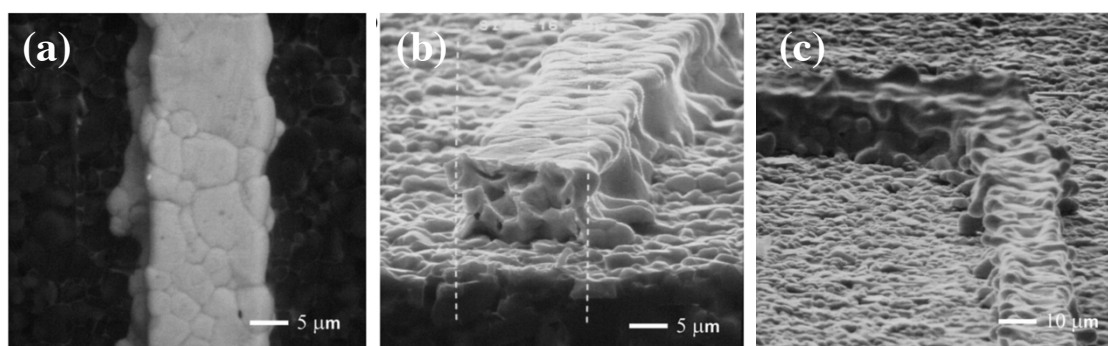


圖 2-9 自行合成之粒徑大小為 2.2 μm 銀粉，燒結後圖示 (a)俯視(b)側面(c)轉角⁹

透過黏著劑的分子量和酸價，Lee Soon Park 的團隊對線寬和線距分別進行討論⁴⁷，如下表 2-2。發現酸價的高低對線距的分辨率較有影響，當酸價越高，可使未曝光的線距和鹼性顯影液的酸鹼中和效果較好，使得溶解度上升。故高解析度的線距因此產生，約在 20 μm 左右，如下圖 2-10。而另一項提出的概念為，分子量的大小對線寬的影響，在實驗中結果得知，雖然經由曝光進行固化，但由於分子量較小，導致在顯影時聚合物和顯影液產生溶脹(Swelling)的現象，削弱與基板間的附著力，造成銀線容易剝離，解析度下降；相反的，由於分子量大的關係，代表其分子結構較強，故溶脹現象不像分子量小的聚合物嚴重，故可抗顯影液的沖擊力，使得銀線附著良好在基板上，故線寬解析度可達 10 μm 左右，如圖 2-11 所示。

經由文獻的概念得知，溶脹和聚合物的分子量大小有關。而換個角度思考，因為感光銀漿的固化程度高，代表分子結構變為緻密的三維網絡結構，由於其結構穩

固的關係，故難溶於顯影液當中，使銀線不被顯影液破壞，導致解析度的提高。故在本研究當中的第三個提高解析度的方法中也獲得了證實。

表 2-1 不同單體進料比合成的聚合物粘合劑的特性⁴⁷

Group		iBMA : HEMA : MAA feed ratio (mol)	Initiator (mol)	CTA (mol)	M_w (g/mol)	Acid value (mg of KOH/g of polymer)
A	EBP-1	1.48 : 0.23 : 0.67	0.3	0.2	17,290	79.08
	EBP-2	1.43 : 0.23 : 0.77	0.3	0.2	16,330	84.52
	EBP-3	1.39 : 0.23 : 0.84	0.3	0.2	14,540	90.49
	EBP-4	1.35 : 0.23 : 0.91	0.3	0.2	13,550	97.68
	EBP-5	1.31 : 0.23 : 0.98	0.3	0.2	12,680	106.55
B	EBP-6	1.48 : 0.23 : 0.67	0.2	0.2	26,830	79.44
	EBP-7	1.43 : 0.23 : 0.77	0.2	0.2	25,100	83.77
	EBP-8	1.39 : 0.23 : 0.84	0.2	0.2	24,600	88.98
	EBP-9	1.35 : 0.23 : 0.91	0.2	0.2	23,320	94.98
	EBP-10	1.31 : 0.23 : 0.98	0.2	0.2	22,820	104.92

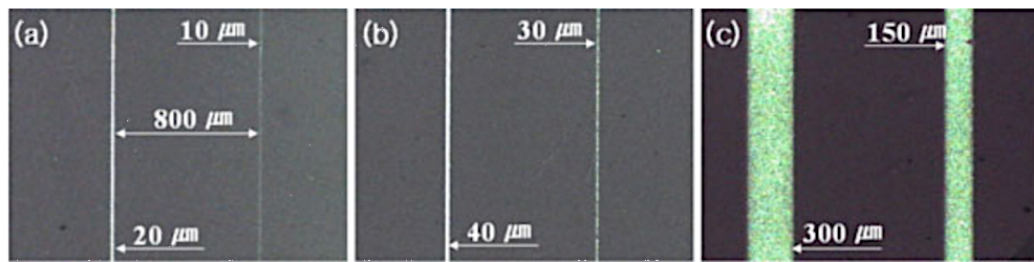


圖 2-10 不同酸價所呈現之線距解析 (a)EBP-5、(b) EBP-10、(c) EBP-1⁴⁷

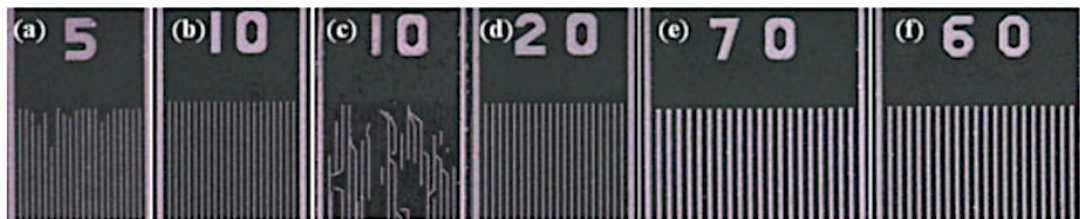


圖 2-11 不同分子量之黏著劑的線寬比較 (a,b) EBP-10、(c,d) EBP-5、(e,f) EBP-1⁴⁷

2.2.2 光起始劑對聚合程度之影響

無論是在進行固化光阻劑或是感光導電漿等光聚合體系，光起始劑皆扮演著提供自由基促使固化型樹脂和單體聚合的角色。而為了要使光起始劑在系統內達成高深度的固化效果，因此有許多研究除了調控含量之外，透過曝光時間、強度、溫度的不同進行調整，以達成此目的。

Wolfgang Kern⁵² 等人利用具有光漂白性質的二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦 TPO-L 光起始劑，在不同的添加量下對單體聚合的影響。在結果中，較高濃度下，相對引發的自由基數目也高，同時使單體的吸收也增加，交聯較快，導致自由基無法順利滲透至底部進行深度固化。這是因為自由基可能被長鏈的分子包圍住，因此要往底部聚合是有困難的；相反地，在較低的濃度下，由於自由基含量過少，因此反應單體固化程度不完全，如下圖 2-12 所示。故光起始劑的添加量不是添加越多代表聚合程度高，而是需搭配單體的反應官能基和濃度進行。再透過光起始劑的光學特性和曝光的強度，即可使被引發的自由基進行高深度的固化效果。

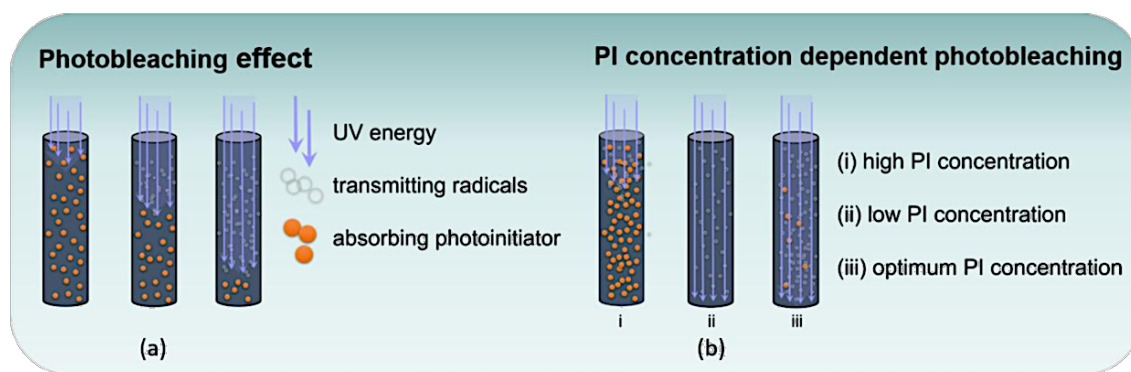


圖 2-12 (a)光聚合的示意圖和(b)滲透深度和固化程度取決於光起始劑濃度⁵²

Lee Soon Park 和他的團隊利用三種不同的光起始劑進行感光銀漿的探討，分別為二苯基(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷、苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷和二苯基甲酮⁵⁷。結果顯示基於單體的 15 wt%之光起始劑含量並控制光劑量在 200~350 mJ/cm² 和光強度在 15~20 mW/cm²，能顯影出均勻的線寬，其中以二苯基甲酮作為光起始劑的效果最佳。且基於單體的 15 wt%之光起始劑含量比基於單體的 5 wt%之光起始劑含量期線寬的均一度更好，標準誤差分別為 0.44 和 0.62，如下圖 2-13。說明了單體的 15 wt%之光起始劑含量可以使銀線固化完全，難溶於顯影液當中。並且作者將兩樣品進行高溫燒結，利用 SEM cross-section 的方式觀察燒結後的側面型態，為圖 2-14。由於基於單體對 5 wt%之光起始劑量造成低的光聚合度，使得經燒結後邊界產生捲曲的現象，而會導致再傳輸出訊息上產生錯誤；在基於單體的 15 wt%之光起始劑含量中，因為聚合程度高，可和漿料中的玻璃粉黏著較好，以至於在燒結時，防止了線的收縮。

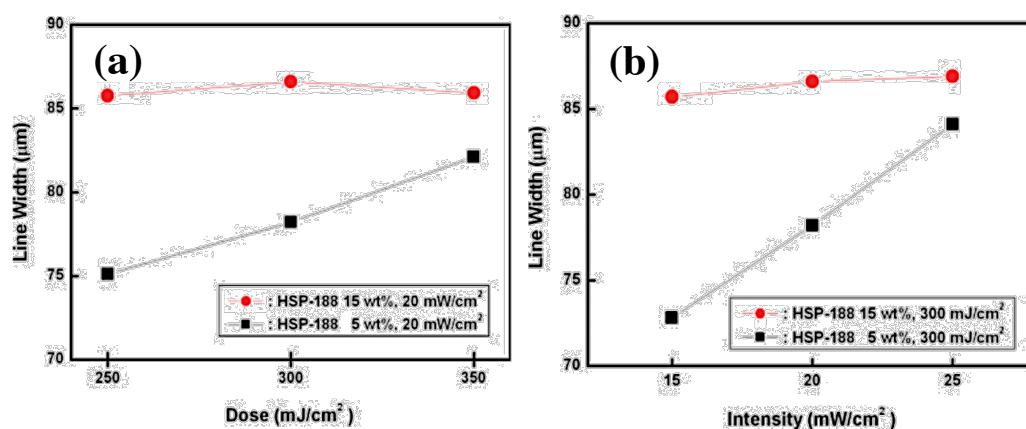


圖 2-13 (a)曝光劑量和(b)曝光強度對上顯影過後的線寬均勻度⁵⁷

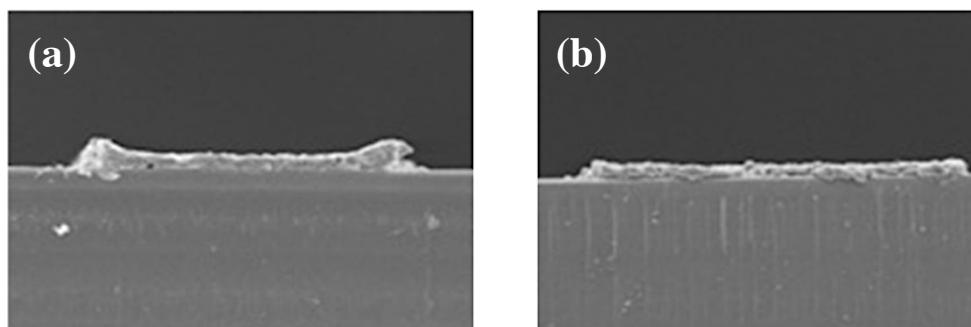


圖 2-14(A)基於單體的 15 wt%和(B) 5 wt%之光起始劑含量之燒結後的 SEM cross-section 圖

第三章、實驗方法與鑑定

3.1 實驗藥品

- (1) Silver powder, Ag, 球狀銀粉, Ample Electronic Technology Company
- (2) Methyl acrylate copolymer, 丙烯酸甲酯共聚物, Ample Electronic Technology Company
- (3) Ethoxylated (10) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{43}H_{64}O_{14}$, 十乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯, 國精化工
- (4) Ethoxylated (4) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{31}H_{40}O_8$, 四乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯, 國精化工
- (5) Ethoxylated (4) Bisphenol A Diacrylate, $C_{29}H_{36}O_8$, 四乙氧化雙酚 A 二丙烯酸酯, 國精化工
- (6) Diethylene glycol meth diacrylate, $C_{12}H_{18}O_5$, 二乙二醇甲基二丙烯酸酯, 國精化工
- (7) Triethylene glycol meth diacrylate, $C_{14}H_{22}O_6$, 三乙二醇甲基二丙烯酸酯, 國精化工
- (8) 2-Acetoxy-1-methoxypropane, $C_6H_{12}O_3$, 丙二醇甲醚醋酸酯, Ample Electronic Technology Company
- (9) Ethoxylated (2) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{27}H_{32}O_6$, 二乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯, 日勝化工
- (10) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{23}H_{24}O_4$, 雙酚 A 二甲基丙烯酸酯, Sigma-Aldrich
- (11) Diethylene glycol monohexyl ether, $C_{10}H_{22}O_3$, 二乙二醇單己醚, Ample Electronic Technology Company
- (12) Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide, $C_{26}H_{27}O_3P$, 苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷, Ample Electronic Technology Company

(13) 4,4'-Bis(diethylamino)-benzophenone , $C_{21}H_{28}N_2O$, 4,4'-二(N,N-二甲胺基)二苯甲酮 , Ample Electronic Technology Company

(14) Fluorine-based leveling agent , 氟系流平劑 , Ample Electronic Technology Company

(15) Polyether dispersant , 聚醚分散劑 , Ample Electronic Technology Company

(16) Sodium carbonate , Na_2CO_3 , 碳酸鈉 , 第一化工

3.2 實驗方法

3.2.1 感光銀漿之製備

在黃光室下，將丙烯酸甲酯共聚物、單體(十乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯/四乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯/四乙氧化雙酚 A 二丙烯酸酯/二乙二醇甲基二丙烯酸酯/三乙二醇甲基二丙烯酸酯/二乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯/雙酚 A 二甲基丙烯酸酯)、溶劑(丙二醇甲醚醋酸酯、二乙二醇單己醚)、增感劑 (4,4'-二(N,N-二甲胺基)二苯甲酮)、光起始劑(苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化膦)、聚醚分散劑、氟系流平劑和球狀銀粉，均勻混合。再利用三滾筒混鍊機進行攪拌，由於滾筒和滾筒之間可調控間距，故透過在不同的滾筒間隙下混合 6 次，即可得到感光銀漿。本研究製成的感光銀漿中，金屬填料和有機物的重量比約為 70：30。由於其配方已有申請專利，故未呈現詳細的添加量。

3.2.2 曝光顯影流程

取適當的感光銀漿，平鋪在網版印刷的 6×6 cm 的網版上，將刮刀、墨刀和網版間距調成適當的參數，即可將感光銀漿均勻地塗佈在基板上，進行烘烤。烘烤參數：70°C，15 min，這是為了讓印刷完的漿料表面乾燥，以利於放上玻璃光罩進行後續曝光之步驟。表面烘烤後，冷卻置室溫，即放上光罩進行曝光，曝光機波長為 405 nm，而後即可用 0.1 wt.% Na₂CO₃ 鹼液顯影。結束顯影後，將基板上的水分烘乾，即可將光罩上設計的圖案轉印製基板上。為了探討感光銀漿的外擴程度，進行不同的照射時間，分別為 4、6、8、10、30、60 和 300 s 作為討論。

3.2.3 感光銀漿的燒結

為了證實本研究所製備的感光銀漿在高解析度的線寬線距下具有導電性，以應用在電子電路上，故將感光銀漿利用方形高溫燒結爐進行燒結。燒結條件為：室溫上升至 380°C，1 hr，在 380°C 下維持 1 hr，再將 380°C 上升至 600°C，2 hr，維持 600°C，2 hr，最後將 600°C 上升至 850°C，2 hr，且 850°C 維持 2 hr，即可將有機物去除，得到導電線路。

3.3 實驗儀器

3.3.1 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 (Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection)

儀器廠牌：Thermoscientific，型號為 ID7。解析度：4，掃速：15 秒/張，量測參數：掃描範圍由 550 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} ，每個樣品會掃描 3 次。

3.3.2 拉曼光譜儀 (Raman spectrometer)

儀器廠牌：WITec，型號：Alpha300R。量測參數：雷射光波長：532 nm，光柵：600 g/mm，鏡頭倍率：50 倍。量測時以 10 秒掃描累積一張光譜，每個樣品是由 5~10 張光譜累計而成。

3.3.3 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope)

儀器廠牌：FEI，型號：Inspect F50 d。量測參數：加速電壓為 10 kV，放大倍率為 100 至 5000 倍。為了得知感光銀漿的底切現象，所以在製備樣品時需將基板以垂直的方式黏附在 SEM 載台上，並且將垂直型載台傾斜 5° ，才能看出感光銀漿在曝光顯影過後所呈現的剖面現象。

3.3.4 流變儀 (Hybrid rheometer)

儀器廠牌：TA Instruments，型號：Discovery HR-2。量測參數：溫度： 25°C ，頻率：1.0 Hz，20 mm parallel plate geometry。

3.3.5 粗糙儀 (Roughness meter)

儀器廠牌：ACCRETECH，型號：SURFCOM 1400D。量測參數：測量長度：10 mm、測量速度：0.6 mm/s、測量倍率：5 K。主要是用來得知，網版的厚度、網目數目高低和網版間距對印刷後的厚度變化為何。

3.3.6 體積電阻測量 (Bulk resistivity measurement)

儀器廠牌：KEITHLEY，型號：2400 sourcemeter。首先利用電源供應器，給予穩定電流和電壓，進行電阻值的計算。將探針載台固定好測量位置後，即可將探頭為 50 μm 的探針插入於載台上進行電阻測量，其探針載台和探針之廠牌皆為貝斯科技。由於本研究所形成的線寬為微米等級，故在測量時會使用數位攝影機輔助測量，以用來對準圖形。最後將所得到的電阻值帶入下列公式中⁴³：

$$\rho = \frac{R \times w \times t}{L}$$

ρ ：體積電阻率($\Omega \cdot \text{cm}$) R ：電阻(Ω) w ：線寬(cm) t ：線厚(cm) L ：線長(cm)

即可得到體積電阻。

3.3.7 顯微鏡 (Microscope)

儀器廠牌：VHX，型號：VHX-9000。量測參數：光源投射類型：混合(環形加垂直)

3.3.8 黏度機 (Viscometer)

儀器廠牌：Brookfield。量測參數：依序 10 rpm、1 rpm、10 rpm、100 rpm，各 2 min，只有在 100 rpm 時為 30 s。

3.3.9 鍍金機 (Gold Coater)

儀器廠牌：SPI，型號：sputter/carbon coating system。由於感光銀漿內含有不導電的有機物，故在進行 SEM 拍攝前，會鍍上 60 s 的金薄層，以便於方便觀察影像。

3.3.10 印刷機 (Printing machine)

儀器廠牌：Microtec，型號：MT-320TV。量測參數：刮刀壓力：165 psi，墨刀壓力：165 psi，根據使用的基板厚度不同，而調整網版間距。

3.3.11 曝光機 (Exposure machine)

儀器廠牌：Microtec，型號：MT-320TV。量測參數：405 nm 紫外光。依據實驗內容的需要，所以進行 4、6、8、10、30、60 和 300 s 的照射。

3.3.12 方形高溫爐 (High temperature furnace)

儀器廠牌：Thermo Scientific，型號：Thermolyne。量測參數：室溫上升至 380°C，1 hr，在 380°C 下維持 1 hr，再將 380°C 上升至 600°C，2 hr，維持 600°C，2 hr，最後將 600°C 上升至 850°C，2 hr，且 850°C 維持 2 hr，即可將有機物去除，得到導電線路。

3.3.13 氣相層析串聯質譜儀 (Gas Chromatography-Tandem mass spectrometry)

儀器廠牌：Shimadzu，型號：GCMS-8040。儀器組成包含：進樣系統、自動注射器和氣相層析串聯質譜儀。而質量分析器為三重四極柱。且層析管柱之產品規格為：30 m × 0.25 mm × 0.25 μm 。

3.3.14 光罩 (Mask)

由國立中興研發處貴重儀器中心雷射直寫製作，並用 KLayout 程式設計光罩圖案，光罩大小為 5 吋的玻璃片。圖 3-1 為光罩圖案設計，除了設計 90 度轉角和線條之外，較特別的是，設計了狗骨頭的圖案以便於利用兩點探針進行體電阻率的測量，如下圖 3-2 的放大圖所示。

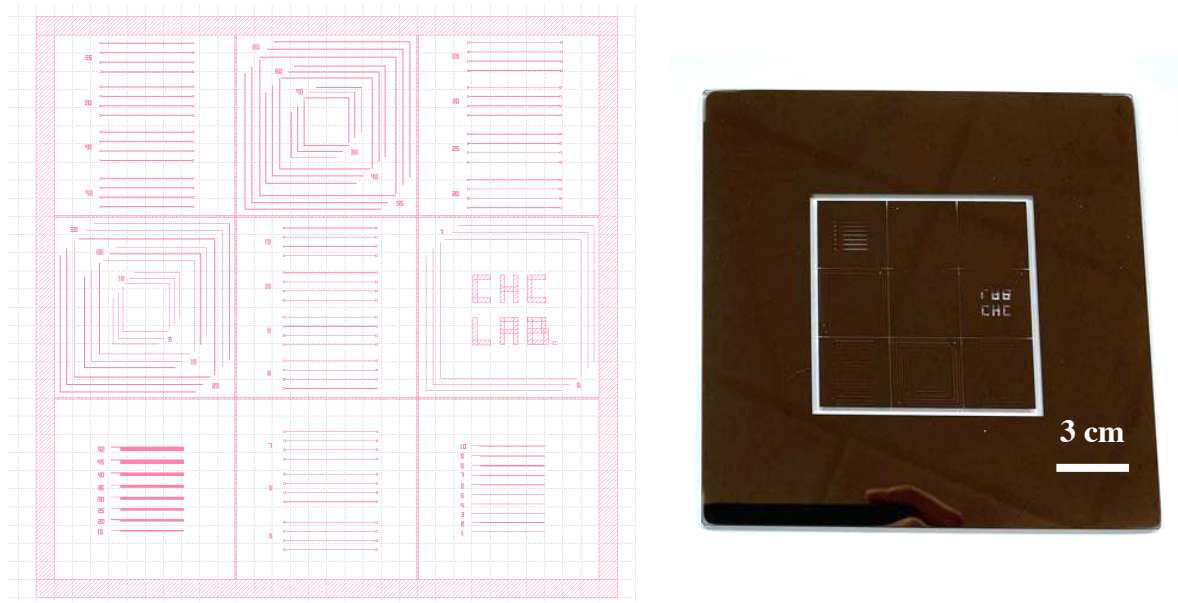


圖 3-1 光罩設計圖/實體照

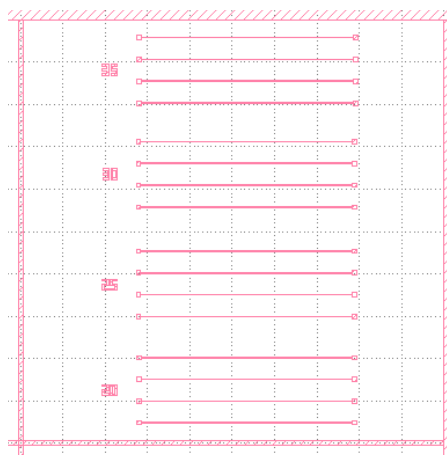


圖 3-2 光罩狗骨頭設計之圖案

第四章、實驗結果

4.1 提高解析度之方法

在進入到探討之前，由於本篇目標是為了達到高解析度之線寬線距，故提出了三種方式以提高解析度。

- I. 由於單體上的 $C=C$ 經光起始劑引發為自由基進行光聚合反應。故自由基的穩定性影響到反應的快慢。所以在此方法中，選用不同級數的碳作為反應官能基以進行討論。
- II. 在先前的介紹中提到，由於銀粉擋光嚴重，導致只有在上層固化，而未固化的下層容易被顯影液溶解，造成底切的發生。而底切會導致下層支撐面積變小，故銀線寬度越窄，容易因為顯影不當而造成下層完全被溶解，使銀線脫落於基板。故在此選用親疏水性不同的單體進行顯影之研究，了解親疏水性的差異和底切形成的關係。
- III. 以直接降低印刷厚度，使得感光銀漿能完全固化，解決下層未固化所帶來的底切現象。由於固化後分子結構變為緻密的網絡結構，除了較不溶於顯影液當中，還可以抵抗顯影液的沖擊力，使銀線不容易從基板上剝落下來。

4.2 單體之反應官能基

單體上的 C=C 經光起始劑引發為自由基進行光聚合反應。故自由基的穩定性影響到反應的快慢。所以在第一個方法中，選用不同級數的碳作為反應官能基以探討曝光時線寬發生的外擴程度。分別以甲基丙烯酸甲酯(Methyl methacrylate, MMA)和丙烯酸甲酯(Methyl acrylate, MA)作為討論代表，如下圖 4-1 所示。

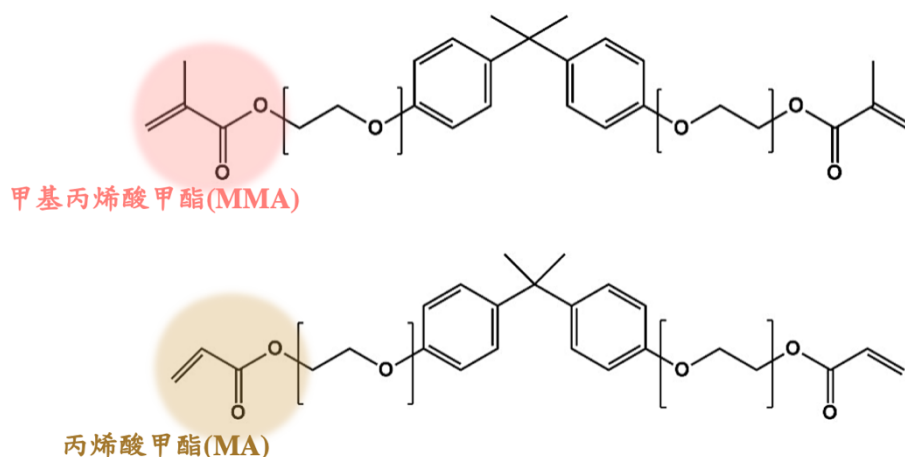


圖 4-1 甲基丙烯酸甲酯單體和丙烯酸甲酯單體之結構

而甲基丙烯酸甲酯在進行自由基聚合反應時，其機制是以三級碳的方式進行；在丙烯酸甲酯中，由於接上的基團為氫(-H)，故其反應機制為二級碳的形式進行，如下圖 4-2。

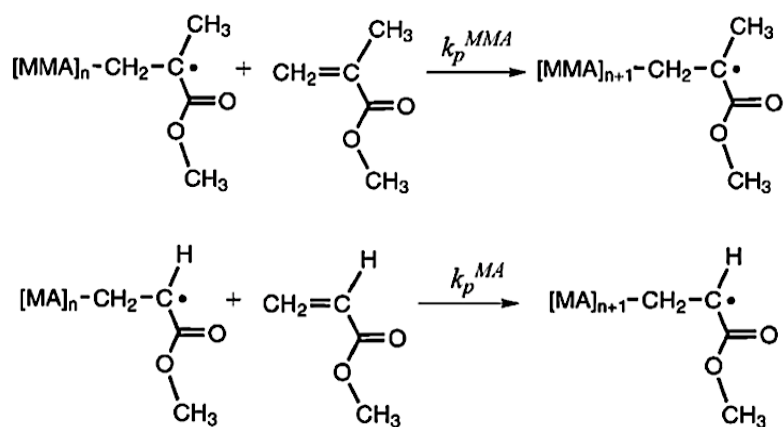


圖 4-2 甲基丙烯酸甲酯單體(上)和丙烯酸甲酯單體(下)之聚合機制

4.2.1 單體之反應官能基的外擴比例

透過在相同曝光時間下探討線寬發生外擴的程度，在下圖 4-3 中得知，當反應官能基為甲基丙烯酸甲酯時，外擴程度相對於丙烯酸甲酯來說，明顯小了許多，且經由圖譜上的斜率初步得知，丙烯酸甲酯反應速率遠大於甲基丙烯酸甲酯。由此可知，在相同的反應時間下，丙烯酸甲酯的自由基擴散速度較快。加上自由基的擴散方向為四面八方進行，故容易和銀線邊界的單體產生聚合，使得銀線向外聚合發生外擴。而下表 4-1 為曝光顯影過後的線寬線距的量測，利用粗體紅字標示出來的部分為，相較於先前文獻的結果，解析度是有提高的。

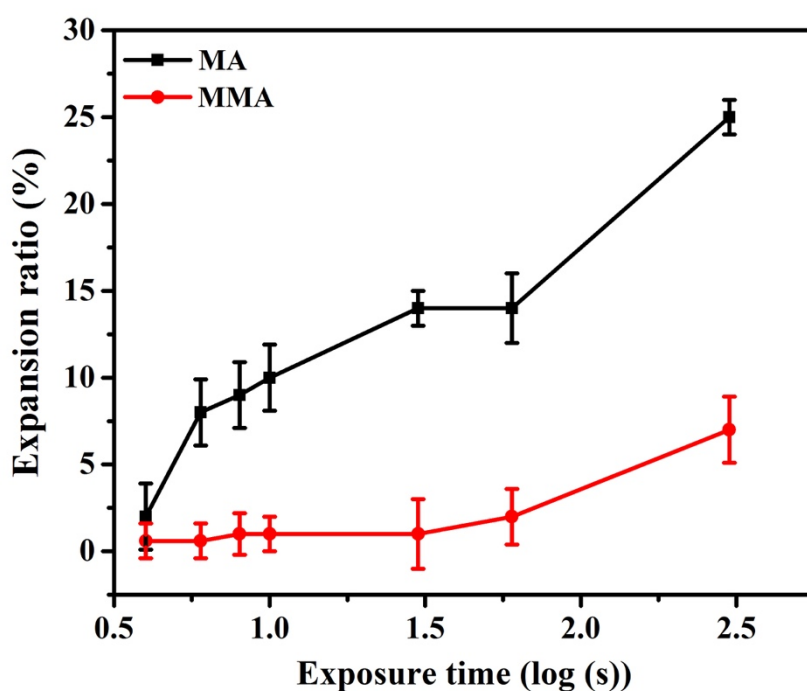
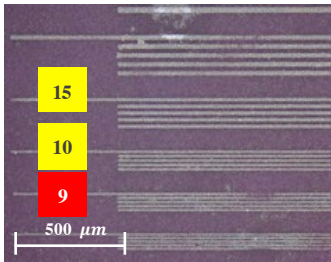
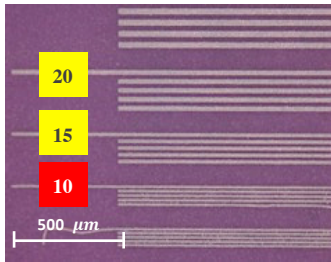
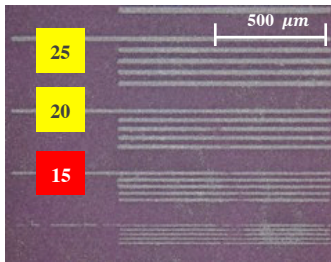
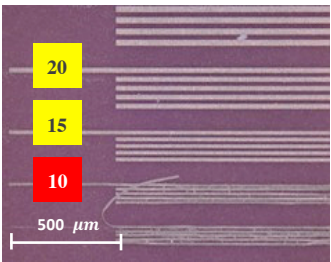
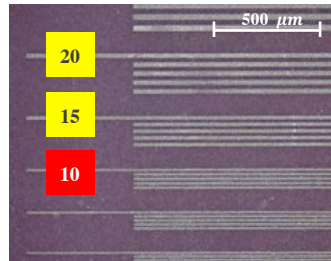
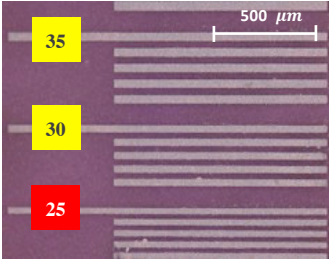
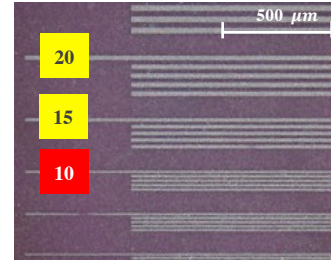
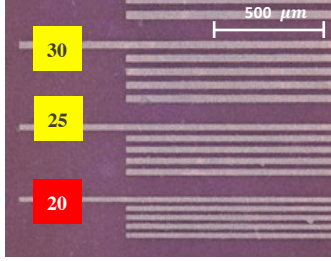


圖 4-3 甲基丙烯酸甲酯(MMA)單體和丙烯酸甲酯(MA)單體之外擴比例

表 4-1 不同反應官能基之顯微鏡圖

曝光時間 (s)	MMA	MA
6	 線寬：$11.8 \pm 0.4 \mu m$ 線距：$14.5 \pm 1.7 \mu m$ 標準線寬：$10 \mu m$	 線寬：$18.3 \pm 0.9 \mu m$ 線距：$12.5 \pm 0.6 \mu m$ 標準線寬：$15 \mu m$
10	 線寬：$20.8 \pm 0.5 \mu m$ 線距：$22.3 \pm 0.5 \mu m$ 標準線寬：$20 \mu m$	 線寬：$19.8 \pm 0.5 \mu m$ 線距：$12 \pm 0.8 \mu m$ 標準線寬：$15 \mu m$
30	 線寬：$16.8 \pm 0.5 \mu m$ 線距：$14.8 \pm 0.5 \mu m$ 標準線寬：$15 \mu m$	 線寬：$35.3 \pm 0.5 \mu m$ 線距：$27.5 \pm 0.6 \mu m$ 標準線寬：$30 \mu m$
60	 線寬：$18.8 \pm 0.5 \mu m$ 線距：$13.8 \pm 0.9 \mu m$ 標準線寬：$15 \mu m$	 線寬：$30 \pm 1.4 \mu m$ 線距：$22.8 \pm 0.5 \mu m$ 標準線寬：$25 \mu m$

[備註：紅色底框代表不可行之解析度/黃色底框代表可行之解析度]

4.2.2 單體之反應官能基的轉換率

為了再次佐證上述所觀察到的結果(甲基丙烯酸甲酯外擴程度小於丙烯酸甲酯)，因此進一步使用 ATR 進行 C=C 鍵轉換率的探討。由於 C=C 鍵在進行聚合反應時會產生斷鍵，故圖譜上的訊號峰強度下降，因此利用此方式計算 C=C 鍵的轉換率。

而在進行轉換率探討之前，需將圖譜標準化，使背景強度統一再進行計算，因此需確立標準化的訊號峰再對 C=C 鍵計算。然而單體為在本研究中進行聚合的材料，故以其之訊號作為主要考量。且為了避免誤算到其他材料之強度，因此將本研究所使用到的有機物各別進行了 ATR 的測試，以利於判斷，如下圖 4-4 所示。

在單體的圖譜上，得知波長為 1718 cm^{-1} 、 1510 cm^{-1} 和 1297 cm^{-1} 有較強的特徵峰，而分別為羧酸上的 C=O 鍵⁵⁸、雙酚 A 苯環上的 C=C 鍵和芳香酯的 C-O 振動⁵⁹。在 1718 cm^{-1} 上，除了和黏著劑的訊號重疊外，且相離反應位點較近，故在進行聚合時，C=O 鍵較容易受到拉伸振動的影響，如圖 4-5，故訊號可能會有位移等現象發生，因此根據以上之考量，較不適合作為標準化的根據；在 1297 cm^{-1} 上，則是和增感劑的訊號重疊，故也不納入參考的依據。最後， 1510 cm^{-1} 為單體上雙酚 A 的苯環訊號^{60,61}，在對照其他有機物的圖譜上，除了沒有相互重疊外，也因為此結構距離反應位點較遠，故在進行聚合時，受到拉伸振動的幅度小，因此將其作為標準化的依據。而在 1639 cm^{-1} 的訊號上，由先前文獻得知出為烯烴的 C=C 鍵³⁴，較常用來計算反應聚合的轉換率。故最後進行計算時，以 1510 cm^{-1} 作為標準化的訊號，並對 1639 cm^{-1} 的 C=C 鍵進行探討，以用來得知甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯的轉換率。

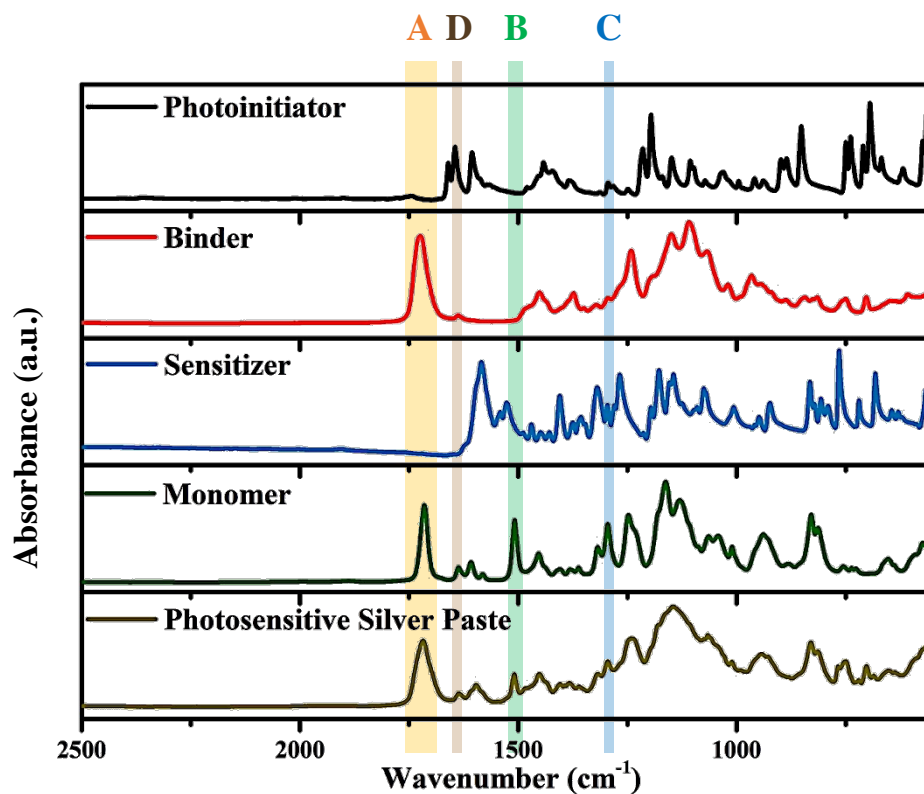


圖 4-4 感光銀漿之各個有機物的 ATR 圖譜

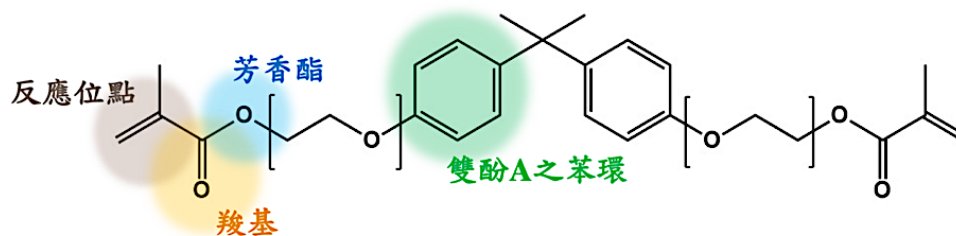


圖 4-5 單體上各個基團與反應位點之距離比較

表 4-2 ATR 圖譜之訊號

	波長 (cm ⁻¹)	基團	化合物
A	1718	C=O	Carboxylic acid ⁵⁸
B	1510	C=C	Benzene ring ⁵⁹
C	1297	C-O	Aromatic ester ⁶⁰
D	1639	C=C	Alkene ³⁴

透過公式 4-1 進行不同曝光時間之轉換率計算，得知甲基丙烯酸甲酯的轉換率均小於丙烯酸甲酯之轉換率，如圖 4-6 和表 4-3，而這也和上述的外擴比例結果相符合。

原因為，在進行聚合時是透過自由基的形式使單體相互交聯，而自由基本身為不成對的電子基團，導致其反應性非常活躍且極度不穩定，故自由基必須從外部再取得一個電子才能使基團穩定。因此自由基的結構穩定性和電子密度有關⁶²，當電子密度越穩定，結構相對穩定；相反的，當電子密度分布不均，其結構越不穩定，故自由基的穩定度，在三級碳時 > 二級碳 > 一級碳。同時，也可透過誘導效應證實此現象。這是因為在甲基丙烯酸甲酯的 C=C 鍵上接上烷基(-CH₃)，而-CH₃為推電子基，故可將電子雲推向缺電子的自由基，以平衡電子密度不均的現象，使得自由基較穩定；而在丙烯酸甲酯上的 C=C 鍵接上氫基(-H)，推電子能力相比-CH₃弱，故無法平衡缺電子的自由基，所以相對自由基較不穩定。因此透過誘導效應的概念得知，當碳上接上推電子基時相較於拉電子基，由於可平衡缺電子的自由基，使自由基較穩定，因此反應速率較慢。

故透過總結上述理論說明了，當反應自由基為不穩定時，由於反應速率快，所以在轉換率上就相對較高。也因為自由基的擴散方向是以四面八方進行，故容易和銀線邊界的單體產生聚合，使得銀線向外反應發生外擴⁶³。

$$\frac{I_{1510 \text{ cm}^{-1}}(6 \text{ s})}{I_{1510 \text{ cm}^{-1}}(0 \text{ s})} = A \text{ --- ①}$$

$$\frac{A \times I_{1637 \text{ cm}^{-1}}(6 \text{ s}) - I_{1637 \text{ cm}^{-1}}(0 \text{ s})}{I_{1637 \text{ cm}^{-1}}(0 \text{ s})} \times 100\% \text{ --- ②}$$

式 4-1 C=C 鍵之轉換率公式

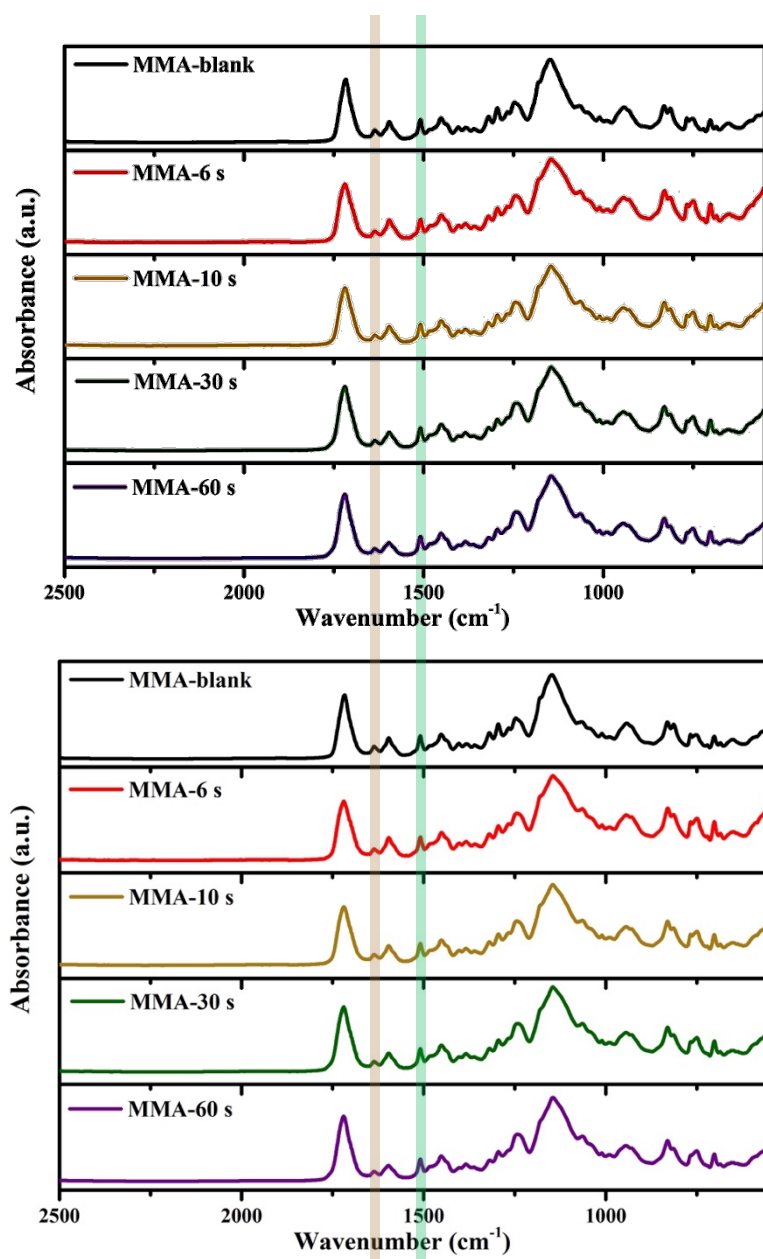


圖 4-6 甲基丙烯酸甲酯單體(上)和丙烯酸甲酯單體(下)不同曝光時間之轉換率 ATR 圖譜

表 4-3 反應官能基甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯之轉換率

曝光時間 (s)	轉換率 (%)	
	甲基丙烯酸甲酯	丙烯酸甲酯單體
6	25.3 ± 6.5	49.7 ± 9.4
10	34.9 ± 4.9	50.6 ± 4.7
30	52.9 ± 8.2	56.8 ± 8.8
60	53.5 ± 4.9	62.5 ± 11.5

4.3 單體側鏈基團

由於銀粉擋光嚴重，導致只有在上層固化，而未固化的下層容易被顯影液溶解，造成底切的發生。而底切會導致下層支撐面積變小，故銀線寬度越窄，很容易因為顯影不當而造成下層完全被溶解，使銀線脫落於基板。因此在第二個方法中，選用親疏水性不同的單體進行顯影之研究，了解親疏水性的差異和底切形成的關係。

在本研究中，藉由乙氧基(Ethoxy group, EO)的數目多寡，調控單體的親疏水性。而再將單體拆成兩組進行討論，差別在於單體上是否有接上雙酚 A 的結構，最後會將其統整進行比較。

首先討論的單體為十乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(Ethoxylated (10) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{43}H_{64}O_{14}$)、四乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(Ethoxylated (4) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{31}H_{40}O_8$)、二乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(Ethoxylated (2) Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{27}H_{32}O_6$)和雙酚 A 二甲基丙烯酸酯(Bisphenol A Dimethacrylate, $C_{23}H_{24}O_4$)，其代號和化學示性式如下圖 4-7 和表 4-4。

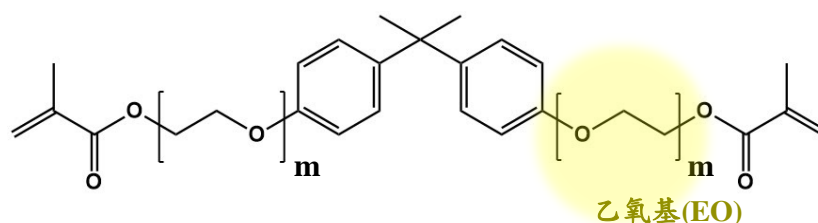


圖 4-7 含有乙氧基之單體結構

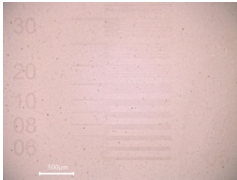
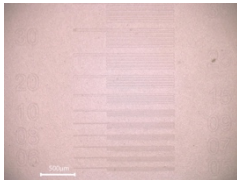
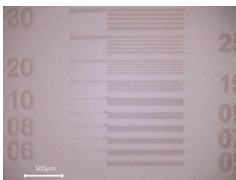
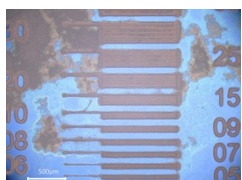
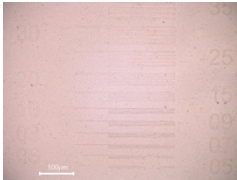
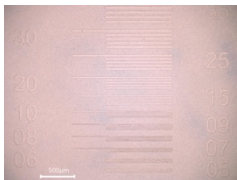
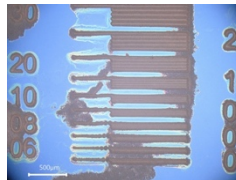
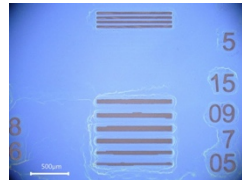
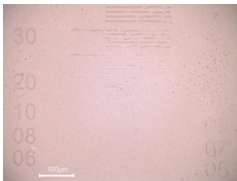
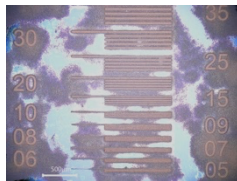
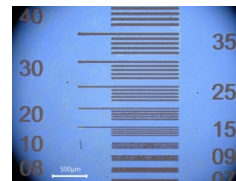
表 4-4 不同乙氧基數目之單體樣品代號

代號	EO-10
中文	十乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯
示性式	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5\text{PhCH}_3\text{CCH}_3\text{Ph}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5\text{OOCCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$
代號	EO-4
中文	四乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯
示性式	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2\text{PhCH}_3\text{CCH}_3\text{Ph}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_2\text{OOCCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$
代號	EO-2
中文	二乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯
示性式	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{OPhCH}_3\text{CCH}_3\text{PhOCH}_2\text{CH}_2\text{OOCCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$
代號	EO-0
中文	雙酚 A 二甲基丙烯酸酯
示性式	$\text{H}_2\text{C}=\text{CCH}_3\text{COOPhCH}_3\text{CCH}_3\text{PhOOCCH}_3\text{C}=\text{CH}_2$

4.3.1 單體親疏水性之顯微鏡分析

而為了了解乙氧基數目多寡對解析度的差異，在表 4-5 中，使用顯微鏡進行顯影後的觀察。得知在相同的顯影時間間隔下，EO-10 約在顯影時間為 20 s 時已經部分顯影完畢，而隨著時間的拉長，銀線在最後完全剝落。證實了，EO-10 附著較差。相反的，在 EO-4 顯影的結果中，銀線皆附著良好在基板上。說明了其附著狀況佳。由於此項觀察是從圖案正面了解顯影狀況，雖然可明顯看出銀線是否有在基板上附著，但卻沒看到銀線的側面情況，故無法得知附著度是否與底切現象有關。但可從表格中明顯比較出，在相同的顯影時間間隔下，EO-10 的銀線變化相較於 EO-4 是比較明顯的。而在 EO-2 和 EO-0 中，由於其接上的乙氧基數目少，親水性程度差，導致在相同顯影時間下，較難明顯地產生銀線之圖形。這說明了，親水性的單體較適用於感光銀漿體系中。

表 4-5 不同乙氧基數之單體在不同顯影時間下之顯微鏡圖

顯影時間	EO-0	EO-2	EO-4	EO-10
20 s				
40 s				
60 s				

再來是討論未含有雙酚 A 結構之單體，分別為二乙二醇甲基二丙烯酸酯 (Diethylene glycol meth diacrylate, $C_{12}H_{18}O_5$)、三乙二醇甲基二丙烯酸酯 (Triethylene glycol meth diacrylate, $C_{14}H_{22}O_6$)、聚乙二醇二甲基丙烯酸酯 (Poly(ethylene glycol) dimethacrylate) 進行討論，其結構和示性式如圖 4-8、表 4-6 所示。

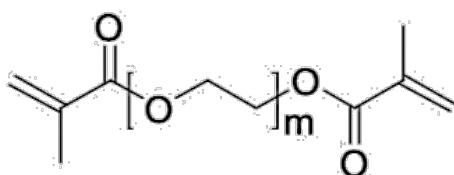


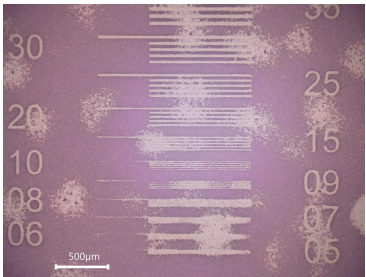
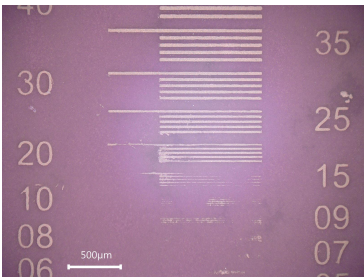
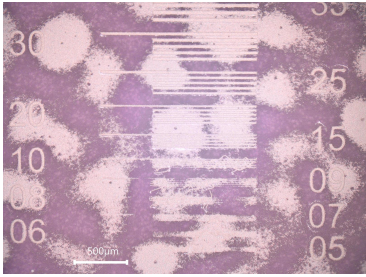
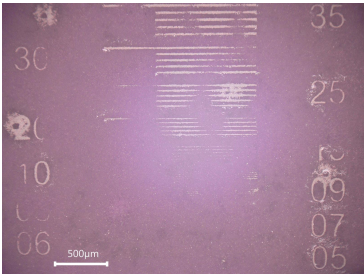
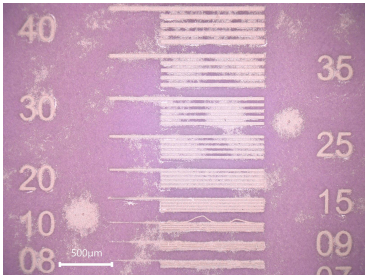
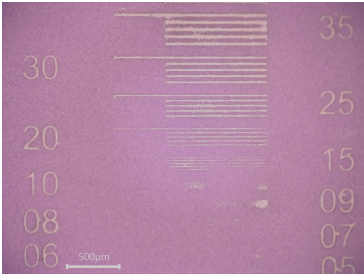
圖 4-8 無雙酚 A 之單體結構

表 4-6 無雙酚 A 之單體結構

中文	二乙二醇甲基二丙烯酸酯
示性式	$H_2C=CCH_3CO(OCH_2CH_2)OCOCH_3C=CH_2$
中文	三乙二醇甲基二丙烯酸酯
示性式	$H_2C=CCH_3CO(OCH_2CH_2)_2OCOCH_3C=CH_2$
中文	聚乙二醇二甲基丙烯酸酯
示性式	$H_2C=CCH_3CO(OCH_2CH_2)_8OCOCH_3C=CH_2$

經由顯影後，發現基板上殘留部分的銀區塊現象。而再加長顯影時間，雖然會使銀區塊的部分顯影乾淨，但由於存在底切現象，使得下層未固化之部分遭到過度顯影，底部附著面積減少。因此銀線脫落於基板上，導致最後呈現的解析度差。從下表 4-7 中可明顯看到，銀線不是已經從基板上脫落下來，不然就是銀線本身變得不扎實。而這個現象在含有雙酚 A 結構的單體上是沒有看到的，如表 4-1。

表 4-7 無雙酚 A 結構之單體顯影狀況

	出現對比	加長顯影時間
二乙二醇甲基二丙烯酸酯		
三乙二醇甲基二丙烯酸酯		
聚乙二醇二甲基丙烯酸酯		

目前得知的想法為，由於本研究所使用的銀粉表面上含有有機物，而有機物和漿料體系不合適，使銀粉容易團聚，故在顯影時有銀區塊的現象發生。因此透過氣相層析串聯質譜儀測得此有機物主要以 4,4'-亞乙基雙(2,6-二叔丁基苯酚)(4,4'-Ethylenebis(2,6-di-tert-butylphenol))和 1,3-二叔丁基苯(1,3-Di-tert-butylbenzene)為主，而這兩個有機物皆為疏水性的材料，通常作為抗氧化劑，如圖 4-9 所示。而在含有雙酚 A 結構的單體中，由於同時具有親水性的乙氧基鏈和疏水性的雙酚 A，故可將此材料看作界面活性劑。所以銀粉上的疏水端會和相同性質的雙酚 A 具有相互作用力，而單體的親水端會暴露在感光漿當中，使得銀粉和銀粉之間不易有團聚的現象，可均勻地分散在漿料當中，如圖 4-10 示意圖所示。因此在進行顯影時，未曝光的部分可均勻地從基板上脫落下來，而未產生銀區塊的現象。所以相反的在未有雙酚 A 的單體中，由於其過於親水性，故無法將疏水性的銀粉分散於感光漿中。導致在這組未有雙酚 A 的實驗中，無法比較親疏水性的差異對底切的影響。

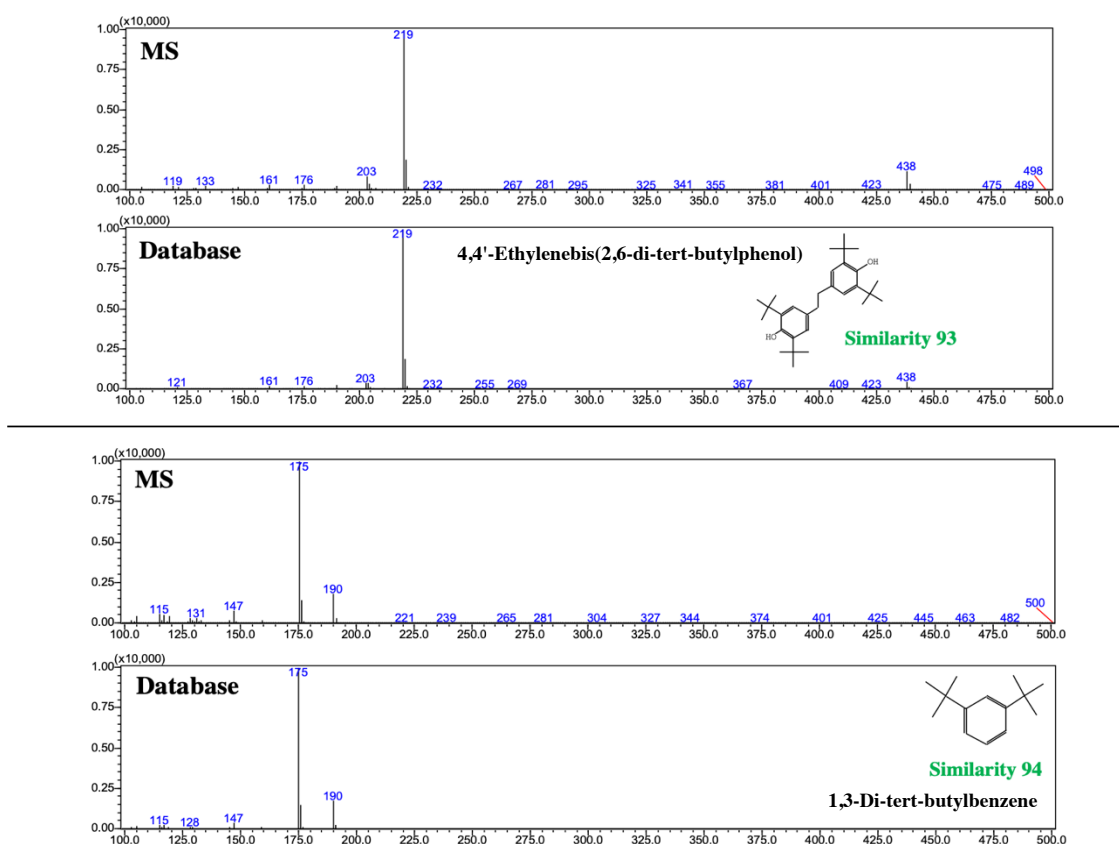


圖 4-9 銀粉表面之有機物的氣相層析串聯質譜圖

(上) 4,4'-亞乙基雙(2,6-二叔丁基苯酚) (下) 1,3-二叔丁基苯

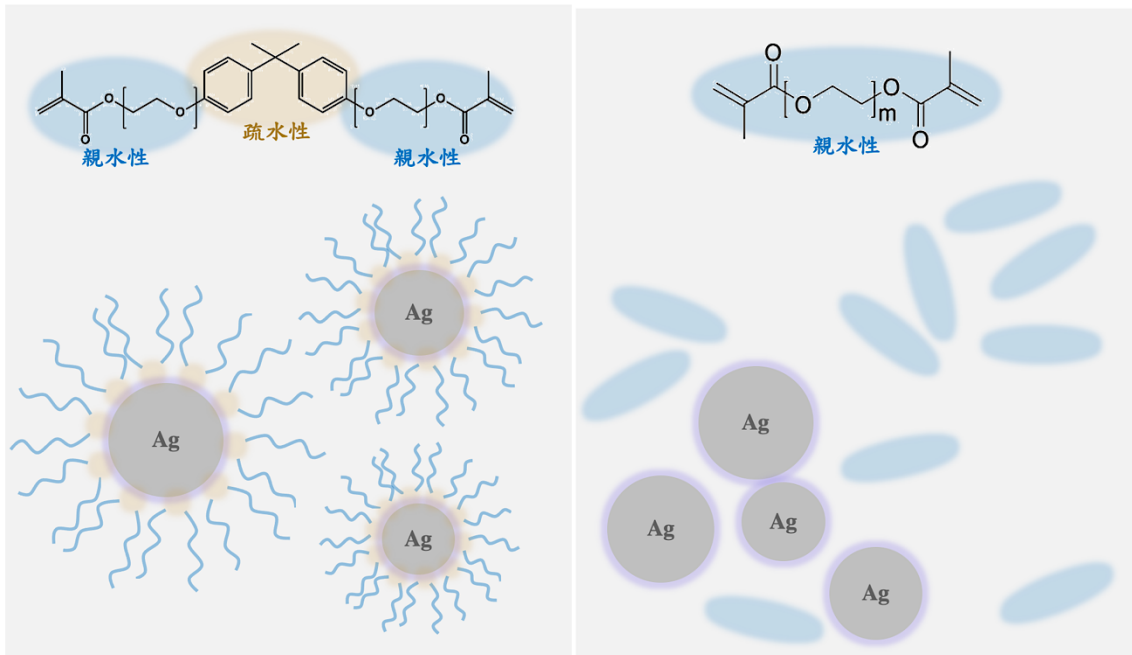


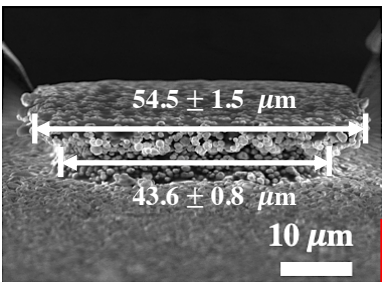
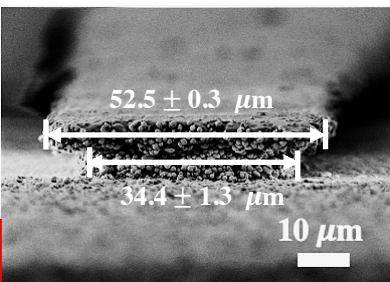
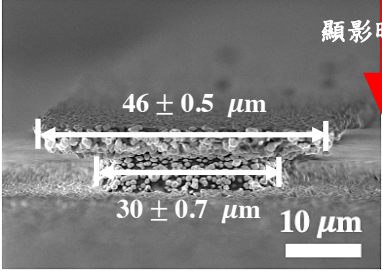
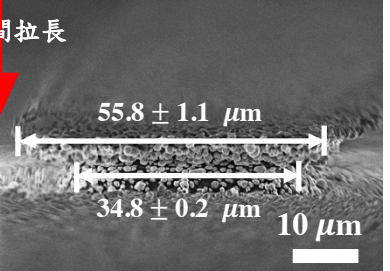
圖 4-10 有無雙酚 A 結構之單體對銀粉在感光漿中的分散性

4.3.2 單體親疏水性之剖面形態分析

由於在上述實驗中，是利用顯微鏡的方式，觀察顯影後的情形。且加上影像為正面拍攝，故無法直接證明銀線之解析度和底切現象是否有關聯性，因此使用 SEM cross-section 方式進行探討。而在上述的結果中 EO-2 和 EO-0 顯影效果不佳，故以 EO-4 和 EO-10 作為討論對象。

透過在相同的時間間隔下，觀察感光銀漿下層寬度內縮了多少。並將內縮之寬度除上時間即可得到底切速率。在表 4-8 中可見，EO-10 底切速率為 $0.51 \mu\text{m/s}$ ，而 EO-4 底切速率只有 $0.29 \mu\text{m/s}$ 。代表在相同的時間下，EO-10 的未固化下層之溶解量相較 EO-4 來的多，這說明了越親水性的單體和顯影液之間的作用力強，導致溶解量高，使內縮情形嚴重。故要以 EO-10 作為單體呈現高解析度的線寬，很容易因為手法不當而使下層過度顯影，使得附著面積減少，導致銀線容易脫落於基板，如圖 2-5。

表 4-8 不同乙氧基數之單體的底切率

	EO-10	EO-4
顯影時間		
上下層之差 (μm)	$54.5 - 43.6 = 10.9$	$52.5 - 34.4 = 18.1$
顯影時間+10 s		
上下層之差 (μm)	$46 - 30 = 16$	$55.8 - 34.8 = 21$
底切速率 (μm/s)	$16 - 10.9 = 5.1, 5.1/10 = \mathbf{0.51}$	$21 - 18.1 = 2.9, 2.9/10 = \mathbf{0.29}$

因此延伸上述的結論，推測 EO-10 的解析度相比 EO-4 較差，也就是說 EO-10 的銀線會較寬。故在此進行不同的曝光時間和兩單體的線寬討論。從圖 4-11 中明顯得知，無論進行多少時間的曝光，EO-10 的線寬皆比 EO-4 高，這和前述所推測的結論相符合。且無論是 EO-10 或是 EO-4，皆在曝光 10 s 時銀線的寬度較高，當曝光 30 s 時皆有最小值之線寬。雖然沒有直接證據得知在曝光 10 s 時固化程度較低和曝光 30 s 時，固化程度相對較高。但此現象的發生和文獻中的概念是相似的⁷。因為在短時間的曝光下，光起始劑被引發的量較少，進而使反應單體交聯程度低。但透過曝光時間的加長，由於可使交聯完全，故銀線較不容易被顯影液溶解，使得解析度可大幅提高。而在曝光 60 s 和 300 s 下，因為被引發的自由基多，加上擴散方向是向四周進行，故容易和銀線邊界的單體產生聚合，使得銀線線寬較高⁶³。

透過上述的結果得知，本研究所使用之感光銀漿適合的曝光時間為 30 s。且說明了，感光銀漿的親水性程度過高，導致未固化的下層經顯影液溶解嚴重。故越細的銀線使未固化的下層容易剝離下來，造成解析度下降。

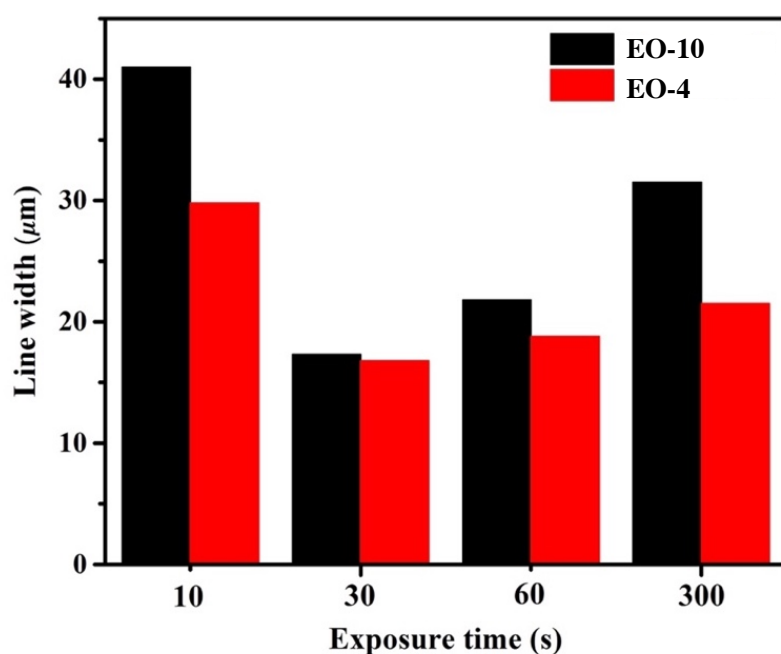


圖 4-11 不同曝光時間下，不同乙氧基數之線寬

4.4 降低印刷厚度

由於添加大量的銀粉至感光銀漿中，導致紫外光因銀粉擋光的關係，無法完全穿透至底部進行固化，使得曝光時僅能在上層進行聚合。使得未固化的下層，容易在顯影中，經顯影液溶解，產生底切。而底切會導致下層支撐面積變小，故銀線寬度越細，很容易因為顯影不當而造成下層完全被溶解，使銀線脫落於基板。故第三個提高解析度的方法為，以直接降低印刷厚度，解決下層未固化所帶來的底切現象。而紫外光就可以完全固化漿料，使銀線的分子結構變為緻密的網絡結構，不溶於顯影液當中，進而達到高解析度。

由於控制印刷厚度是來自網版的網目數(Mesh count)、乳劑厚度(Emulsion)和網布線徑(Wire diameter)，如式 4-2 所示。故在此，透過高網目數、乳劑厚度低和網布線徑低的網版進行印刷，以降低印刷厚度。再進行曝光及顯影後，可將解析度提升至 5 / 13 μm ，如圖 4-12，而這也突破先前所發表過的文獻之解析度。

$$\text{Printed ink volume} = (D_{\text{wire}} \times OP) + \text{Emulsion}$$

$$OP (\%) = (1 - M_c \times D_{\text{wire}})^2 \times 100\%$$

OP：開口率； M_c ：網目數(Mesh count)； D_{wire} ：鋼絲網線徑；Emulsion：乳劑厚度

式 4-2 網版印刷的過墨量公式⁶⁴

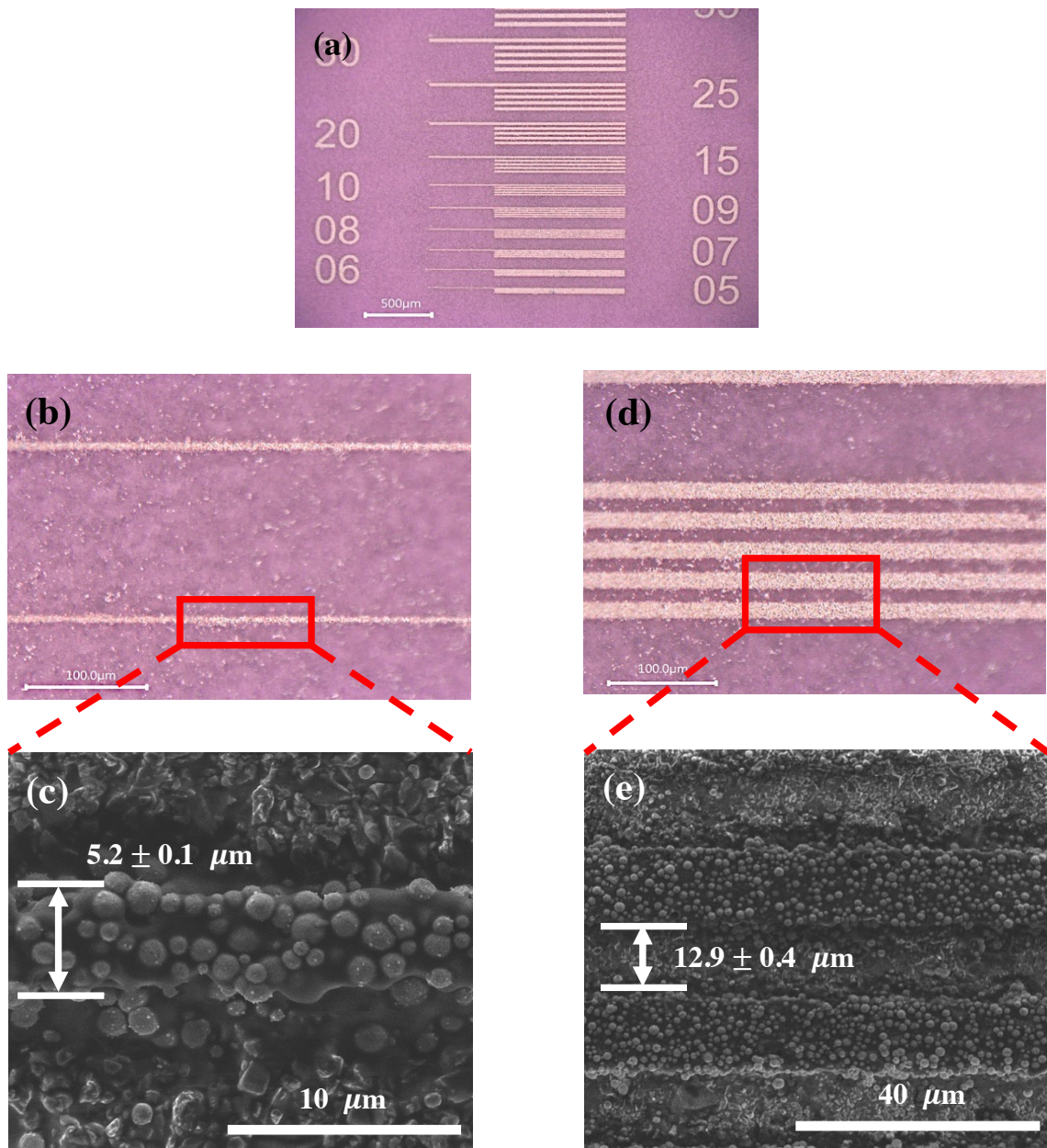


圖 4-12 降低印刷厚度之曝光顯影圖

(a)整體顯影完之圖像；(b)、(c)線寬的到達的解析度；(d)、(e)線距可到達的解析度

4.5 感光銀漿的燒結條件

為了測試高解析度的線寬是否能形成導電的電子電路，故將其進行高溫燒結，以去除有機物，形成銀導線。其原先燒結條件為，在室溫上升至 380°C，1 hr，在 380°C 下維持 1 hr，再將 380°C 上升至 850°C，2 hr，最後在 850°C 下維持，2 hr。但經由 SEM 拍攝時發現銀線上有部分的區塊，如下圖 4-13 (a)、(b)。故為了得知區塊為何，並進一步利用拉曼檢測，將雷射光偵測區塊的部分以利於判斷。在拉曼圖譜中得知，約 1300~1600 cm^{-1} 有碳的訊號產生⁶⁵，如下圖 4-14 (a) 黃框所示。

推測有此現象發生是因為，由於樣品放在密閉的方形高溫爐內，故在燒結的過程中因為氧氣的含量不足，導致有機物中的碳無法以二氧化碳的形式脫附於銀線，導致銀線上殘留碳。

而為了使銀線在密閉之方形高溫爐內燒結完全，因此將燒結溫度進行調整，改善的方式是將條件設為多段式升溫且升溫速率下降，以利於在相同含氧量下將碳揮發。詳見的燒結條件如本研究的第三張實驗步驟所示。

經由此條件燒結後，利用 SEM 觀察銀線的表現情形。發現在銀線上未出現區塊的情形，如圖 4-13 (c)、(d)。且為了更加確定在圖 4-13 (c)、(d) 所觀察到的現象，因此利用拉曼檢測。將雷射光在銀線上隨機偵測，所得到的圖譜如 4-14 (b)。在圖中，只見矽基板之訊號，未看到任何含碳之訊號。這是因為在拉曼圖譜上無法看到金屬之訊號，故這代表，銀線上的含碳化合物已順利地去除，已將銀線燒結完全。由此證明，藉由改善後的條件可將含有有機物之銀線完全燒結，可進行後續的體積電阻測量。

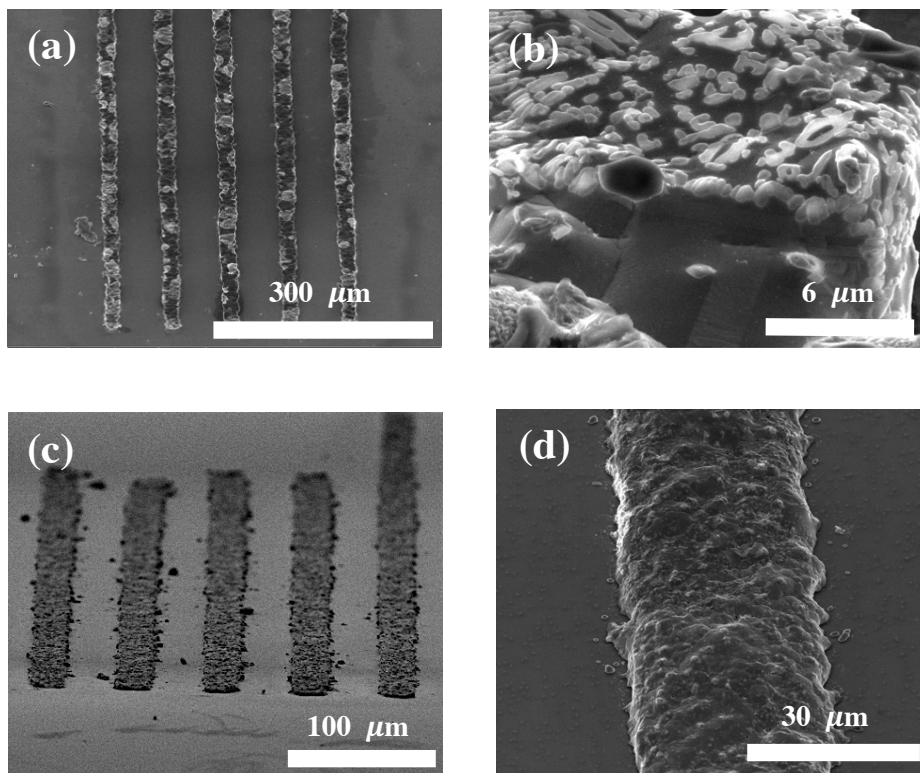


圖 4-13 (a)、(b)銀線未燒結完全之 SEM 圖；(c)、(d) 銀線燒結完全之 SEM 圖

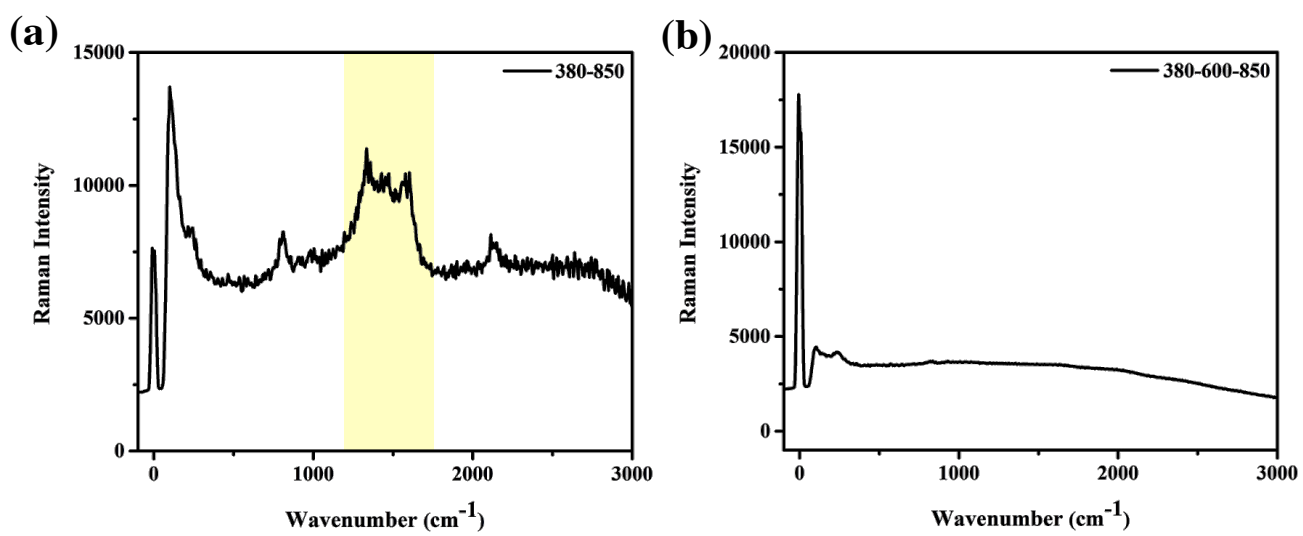


圖 4-14 (a) 銀線未燒結完全；(b) 銀線燒結完全之拉曼圖

4.6 燒結後的銀線及體積電阻率

經燒結後，利用兩點探針測量銀線的體積電阻率，示意圖如下圖 4-15。其測試目的為，銀線是否在高溫燒結後依舊為連續狀，不因為線寬較細，使得銀線燒結後產生斷裂，導致無法進行導電。

由於需經過高溫燒結，所以在此使用的基板為耐熱的 Al_2O_3 進行。且感光銀漿對每個基板的附著不同，故在解析度上也會有些微的差距。在此基板下經由曝光顯影後的銀線最高解析度為 $15\ \mu\text{m}$ ，將其燒結後收縮至 $7.2\ \mu\text{m}$ ，如圖 4-15 (d)、(e)，且銀線為連續不斷的樣子，如下圖 4-15 (a)~(c)。這說明了在本研究中，銀線的解析度除了大幅提高之外，且不因為高溫燒結的緣故而導致銀線斷裂。

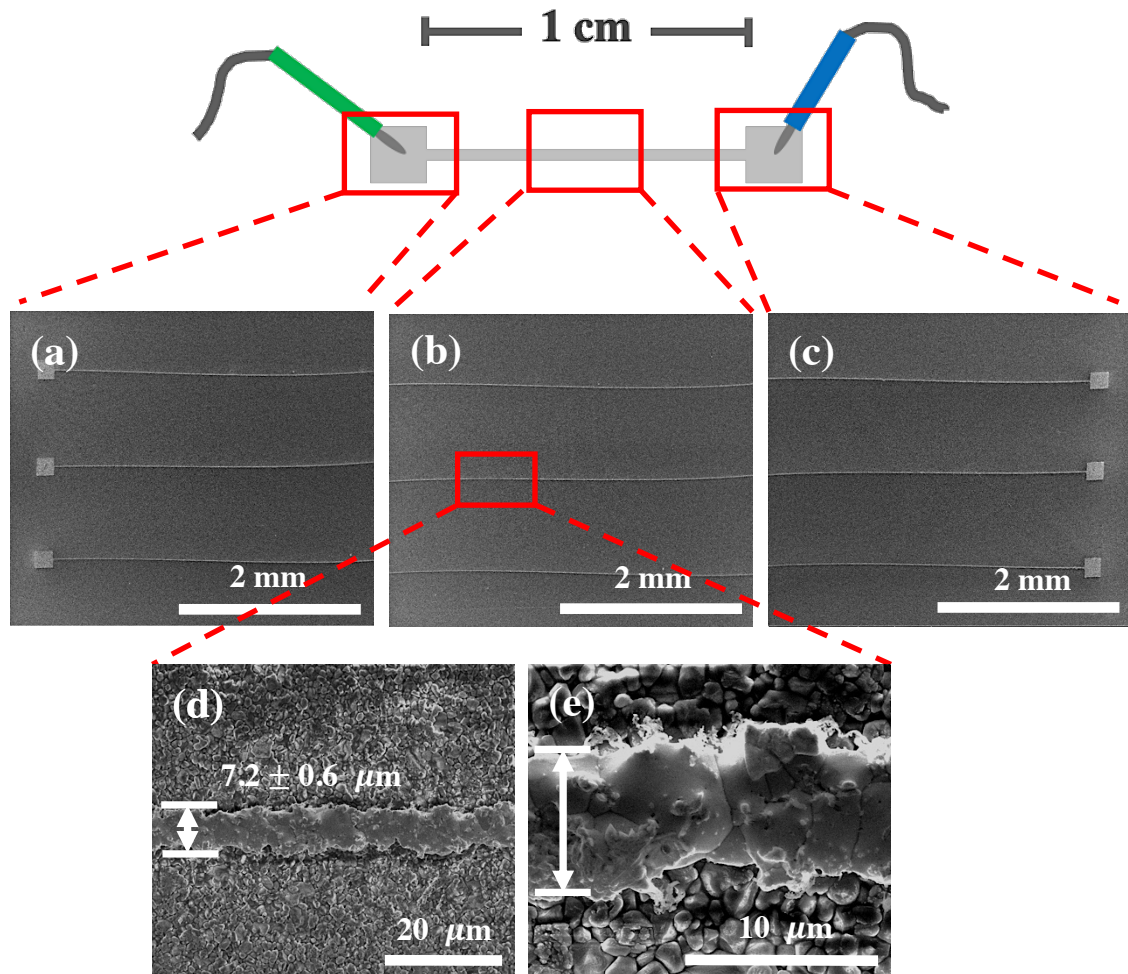


圖 4-15 利用兩電探針測試之示意圖及線寬在 $15\ \mu\text{m}$ 燒結後的連續圖形

確認銀線為連續狀後，即進行體積電阻率的測試並且計算銀線燒結後之收縮率。除了測試 15 μm 的銀線外還測試了 20 μm 和 25 μm 之銀線，結果如表 4-9 所示。

在結果中，首先探討收縮率。無論銀線的線寬為何，收縮率皆約在 50 % 以上。相較於市售銀漿的 15~20 %，其收縮較為嚴重。在這個現象中，認為收縮率劇烈的原因為在本研究所使用的 Al_2O_3 基板，其表面上有一條一條的切線，雖然從外觀上看似乎平整，但可能在燒結的過程中銀粉熔融的狀態向切線的凹槽中聚集，導致銀線的收縮率嚴重。而在體積電阻率上，燒結後的銀線體之積電阻率皆和市售銀漿的規格相似，約在 $2 \times 10^{-6} \Omega \times \text{cm}$ 。雖然相比於純銀粉的體積電阻率來說，還是些微的大了一點，但其效能和業界所使用的相差不少。這說明了透過本研究的簡易製程方式，除了可將解析度大幅提升之外，再經由燒結後，可使高解析的銀線有良好的導電率，而這有望應用在電子電路上，以符合現代科技之需求。

表 4-9 燒結前後之線寬變化、收縮率和體積電阻率⁶⁶

標準	燒結前寬 (μm)	燒結後寬 (μm)	收縮率 (%)	體積電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
15 μm	15.7 ± 0.2	7.2 ± 0.6	54.3 ± 3.1	$(2.8 \pm 0.2) \times 10^{-6}$
20 μm	20.7 ± 0.5	8.7 ± 0.4	58 ± 1.9	$(2.4 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
25 μm	25.5 ± 0.5	12.6 ± 0.6	50.5 ± 2.9	$(2.6 \pm 0.3) \times 10^{-6}$
市售銀漿	x	x	15~30	2×10^{-6}
純銀粉	x	x	x	1.6×10^{-6}

第五章、實驗討論

本研究利用光學原理，將感光銀漿經由曝光和顯影之步驟，改善網版印刷解析度差的缺點。並和 Seong-Dae Park 團隊、D.P. Amalner 團隊及 Lee Soon Park 團隊的文獻進行解析度的比較，發現在本研究當中，解析度結果是相對較高的，如下表 5-1 所示。Seong-Dae Park⁷ 團隊提高銀線解析度的方法是透過光起始劑的含量搭配單體反應官能基的數目，以及使用較多-OH 基的黏著劑進行。除可使漿料固化程度較高外，由於-OH 基可使銀線和基板附著良好，故解析度提升至 14/19 μm ；而 D.P. Amalner⁸ 團隊利用調控有機無機的比例進行銀線燒結後的連續性探討，雖然內容大多和提高解析度較無相關，但是在文獻中有表明線寬解析度約 100 μm ；最後在 Lee Soon Park⁴⁷ 團隊中，將線寬和線距分開討論，別是利用黏著劑的聚合度和黏著劑的酸價進行。得知，聚合度和酸價和解析度呈正相關。透過分析上述文獻得知，感光銀漿的解析度提高，和聚合的高低有關。

故在本研究中，一樣利用此概念以提高解析度。只是在實驗設計上，不像其它文獻一樣是透過改變材料的性質或是添加量，而是透過壓低印刷厚度進行。在結果中，解析度大幅上升外，相較於文顯所使用的方法，本研究的方法是較簡易又快速的。

表 5-1 解析度之比較

研究團隊	線寬 (μm)	線距 (μm)
Seong-Dae Park ⁷	19	14
D.P. Amalner ⁸	100	(未提及)
Lee Soon Park ⁴⁷	10	20
This work	5	13

在第三個提高解析度的方法中，從圖 5-1 觀察出，透過印刷厚度的壓低使得解析度大幅提升。在這項討論中得出，當未固化層厚度較高，由於兩側暴露的面積較大，如圖 5-2 的 α ，因此顯影液溶解容易，導致底切現象嚴重；相反地，未固化厚度降低，導致其兩側面積變小，如圖 5-2 的 β ，使得顯影液要向內溶解未固化的部分較困難，故下層面積內縮較少。而上述的推論是建立於，假設上層的固化厚度不隨著印刷厚度的上升或下降而改變。

為了證實假設為正確的，因此以圖 5-1 的實驗結果進行解釋。若上層固化厚度隨著印刷厚度的降低而變薄，故無法改善底切現象，造成解析度降低。這是因為未固化層兩側面積並未減少，導致顯影液還是很容易溶解漿料，而這就和圖 5-1 的趨勢不同。因為在圖中，解析度是很明顯提高的。透過此實驗證實了，由於上層固化厚度不變，導致在壓低印刷厚度時，以減少下層未固化的高度，使顯影液較難向內溶解。因此底部面積可和基板附著較好，解析度大幅提高。



圖 5-1 印刷厚度(左) $15.3 \pm 2.1 \mu\text{m}$ (右) $8.6 \pm 0.4 \mu\text{m}$

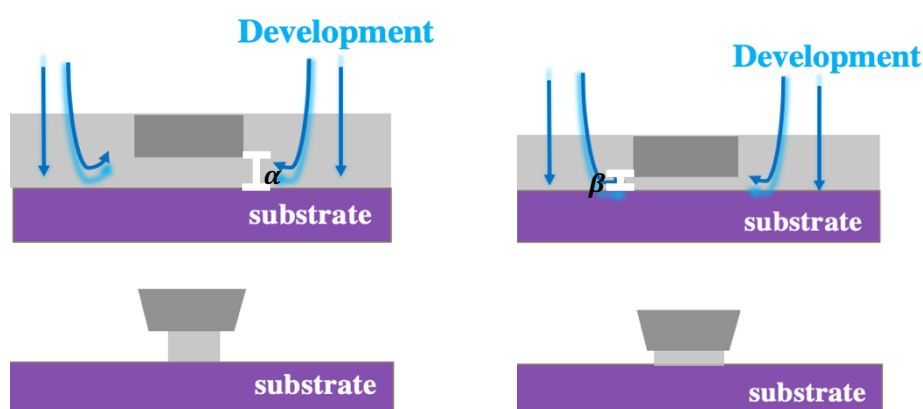


圖 5-2 (左)印刷厚度高(右)印刷厚度低之顯影狀況

普遍來說，高解析度的銀線在燒結過程中容易產生斷線的情形，使得無法導電。在本研究中，期望將銀線解析度提高之外，且在燒結過程中，能使銀線依舊為連續狀。所以進行了在高解析度下，燒結銀線的實驗。從下圖 5-3 (c)得知，燒結後的銀線具有連續性，這代表本研究製成的感光銀漿中，除了銀粉分布均勻外，且有機物和無機物的比例較佳。而會說明比例較佳的原因為，在 D.P. Amalnerkar 的文獻結果中⁸，得知有機物占感光銀漿的比例多寡會影響到燒結後的銀線是否為連續，如圖 5-3。從圖 5-3 (b)相較圖 5-3(a)得知，當有機比無機在 28：72 時銀線連續性高。這是因為在有機比無機為 42：58 時，由於相對有機物較多，故大部分的有機物在 400~500°C 裂解完，導致銀粉尚未向橫軸熔融時，銀線的形狀已被破壞，故燒結後產生斷線之情形⁸。

還發現，本研究的有機無機比例約為 30：70 和文獻中的有機無機比例約為 28：72 相似，且在經由高溫燒結後，銀線皆呈現連續性。這說明了，在使用有機無機為 30：70 的配比時，銀線線寬從 100 μm 到 15 μm 皆可使銀線燒結後具有連續性。雖然無法確定在低於 15 μm 的銀線中會有一樣的連續效果，但是在這 100~15 μm 的範圍下是可以通用的。

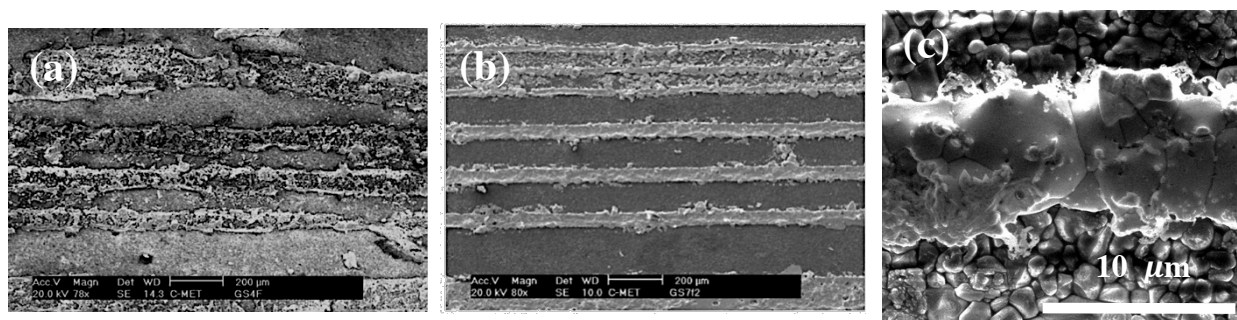


圖 5-3 文獻有機無機比為(a) 42：58；(b) 28：72 和本篇有機無機比 (c) 30：70 之燒結 SEM 圖

最後，在第二個題高解析度的方法中，雖然表明單體的親疏水性造成不同的底切速率，使得越親水的單體造成解析度越低，但在原先的實驗設計上是有誤的。這是因為在實驗中沒有統一顯影時間以及線寬上的一致性，如表 4-8 所示。導致無法正確說明乙氧基數目的不同導致不同的底切速率。故認為在之後的方法中，可重新設計實驗，以定義親疏水性的單體對底切現象造成的影響。實驗設計如下：

在基板上分別塗佈不同親疏水性的漿料，將溶劑烘烤完後，秤上重量。由於未固化的漿料是造成底切的原因，故在測試時可不用進行曝光，即可進行顯影。計算在相同的顯影時間下，漿料的重量損失。利用此實驗方式可得知，在每秒顯影時間下，溶解多少克的感光銀漿。而溶解量越多，代表和顯影液之間的作用力強，使得底切現象嚴重。

在此實驗當中，可嘗試四種乙氧基數目不同的單體外，還可以直接透過此方法得知，親疏水性的差異和底切形成的速率快慢之間的影響。

第六章、結論

本研究致力於提高感光銀漿之解析度，故提出三種方法進行討論。在最後結果顯示中，可使解析度高達 $5/13\ \mu\text{m}$ 。

第一種方法著重於反應官能基的探討，分別為甲基丙烯酸甲酯和丙烯酸甲酯。以做為三級碳的自由基和二級碳的自由基之探究。透過外擴比率和 ATR 的結果表明，以三級碳的形式進行聚合反應，可使銀線外擴比率較低，而這和自由基的穩定性有關。

第二種方法探討了反應單體的乙氧基數目多寡對底切形成的影響。從 SEM Cross-section 圖中得知，單體接上的乙氧基數目較少可使底切形成速率慢。故在較細的銀線上，可減緩下層的附著面積過度溶解。因此可提高解析度。

第三種方法以直接降低印刷厚度來解決底切問題。經由此方法改善後，紫外光能完全穿透至底部進行固化，使感光銀漿的分子結構形成緻密的三維網絡結構，難溶於顯影液當中。故可將解析度大幅提高。

經高溫燒結後，高解析度的銀線依舊具有連續性，並且經由測試後，其體積電阻率，約為 $2 \times 10^{-6}\ \Omega \times \text{cm}$ 。通過這些方法，我們可以在不損失可加工性的情況下提高網版印刷電路的解析度。且可以期待這種方法應用於下一代的電子電路產品上。

參考文獻

1. 日商則武股份有限公司·感光性組成物、複合體、電子零件及電子零件的製造方法·日本·TW201932980A·2019/8/16
2. 日商則武股份有限公司·感光性組成物、複合體、電子零件及電子零件的製造方法·日本·TW201940975A·2019/10/16.
3. 日商則武股份有限公司·感光性組成物、複合體、電子零件及其製造方法·日本·TW201937287A·2019/9/16.
4. 日商則武股份有限公司·感光性組成物、複合體、電子零件及電子零件的製造方法·日本·TW201940974A·2019/10/16.
5. 許銘案、林文福·具感光銀漿線路之裝置·中華民國·TWM518331U·2016/3/1.
6. Cheng, W. T.; Chih, Y. W.; Lin, C. W., Formulation and characterization of UV-light-curable electrically conductive pastes. *J. Adhesion Sci. Technol.* **2005**, *19*, 511-523.
7. Park, S.-D.; Yoo, M.-J.; Kang, N.-K.; Park, J.-C.; Lim, J.-K.; Kim, D.-K., Fabrication of photoimageable silver paste for low-temperature cofiring using acrylic binder polymers and photosensitive materials. *Macromol. Res.* **2004**, *12*, 391-398.
8. Umarji, G. G.; Ketkar, S. A.; Phatak, G. J.; Seth, T.; Mulik, U. P.; Amalnerkar, D. P., Photoimageable silver paste for high density interconnection technology. *Mater. Lett.* **2005**, *59*, 503-509.
9. Jakubowska, M.; Achmatowicz, S.; Baltrušaitis, V.; Młóżniak, A.; Wyżkiewicz, I.; Zwierkowska, E., Investigation on a new silver photoimageable conductor. *Microelectron Reliab* **2008**, *48*, 860-865.
10. Zarshenas, E.; Bastani, S.; Pishvaei, M., Curing Behavior Study of UV-Curable Coatings Containing Nanosilica and Different Multifunctional Monomers via Depth Profiling Assessment. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2013**, *52*, 16110-16117.
11. Park, K.; Woo, K.; Kim, J.; Lee, D.; Ahn, Y.; Song, D.; Kim, H.; Oh,

D.; Kwon, S.; Lee, Y., High-Resolution and Large-Area Patterning of Highly Conductive Silver Nanowire Electrodes by Reverse Offset Printing and Intense Pulsed Light Irradiation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11*, 14882-14891.

12. Huttunen, O.-H.; Happonen, T.; Hiitola-Keinänen, J.; Korhonen, P.; Ollila, J.; Hiltunen, J., Roll-To-Roll Screen-Printed Silver Conductors on a Polydimethyl Siloxane Substrate for Stretchable Electronics. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2019**, *58*, 19909-19916.

13. Liang, J.; Tong, K.; Pei, Q., A Water-Based Silver-Nanowire Screen-Print Ink for the Fabrication of Stretchable Conductors and Wearable Thin-Film Transistors. *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 5986-96.

14. Jiao, S.; Sun, Z.; Wen, J.; Liu, Y.; Li, F.; Miao, Q.; Wu, W.; Li, L.; Zhou, Y., Development of Rapid Curing SiO₂ Aerogel Composite-Based Quasi-Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells through Screen-Printing Technology. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2020**, *12*, 48794-48803.

15. Zhou, X.; Peng, Y.; Peng, R.; Zeng, X.; Zhang, Y. A.; Guo, T., Fabrication of Large-Scale Microlens Arrays Based on Screen Printing for Integral Imaging 3D Display. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 24248-55.

16. Song, D.; Mahajan, A.; Secor, E. B.; Hersam, M. C.; Francis, L. F.; Frisbie, C. D., High-Resolution Transfer Printing of Graphene Lines for Fully Printed, Flexible Electronics. *ACS Nano* **2017**, *11*, 7431-7439.

17. Cao, X.; Lau, C.; Liu, Y.; Wu, F.; Gui, H.; Liu, Q.; Ma, Y.; Wan, H.; Amer, M. R.; Zhou, C., Fully Screen-Printed, Large-Area, and Flexible Active-Matrix Electrochromic Displays Using Carbon Nanotube Thin-Film Transistors. *ACS Nano* **2016**, *10*, 9816-9822.

18. Li, C. F.; Li, W.; Zhang, H.; Jiu, J.; Yang, Y.; Li, L.; Gao, Y.; Liu, Z. Q.; Suganuma, K., Highly Conductive Ag Paste for Recoverable Wiring and Reliable Bonding Used in Stretchable Electronics. *ACS. Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 3231-

3240.

19. Zavanelli, N.; Yeo, W.-H., Advances in Screen Printing of Conductive Nanomaterials for Stretchable Electronics. *ACS Omega* **2021**, *6*, 9344-9351.
20. Uz, M.; Lentner, M. T.; Jackson, K.; Donta, M. S.; Jung, J.; Hondred, J.; Mach, E.; Claussen, J.; Mallapragada, S. K., Fabrication of Two-Dimensional and Three-Dimensional High-Resolution Binder-Free Graphene Circuits Using a Microfluidic Approach for Sensor Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12*, 13529-13539.
21. Marquette, C. A.; Lawrence, M. F.; Blum, L. J., DNA Covalent Immobilization onto Screen-Printed Electrode Networks for Direct Label-Free Hybridization Detection of p53 Sequences. *Anal. Chem.* **2006**, *78*, 959-964.
22. Hyun, W. J.; Lim, S.; Ahn, B. Y.; Lewis, J. A.; Frisbie, C. D.; Francis, L. F., Screen Printing of Highly Loaded Silver Inks on Plastic Substrates Using Silicon Stencils. *ACS. Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 12619-24.
23. Park, C.; Kwon, T.; Kim, B.; Lee, J.; Ahn, S.; Ju, M.; Balaji, N.; Lee, H.; Yi, J., Front-side metal electrode optimization using fine line double screen printing and nickel plating for large area crystalline silicon solar cells. *Mater. Res. Bull.* **2012**, *47*, 3027-3031.
24. Yao, Y.; Zhang, L.; Leydecker, T.; Samori, P., Direct Photolithography on Molecular Crystals for High Performance Organic Optoelectronic Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 6984-6990.
25. Norikane, Y.; Uchida, E.; Tanaka, S.; Fujiwara, K.; Koyama, E.; Azumi, R.; Akiyama, H.; Kihara, H.; Yoshida, M., Photoinduced crystal-to-liquid phase transitions of azobenzene derivatives and their application in photolithography processes through a solid-liquid patterning. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 5012-5.
26. Wu, H.; Odom, T. W.; Whitesides, G. M., Reduction photolithography using

microlens arrays: applications in gray scale photolithography. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3267-73.

27. 萬劍·2019·甲基丙酸酯共聚物對光敏導電銀將光刻性能的影響·材料導報·33(Z2):512-515.

28. Matsubara, H.; Yoshida, A.; Ohtani, H.; Tsuge, S., Compositional analysis of UV-cured acrylic ester resins by pyrolysis–gas chromatography in the presence of organic alkali. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2002**, *64*, 159-175.

29. Palacios, M.; Garcia, O.; Rodriguez-Hernandez, J., Constructing robust and functional micropatterns on polystyrene surfaces by using deep UV irradiation. *Langmuir* **2013**, *29*, 2756-63.

30. Matsubara, H.; Ohtani, H., Evaluation of molecular weight of original epoxy acrylates in UV-cured resins by pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **2006**, *75*, 226-235.

31. Lin, H.; Wan, X.; Li, Z.; Jiang, X.; Wang, Q.; Yin, J., Photoreversible Resists for UV Nanoimprint Lithography (UV-NIL). *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2076-2082.

32. Abdallh, M.; Yoshikawa, C.; Hearn, M. T. W.; Simon, G. P.; Saito, K., Photoreversible Smart Polymers Based on $2\pi + 2\pi$ Cycloaddition Reactions: Nanofilms to Self-Healing Films. *Macromolecules* **2019**, *52*, 2446-2455.

33. Reddy, P. G.; Pal, S. P.; Kumar, P.; Pradeep, C. P.; Ghosh, S.; Sharma, S. K.; Gonsalves, K. E., Polyarylenesulfonium Salt as a Novel and Versatile Nonchemically Amplified Negative Tone Photoresist for High-Resolution Extreme Ultraviolet Lithography Applications. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 17-21.

34. Zhang, T.; Dong, Q.-w.; Zhang, W.; Wei, J., Preparation and application of photosensitive copolymers for PDP barrier ribs formed by photolithography. *Chin. J. Polym. Sci.* **2012**, *31*, 444-451.

35. Ohtani, B. H. In *Structural Characterization of Photocured Acrylic Resins Using Specific Decomposition Reactions*, 2013.
36. 張家偉·2007·單體種類及光引發劑添加量對環氧壓克力紫外線硬化型塗料性質之影響·林業研究季刊·29:77-88.
37. Sason, E.; Kolitz-Domb, M.; Chill, J. H.; Margel, S., Engineering of Durable Antifog Thin Coatings on Plastic Films by UV-Curing of Proteinoid Prepolymers with PEG-Diacrylate Monomers. *ACS Omega* **2019**, *4*, 9352-9360.
38. Keskin, S.; Jockusch, S.; Turro, N. J.; Arsu, N., 2-Mercaptothioxanthone as Sensitizer and Coinitiator for Acylphosphine Oxide Photoinitiators for Free Radical Polymerization. *Macromolecules* **2008**, *41*, 4631-4634.
39. McGinniss, V. D.; Provder, T.; Kuo, C.; Gallopo, A., Polymerization of Methyl Methacrylate Photoinitiated by 4,4'-Bis(N,N-diethylamino)benzophenone. 1. *Macromolecules* **1978**, *11*, 393-404.
40. Vitale, A.; Quaglio, M.; Marasso, S. L.; Chiodoni, A.; Cocuzza, M.; Bongiovanni, R., Direct photolithography of perfluoropolyethers for solvent-resistant microfluidics. *Langmuir* **2013**, *29*, 15711-8.
41. Liao, L. C.-K.; Chou, W.-W.; Wu, R.-K., Photocatalytic Lithography Processing via Poly(vinyl butyral)/TiO₂ Photoresists by Ultraviolet (UV) Exposure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2273-2278.
42. Kim, S.-J.; Lee, J. M.; Lee, W.-J.; Kim, S.; Park, C. P.; Park, B.; In, I., Preparation of Sub-20- μ m Conductive Silver Pattern Using Photosensitive Silver Paste. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1855-1857.
43. Tseng, L.-T.; Jhang, R.-H.; Ho, J.-Q.; Chen, C.-H., Molecular Approach To Enhance Thermal Conductivity in Electrically Conductive Adhesives. *ACS Appl. Electron. Mater.* **2019**, *1*, 1890-1898.
44. Sugi, R.; Yokoyama, A.; Furuyama, T.; Uchiyama, M.; Yokozawa, T.,

Inductive Effect-Assisted Chain-Growth Polycondensation. Synthetic Development from para- to meta-Substituted Aromatic Polyamides with Low Polydispersities. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10172-10173.

45. Bromberg, L.; Chen, L.; Chang, E. P.; Wang, S.; Hatton, T. A., Reactive Silver and Cobalt Nanoparticles Modified with Fatty Acid Ligands Functionalized by Imidazole Derivatives. *Chem. Mater.* **2010**, *22*, 5383-5391.

46. Gittins, D. I.; Caruso, F., Spontaneous phase transfer of nanoparticulate metals from organic to aqueous media. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001-4.

47. Kim, S. H.; Han, Y. S.; Kwon, Y.; Kwak, G.; Kwon, O. H.; Park, L. S., Effects of the binder polymer and powder type on the resolution and edge curl of a silver electrode formed by a photolithographic process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2009**, *113*, 2248-2255.

48. Tacke, R.; Mitcan, D.; Nab, J., Combining Fine Line Photoimageable with Multi-Step Thick Film for Improved Circuit Density. *J. Microelectron. Electron. Packag.* **2017**, *14*, 94-99.

49. Yu, X.; Pfaendtner, J.; Broadbelt, L. J., Ab Initio Study of Acrylate Polymerization Reactions: Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate Propagation. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6772-6782.

50. Shirai, M.; Mitsukura, K.; Okamura, H., Chain Propagation in UV Curing of Di(meth)acrylates. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1971-1976.

51. Nason, C.; Roper, T.; Hoyle, C.; Pojman, J. A., UV-Induced Frontal Polymerization of Multifunctional (Meth)acrylates. *Macromolecules* **2005**, *38*, 5506-5512.

52. Ebner, C.; Mitterer, J.; Eigruher, P.; Stieger, S.; Riess, G.; Kern, W., Ultra-High Through-Cure of (Meth)Acrylate Copolymers via Photofrontal Polymerization. *Polymers* **2020**, *12*.

53. Rees, M. T. L.; Russell, G. T.; Zammit, M. D.; Davis, T. P., Visible Light Pulsed-OPO-Laser Polymerization at 450 nm Employing a Bis(acylphosphine oxide) Photoinitiator. *Macromolecules* **1998**, *31*, 1763-1772.
54. Steyrer, B.; Neubauer, P.; Liska, R.; Stampfl, J., Visible Light Photoinitiator for 3D-Printing of Tough Methacrylate Resins. *Materials* **2017**, *10*.
55. Arslan, M.; Kiskan, B.; Yagci, Y., Post-Modification of Polybutadienes by Photoinduced Hydrogen Abstraction from Benzoxazines and Their Thermally Activated Curing. *Macromolecules* **2016**, *49*, 5026-5032.
56. Zhu, Z.; Ning, H.; Cai, W.; Wei, J.; Zhou, S.; Yao, R.; Lu, X.; Zhang, J.; Zhou, Z.; Peng, J., Morphology Modulation of Direct Inkjet Printing by Incorporating Polymers and Surfactants into a Sol-Gel Ink System. *Langmuir* **2018**, *34*, 6413-6419.
57. Kim, S. H.; Kwon, Y.; Han, Y. S.; Hur, Y.; Kwak, G.; Woo, C. M.; Hur, B. K.; Park, L. S., Effect of photosensitivity in acrylic photoreactive electrode pastes on line width uniformity for large-sized plasma display panels. *J. Appl. Polym. Sci.* **2008**, *107*, 658-666.
58. Zhuang, J.; Li, M.; Pu, Y.; Ragauskas, A.; Yoo, C., Observation of Potential Contaminants in Processed Biomass Using Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Appl. Sci.* **2020**, *10*.
59. Chen, B.; Zhou, D.; Zhu, L., Transitional Adsorption and Partition of Nonpolar and Polar Aromatic Contaminants by Biochars of Pine Needles with Different Pyrolytic Temperatures. *Environ. Sci. Technol.* **2008**, *42*, 5137-5143.
60. Ullah, R.; Ahmad, I.; Zheng, Y., Fourier Transform Infrared Spectroscopy of "Bisphenol A". *J. Spectrosc.* **2016**, *2016*, 1-5.
61. Munguia-Lopez, E. M.; Soto-Valdez, H., Effect of heat processing and storage time on migration of bisphenol A (BPA) and bisphenol A-diglycidyl ether (BADGE) to

- aqueous food simulant from Mexican can coatings. *J. Agric. Food Chem.* **2001**, *49*, 3666-71.
62. Chong, Y. K.; Krstina, J.; Le, T. P. T.; Moad, G.; Postma, A.; Rizzardo, E.; Thang, S. H., Thiocarbonylthio Compounds [SC(Ph)S-R] in Free Radical Polymerization with Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer (RAFT Polymerization). Role of the Free-Radical Leaving Group (R). *Macromolecules* **2003**, *36*, 2256-2272.
63. Furuncuoğlu, T.; Uğur, İ.; Değirmenci, İ.; Aviyente, V., Role of Chain Transfer Agents in Free Radical Polymerization Kinetics. *Macromolecules* **2010**, *43*, 1823-1835.
64. 陳必軒·2014·創新高精度印刷微鋼版結構設計暨製程技術開發·國立中山大學機械與機電工程研究所·碩士論文
65. Yoon, J.-C.; Hwang, J.; Thiagarajan, P.; Ruoff, R. S.; Jang, J.-H., Highly Enhanced Raman Scattering on Carbonized Polymer Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 21457-21463.
66. Okada, A.; Ogihara, T., Sintering Behavior of Silver Particles in Electrode for Multilayer Ceramic Substrate. *Key Eng. Mater.* **2009**, *421-422*, 289-292.