



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

使用有機銀錯合物製作高解析度導電銀線

Molecular Approach Toward High-resolution Electronic

Circuit using Silver-organic Complex

研究生：陳君豪

Jyun-Hao Chen

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 112 年 8 月

August 2023



國立中山大學化學系

碩士論文

Department of Chemistry

National Sun Yat-sen University

Master's Thesis

使用有機銀錯合物製作高解析度導電銀線

Molecular Approach Toward High-resolution Electronic

Circuit using Silver-organic Complex

研究生：陳君豪

Jyun-Hao Chem

指導教授：陳軍互 博士

Dr. Chun-Hu Chen

中華民國 112 年 8 月

August 2023

論文審定書

國立中山大學研究生學位論文審定書

本校化學系碩士班

研究生陳君豪（學號：M102020054）所提論文

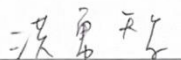
使用有機銀錯合物製作高解析度導電銀線

Molecular Approach Toward High-resolution Electronic Circuit using Silver-organic Complex

於中華民國 112 年 6 月 28 日經本委員會審查並舉行口試，符合碩士學位論文標準。

學位考試委員簽章：

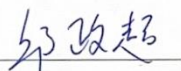
召集人 洪勇智



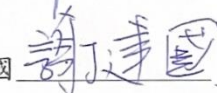
委員 陳軍互



委員 邱政超



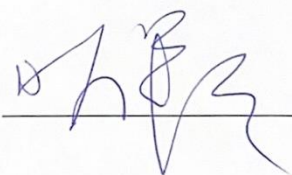
委員 謝建國



委員

委員

指導教授(陳軍互)



(簽名)

致謝

時光飛逝，在中山的這兩年，很快就過去了。由於本身為高雄人，所以一直都知道中山大學，也常常在家人口中聽到中山是一間很不錯也很漂亮的學校，最後也選擇在這間念碩士班。

首先，要感謝的是我的指導教授，陳軍互老師。由於本身就對材料方面研究較有興趣，因此當初很快就選擇了陳軍互老師作為我的指導教授。很謝謝陳老師這兩年對我的指導，不管是對於實驗的想法、設計，或者是報告時所呈現的表達方式、敘述邏輯等，老師都不遺餘力的在教我。最大的感觸就是在參加化學年會時，遇到我的大學同學，他們在聽了我的介紹以及看完我的海報之後，都稱讚說跟大學比起來我進步很多，我想若是沒有陳老師，我肯定無法進步這麼多。再來感謝擔任我口試委員的謝建國老師、洪勇智老師、以及邱政超老師，謝謝你們願意撥出時間參與我的口試，並給了我許多寶貴意見。

再來是感謝周澍程學長還有謝佳君學姐，我剛進來的時候就開始教我許多銀膠的知識，以及帶著我去公司親手教我做實驗，也告訴了我許多實驗上的技巧。澍程學長教了我許多使用 SEM 的技巧，尤其是在拍 cross-section 的技術，就是在這時學到的。然後佳君學姐的投影片真的做的很漂亮，不管是排版還是配色，都是我到現在都在模仿學習的對象，希望有朝一日能夠像學姐一樣做出漂亮的投影片。

接下來感謝的是後來新加入的博後-Vir，雖然他沒有直接參與我的研究，但每次 group meeting 報告自己的研究時，他每次都會很認真的幫我聽我的邏輯以及問一些很專業，我完全不會去思考到的問題，然後也會幫我解釋，真的很謝謝他，除此之外，因為他的加入，扎扎实實的幫我訓練了我的英文聽力以及口說。然後是博士生 Joey，也是一個很專業的博士，每次報告時也會問一些很專業、很化學的問題，讓我可以去思考，然後有 XRD 的問題時，問他就對了，他真的很厲害。然後是這學期才加入的 Mariel，在 4 月的時候，有幫忙短期的 CMOH，那時候跟她一起做實驗，結果一樣的實驗，她做成功，我做失敗，我想這就是博士生與碩士生的

差別，我會繼續努力加油的。最後是 Yanita，我們的專業翻譯員，常常在英語轟炸聽不懂的時候，跳出來幫我們翻譯，讓我們不會傻在台上，在我們報告時，也常常點出我們不會思考到的點，然後問什麼也幾乎都能回答我們，他們真的很厲害。

再來是我們的大學姐 aka 實驗室研究助理的劉昀佩學姊，兩年前畢業後選擇留下來，也因為有她在，什麼實驗上的問題都可以問她，學姊都會很樂意回答我們，後來還幫我修訂我的論文，讓我更知道說到底該怎麼寫論文，跟邏輯怎麼順才合理，也讓我交出第一版碩論給老師時，讓老師沒有高血壓，十分感謝學姊。接下來是感謝大我一屆的湯歲任學長及許婉筠學姊，歲任學長在我剛進來的時候，也帶著我一起做實驗，教我做石墨烯及銀胺相關的實驗，也教我很多儀器的操作，也從學長身上學到很多實驗技巧，以及報告的方式，最重要的學到如何不被老師罵，雖然還是常常被老師罵，但我真的從學長身上學到了很多；然後雖然跟婉筠學姊不同組，所以沒有太多實驗上的交流，但是有遇到困難時，也都很樂意幫我一起想，幫我解決，真的很謝謝她。

再來是我同屆的同學，黃睿洋，剛進來時，就一起在石墨烯組奮鬥加打滾，在任何方面上他都很樂意給予幫助，雖然他在去年有一次的 meeting 上因為不舒服請假放生我，讓我吸收了整整兩小時老師的炮火，但我還是不會怨恨他，在他有需要時給予他幫助，也因為這樣子的互相扶持，讓我可以順利撐完這兩年，如果他不再了，我想我唸到一半應該也會跟著消失。再來是下一屆的學弟妹，彥廷還有映婷。彥廷，一個感覺什麼都會的那個男人，但也真的幾乎什麼都會，是個稱職的實驗室工具人，我真的覺得他很厲害，很多東西都可以參與討論，並給出想法，雖然常常對專題生學弟們毛手毛腳，真的有一天他一定會被告，但我還是相信他是個好人；映婷，石墨烯組唯一的一個女生，很想要被大家當成小公主對待，然後夢想是找到屬於她的小王子，雖然現在轉職去做 CO₂ 了，但她仍是我們的一員，有了她，讓我們這組的陽氣沒有這麼重；她也是個很有想法的人，有問題問她，她也會盡其所能的一起想，一起討論。然後是不同組的佩瑾與璟翔，首先是璟翔，因為他就坐在我

旁邊，常常聽到他的抱怨、碎碎念還有髒話，有時候會聽了很煩躁然後叫他閉嘴，但他還是一個好人，常常會幫助我解決電腦上的問題，是一個稱職的電腦工具人；
佩瑾，目前唯二的學妹，幫助降低實驗室的男女比，很喜歡跟彥廷學弟一起講相聲逗大家開心，讓實驗室不會這麼死寂；在實驗上，也都很有自己的想法，有問題也都很樂意一起討論，從去年到現在，也真的覺得她進步很多，未來一年繼續加油。

最後是實驗室最年輕的專題生們，宜諺、宗翰、孟澤、冠廷還有新加入的靜為，雖然一票都是男的，大幅提升實驗室的男女比，但是有了他們，真的讓實驗室的氣氛變得很好，很吵雜。宜諺，很喜歡講爛笑話並從中得到成就感，也是帶起實驗室狂講爛笑話風潮的那個男人，腦袋很厲害，很有想法，對於自己的實驗很了解，也很佩服他可以時不時就想到爛笑話。宗翰，實驗室唯一橫跨三組的那個詹博，也很厲害，很有自己的想法，也很喜歡跟著討論，樂於做實驗，到了暑假還在狂做，有問題問他時，也會盡他所能的幫助我，低潮時也會聽我抱怨並安慰我，很謝謝他。孟澤，讓實驗室分貝數大幅提升的那個最吵雜的人，很喜歡尖叫，沒有他在，實驗室真的會很安靜。也是個很樂於做實驗的人，也很喜歡在我報告的時候問我問題，讓我去思考，讓我可以進步。冠廷，一個不怎麼講話的學弟，留下來在實驗室當研究生的你，加油，撐過去。靜為，新加入的專題生，很悶騷，好好把握當專題生的日子，之後你進碩班，你會懷念的。最後是新加入的碩班生，思翰及冠宏，未來兩年會很辛苦的，好好加油。在這邊要特別謝謝楊伯輝同學，在儀器壞掉的時候，兩肋插刀，鼎力相助，讓我的研究可以更完整。

最後感謝所有在中山大學認識以及幫助過我的人，及勤凱科技股份有限公司，讓我可以去公司做實驗，完成我的研究。然後謝謝我的父母，讓我可以無後顧之憂地在學校學習，進行研究，真的非常謝謝你們，在中山大學的兩年真的很辛苦，因為遇到的所有幫助我的人，才能讓我順利的過完這兩年，成功的畢業，謝謝你們。

君豪 陳

2023 年 8 月 於中山大學 化學系

摘要

現今科技產品的發展趨勢逐漸走向微小及多功能化，若需同時具備此兩項條件，表示在相同的基板面積下，須放入更多的電子零件，因此用來傳輸訊息的電子電路就必須做成高解析度的形式。而目前最成熟的製程技術為網版印刷及光學微影製程，然而前者容易在製作過程中產生油墨外擴的問題造成低解析度；後者雖然可以達到奈米等級的解析度，但過程較為繁複，且人力成本高。

相較於光學微影技術複雜的製作過程，本研究直接將金屬導電填料添加至感光銀漿，其優勢為僅須利用網版印刷技術把漿料印刷在基板上，再藉由光學微影技術的曝光及顯影兩步驟即可進行導電線路的製作。而在使用感光銀漿進行高解析度線路製作時，會遇到兩種問題：

- I. 線路的製作過程中，發現因為所使用的銀粉是微米尺寸，所以在曝光時容易擋住紫外光，降低其透射到底部的機率，使得線路底部固化程度較低，故在顯影時較難抵擋顯影液的衝擊而被沖洗掉，讓線路呈現上寬下窄的情形，稱之為底切現象。
- II. 在高解析度下，因為線寬窄的緣故，故截面積較小，透過電阻公式可知道電阻值與其呈負相關，因此電阻值較高。為了維持良好導電度及高解析度，將線路厚度提升，藉由增加截面積來降低電阻值，而在底切問題未解決前，線路厚度越厚，越容易受到顯影液的衝擊，因此為了在高解析度下，製作出厚度較厚的線路，就必須解決底切問題。

在本研究當中，透過實驗數據證實微米銀粉會擋光，若是要減緩底切就必須解決銀粉擋光的問題。而藉由先前的研究發現，有機銀錯合物可受熱或光解形成奈米銀。因此選用具有光感性的草酸銀，部分替換漿料中的微米銀粉，在照光固化的同時，讓草酸銀還原出奈米銀，增加紫外光透射到底部的機率，使線路底部固化程度提升，減緩底切現象。藉由有機銀的添加，底切由原本 1.74 的進一步減緩到 1.005。而解析度由原本最細線及寬線距 25 及 25 微米，下降至 8 及 15 微米。而在解析

度的鑑定當中，發現若是草酸銀添加過多會導致嚴重的光散射，進而產生外擴現象，因此在添加有機銀時，添加量不可過多。最後，因為底切現象的改善，本研究成功製作出縱橫比為 0.64 的導電線路。在測試體積電阻率之後，阻值可達 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，已符合業界上的需求。

關鍵字：感光銀漿、解析度、底切、草酸銀、高縱橫比

Abstract

The development trend of today's technology products is gradually moving towards miniaturization and multi-functionality. If these two conditions must be met at the same time, it means that more electronic components must be placed in the same substrate area. Therefore, the electronic circuits must be in high-resolution.

The current mature processes for conducting metal line patterns are screen printing and photolithography, but the former has a resolution limit of 100 μm , which is difficult to be further reduced. Although the latter can achieve a much higher resolution, the process is more complicated. This research attempts to combine the features of the both processes and to yield a new procedure capable of adopting simple operation together with a higher resolution, than screen printing.

With the addition of silver-organic complex (i.e., silver oxalate), the undercut was mitigated from 1.74 to 1.005, which is much superior to the case of adding silver nano powder. The highest resolution, defined by line width/line gap ($L_{\text{wid}}/L_{\text{gap}}$) is reduced to be 8/15 μm . The adding amounts of silver oxalate can directly manipulate the final resolution, while the four tested adding amounts (0%, 13%, 25%, 50%) exhibit the optimal resolution in the 25% sample. Finally, due to the improvement of the undercut phenomenon, a conductive line with an aspect ratio of 0.64 was successfully fabricated in this study. After testing the volume resistivity, the resistance value can reach $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$, has met the needs of the industry.

Keywords : Photosensitive silver paste, High resolution, Undercut, Silver oxalate, High aspect ratio

目錄

論文審定書	i
致謝	ii
摘要	v
Abstract.....	vii
目錄	viii
圖目錄	xi
表目錄	xv
方程式	xvi
第一章、緒論	1
1.1 研究動機	1
1.2 研究背景	3
1.2.1 網版印刷原理及限制	3
1.2.2 光學微影製程	4
1.2.3 掀離製程	6
1.2.4 感光漿料介紹	7
1.2.5 金屬有機物分解	12
1.2.6 高縱橫比導電線路	13
1.2.7 感光銀漿之缺點	15
1.3 文獻回顧	18
1.3.1 造成底切之原因	18
1.3.2 有機銀錯合物的影響	20
第二章、實驗方法及鑑定	23
2.1 實驗藥品	23
2.2 實驗儀器	24

2.2.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)	24
2.2.2 3D 光學顯微鏡 (Three-dimension optical microscope)	24
2.2.3 全反射傅立葉轉換紅外線光譜儀 ((Fourier-transform infrared spectroscopy attenuated total reflection, FTIR-ATR).....	24
2.2.4 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)	24
2.2.5 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)	25
2.2.6 網版印刷機 (Screening printing machine)	25
2.2.7 曝光機 (Exposure machine).....	25
2.2.8 方形高溫爐 (High temperature furnace)	25
2.2.9 鍍金機 (Gold coater).....	25
2.2.10 光罩 (Mask).....	26
2.2.11 二點探針電阻量測儀 (Two-point probe resistance meter)	27
2.3 實驗方法	28
2.3.1 草酸銀合成	28
2.3.2 感光銀漿製作	28
2.3.3 光學微影實驗方法之流程	28
2.3.4 感光銀漿燒結	29
第三章、實驗結果	30
3.1 草酸銀鑑定	30
3.1.1 X 光繞射儀 (XRD)	30
3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)	31
3.1.3 草酸銀轉換成奈米銀之 XRD.....	32
3.1.4 熱重分析儀 (TGA)	33
3.2 草酸銀抑制底切現象	34
3.3 底切現象抑制後之解析度	37

3.3.1 草酸銀添加之外擴現象	39
3.4 增加線路厚度	44
3.5 感光銀漿之燒結條件與體積電阻率計算	47
3.5.1 感光銀漿燒結	47
3.5.2 燒結後銀線之體積電阻率量測	50
第四章、實驗討論	52
4.1 草酸銀照光後的還原機制	52
4.2 奈米銀對底切的影響	54
4.3 截面積與體積電阻率的比較	58
第五章、結論	60
第六章、參考文獻	61

圖目錄

圖 1-1 網版印刷導致外擴情形(α 為外擴範圍)	3
圖 1-2 光學微影製程步驟	5
圖 1-3 掀離製程步驟	6
圖 1-4 磷氧化物光起始劑的裂解反應機制圖	8
圖 1-5 感光銀漿製程示意圖	10
圖 1-6 積層陶瓷電容之內電極示意圖	11
圖 1-7 不同墨水之工作示意圖 (a) particle ink、(b) MOD ink.....	12
圖 1-8 3D 列印製備導電線路的過程	14
圖 1-9 感光銀漿之底切現象	15
圖 1-10 底切未解決前，不同線寬顯影前後的外觀示意圖。其中 (a) 為線路顯影前、(b) 為單層厚度，且假設底切速率為 1 微米/秒、(c) 為三倍厚度，且底切速率提升為 5 微米/秒。而淺藍色數字為預估下層線路被顯影液完全侵蝕所需之秒數。	17
圖 1-11 文獻中作者所使用的製程示意圖與 SEM 鑑定圖。(a) 製程圖，(b) 導線剝落導致附著於其他線路上，(c) 底切問題導致的 T 字型線路.....	18
圖 1-12 (a)為市售銀粉，粒徑為 2.4 μm , (b, c)為自行合成的銀粉，粒徑分別為 0.4 及 2.2 μm	19
圖 1-13 添加不同粒徑銀粉下的 SEM 圖。(a)為使用粒徑 0.4 μm 銀粉製作的線路	

平面圖、(b)為使用粒徑 2.2 μm 銀粉製作的線路剖面圖.....	19
圖 1-14 含有不同比例有機銀的導電膠 SEM 平面圖。(a, b) 無有機銀、(c, d) 添加 7 wt% 有機銀，其中 (b, d) 為 (a, c) 的放大圖。.....	20
圖 1-15 有機銀墨水製備過程	21
圖 1-16 利用噴墨印刷所製作出來的導電線路。(a)最細線距為 43 μm (黃色數字)、(b)最細線距為 16 μm (黃色數字)	21
圖 1-17 草酸銀油墨在不同照光時間下的 SEM 平面圖與溫度折線圖。溫度分別為 (i) 30°C (ii) 60°C (iii) 140°C (iv) 140°C.....	22
圖 2-1 不同設計之光罩圖。(a, b) 為勤凱科技所提供，(c, d) 為先前實驗室學姊所設計的光罩，其中 (c) 為光罩設計圖、(d) 為狗骨頭設計之圖案.....	26
圖 3-1 草酸銀之 X 光繞射圖。(a)自行合成之草酸銀 (b) 草酸銀的標準峰值 .	30
圖 3-2 草酸銀照光前後的 SEM 圖。(a, b) 為照光前、(b, d)為照光後。其中 (b)、(d) 為 (a)、(c) 的放大圖	31
圖 3-3 草酸銀照光前後的 XRD，以及銀跟草酸銀的 XRD 標準圖譜	32
圖 3-4 草酸銀的熱重分析儀結果圖	33
圖 3-5 有無添加銀粉之 SEM 剖面圖。(a) 含有球狀銀粉下的線路剖面圖、(b) 未含有球狀銀粉的線路剖面圖.....	34
圖 3-6 添加有機銀減緩底切示意圖。(a) 使用微米銀粉，(b) 添加有機銀後 ..	35
圖 3-7 不同比例草酸銀替代之線路剖面圖。(a) 未添加草酸銀、(b) 13%、(c) 25%、	

(d) 50%.....	36
圖 3-8 光罩之 3D 光學顯微鏡圖。黃色虛線左側為單線線寬、右側為線距	37
圖 3-9 不同比例草酸銀替代之銀漿解析度。(a) 0%，(b) 13%，(c) 25%，(d) 50%。	
其中紅框為最細線寬、黃框為最細線距.....	38
圖 3-10 不同草酸銀替代比例之 3D 光學顯微鏡圖。(a) 0%草酸銀替代，右側為 25 μm 放大圖及 SEM 平面圖 (b) 50%草酸銀替代，右側為 25 μm 放大圖及 SEM 平面圖.....	39
圖 3-11 50% 草酸銀替代之漿料線路剖面圖，其中 (b) 為 (a) 的放大圖。而橘框為堆積在底部的草酸銀與奈米銀.....	41
圖 3-12 各比例下的 SEM 平面圖。以 (a) 0% (b) 13% (c) 25% (d) 50% 草酸銀部分替換微米銀粉.....	42
圖 3-13 各比例銀漿之最細線寬 SEM 平面圖。以 (a) 0% (b) 13% (c) 25% (d) 50% 草酸銀部分替換.....	42
圖 3-14 50% 草酸銀替代之線路在不同曝光時間下之 SEM 圖。(a~d) 分別為 60, 50, 40, 30 秒.....	42
圖 3-15 瑞利散射與米氏散射示意圖	43
圖 3-16 底切解決前後的線路顯影示意圖。(a) 底切未解決、(b) 底切已解決	44
圖 3-17 線路厚度增加後的 SEM 剖面圖。(a, c) 兩層厚度、(b, d) 三層厚度。其	

中(a, b) 為 13%草酸銀替代、(b, d) 為 25%草酸銀替代。	45
圖 3-18 經不同升溫條件進行燒結後的線路 SEM 平面圖。(a) 未有 200°C 升溫， (b) 經 200°C 升溫	48
圖 3-19 不同燒結溫度下的線路 SEM 剖面圖。(a) 200°C, (b) 380°C, (c) 600°C, (d) 850°C	48
圖 3-20 線路燒結後之 XRD 圖，其中最上面為 200°C 燒結後的線路訊號，中間 為氧化鋁基板之訊號，最下面為銀的標準訊號	49
圖 3-21 兩點探針量測示意圖與線路燒結完全後的 SEM 平面圖	50
圖 4-1 文獻中所使用的草酸銀油墨，在照光後還原的銀粒子 SEM 圖。(i)~(iv)分 別為不同溫度下，油墨的 SEM 圖、溫度分別為 30°C、60°C、140°C、140°C	52
圖 4-2 印刷完成之銀漿曝光 60 秒後的照片。(a) 含有草酸銀、(b) 僅微米銀粉。 (照片皆在黃光室下拍攝	53
圖 4-3 不同銀線之 SEM 剖面圖。(a, b) 未添加奈米銀，(c, d) 添加銀胺溶液，(e, f) 添加奈米銀。其中(b)、(d)、(f) 為 (a)、(c)、(e) 的放大圖	55
圖 4-4 不同尺寸之銀粉的線路 SEM 平面圖。(a)粒徑為 2.4 微米、(b)為 0.4 微米	56

表目錄

表 1 不同比例草酸銀替代後，線路之上下寬與底切率.....	36
表 2 不同比例草酸銀替代後的理論與實際線寬及外擴率.....	43
表 3 高解析度下，不同比例草酸銀替代後的理論與實際線寬及外擴率.....	43
表 4 不同曝光時間下，50% 草酸銀替代之線路的外擴率	43
表 5 13%與 25%草酸銀替代後，兩倍厚度與上下寬量測	45
表 6 13%與 25%草酸銀替代後，三倍厚度與上下寬量測	45
表 7 25%草酸銀替代之銀漿在不同線寬下，燒結前後的寬度與收縮率計算	51
表 8 不同感光銀漿之線寬、線厚、截面積、體積電阻率之統整.....	58

方程式

式 1 底切定義式.....	1
式 2 酸鹼中和反應之反應式.....	9
式 3 電阻公式.....	13
式 4 縱橫比定義式.....	13
式 5 有機銀分解反應式.....	20
式 6 體積電阻率公式.....	27
式 7 草酸銀分解反應式.....	33
式 8 外擴比例計算式.....	40
式 9 橢圓截面積計算.....	58

第一章、緒論

1.1 研究動機

電子產品中，若要同時維持微小及多功能化的條件，就需要在有限的體積下，置入更多的被動與主動的電子零件，而這會造成電子構裝密度提升。因此為了滿足此發展趨勢，將傳輸訊息的電子電路解析度提升是必須的¹⁻⁵。

在目前製作導電線路的研究當中，網版印刷為最成熟的技術，因為可快速且大面積的製作出線路^{6,7}。但是此方法在製作過程中，會因為手法問題，容易在印刷時，使油墨在基板間滲出，導致線路外擴，使解析度降低，而目前網版印刷的解析度極限為 100 微米⁸。而另一種製作導電線路的方法，為光學微影製程。首先，進行金屬薄膜沉積與塗布光阻劑後，藉由曝光及顯影的方式，將光罩上的線路圖案轉印至光阻劑上^{9,10}，再進行蝕刻使金屬薄膜形成與光阻劑相同的圖案，最後以剝離的方式將光阻劑去除，完成金屬導線製作。雖然光學微影製成的方法，可以製作出解析度高達奈米等級的線路，但是其方法非常繁複，因此為了解決程序複雜的問題，在本研究中，直接將金屬物質添加至漿料，藉由網版印刷進行塗布，再經由曝光及顯影兩動作即可完成線路製作。此漿料為了具有良好的導電度，常使用球狀銀粉作為導電填料，因此稱此漿料為感光銀漿。而在目前的研究當中，發現在製程中容易有底切問題發生，而底切現象指的是線路因為底部的線路固化程度不足，在顯影時容易有上下層寬度不同的差異，因此底切的定義式為：

$$\text{底切率 (Undercut ratio)} = \frac{\text{上層線寬(微米)}}{\text{下層線寬(微米)}}$$

式 1 底切定義式

而高解析度的線路由於線寬較窄，更容易因顯影液的沖洗造成附著力變差，而使線路由基板上剝落，因此為了提高解析度，必須將底切問題解決。

除了高解析度外，導電性也是一大需求。在高解析度下，由於線寬較細，較難維持高導電度，而藉由電阻的公式，可以知道在線寬固定的情形下，將截面積增加，可以減少電阻，進而降低體積電阻率，因此製作出線寬窄，厚度厚的高縱橫比線路

^{11, 12}。而目前製作高縱橫比導電線路的方法，包括 Aerosol Jet Printing^{13, 14}、3D printing¹⁵⁻¹⁸、Electroless plating^{19, 20}等，但是這些方法較為繁瑣而且耗時。而光學微影方法較為簡易而快速，其缺點即為底切現象，而在更高的線路厚度下，越容易受到底切影響，因此要製作出高縱橫比的導電線路也必須解決底切。

而目前推測造成底切的原因為使用的球狀銀粉容易堆積在線路底部，在曝光過程中擋住紫外光²¹⁻²³，使紫外光無法透射到線路底部，因此底層無法產生交聯反應而固化，促使底層容易在顯影過程中，被顯影液侵蝕造成嚴重的底切現象。所以為了解決擋光問題，本研究使用草酸銀等有機銀錯合物在照光後會分解還原成奈米銀的性質²⁴⁻²⁹，部分替換原本銀漿中的球狀銀粉，提升紫外光穿透至底部的機率，使底層固化程度提升，解決底切問題。若成功解決，即可應用在解析度提升及多層線路的製作當中^{30, 31}。

1.2 研究背景

1.2.1 網版印刷原理及限制

為目前製作線路中最成熟的方法。而網版印刷由印刷油墨、墨刀、刮刀、網版等組成。印刷方法為使用墨刀在網版上均勻塗佈適量的油墨，接著再用刮刀將油墨印刷在基板上，即可將所需要的圖案由網版轉印至基板上。由於印刷過程簡易且快速，適合線路大量生產及低成本的製造，因此目前廣泛的應用在各個領域當中。其範圍包含了各種電子產品，例如導電油墨³²⁻³⁴、透明導電極^{35, 36}、金屬電極³³、金屬陣列^{37, 38}、可撓式導電薄膜³⁷等、除了這些應用外，也常使用在綠能方面，像是太陽能電池³⁹等。

而網版印刷的技術限制在於，當刮刀將油墨透過網版印刷在基板上的過程中，會因為手法不當，造成在刮刀施予壓力給油墨時，容易於基板與網板之間滲出，印刷之後會使線路有外擴的情形產生^{8, 32}，如圖 1-1 所示。此情形在圖案具有轉角處的地方更為明顯。在印刷更複雜的圖案時，對於解析度的要求會更高，因此在印刷完成後，精細的圖案會因為油墨外擴而無法良好呈現。目前網版印刷技術的解析度極限為線寬線距在 100 微米左右⁸，若要提升解析度，會因為油墨外擴而具有一定的困難度。而在線寬線距為 100 微米的解析度下，較難符合電子產品微小化的發展趨勢，因此目前已開始使用光學微影製程技術替代網版印刷，來製作更高解析度的導電線路。

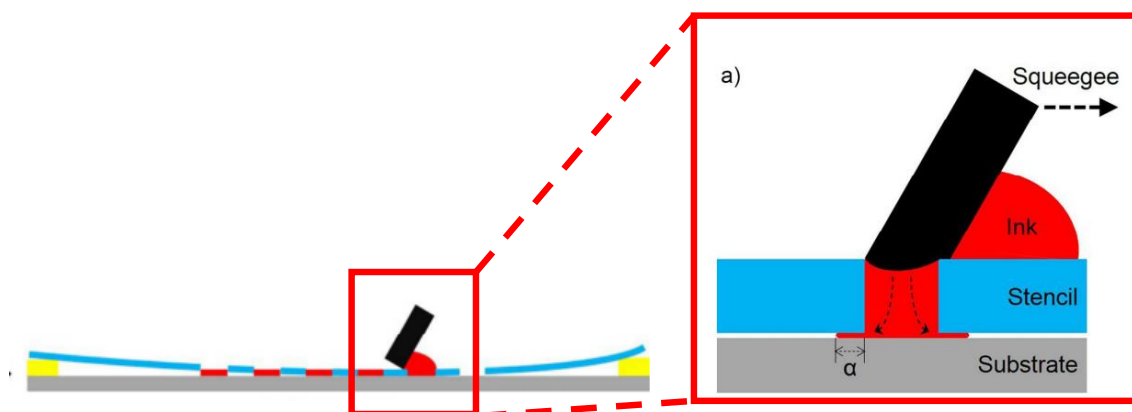


圖 1-1 網版印刷導致外擴情形(α 為外擴範圍)⁸

1.2.2 光學微影製程

光學微影製程的主要原理是使用光的直進性，將光罩上的圖案轉印至基板上。由於在製作過程中，是使用光源來進行圖案轉印，因此不會有油墨外擴的問題，可製作出更高解析度的導電線路，目前已是業界經常用來製作線路的方法⁴⁰⁻⁴²。

首先，在基板上使用化學氣相沉積 (CVD) 或是物理氣相沉積 (PVD) 的方式製作金屬層，接著以旋轉塗布進行光阻劑的塗布。下一步進行烘烤，將光阻劑內的溶劑去除。再來把設計過的光罩覆蓋於基板上並進行曝光，使光罩上的圖案留在光阻劑上，而光阻劑又分為正型與負型光阻劑，正型光阻劑的特性為，曝光區域在照光後會產生光化學反應而溶於顯影液，留下未曝光區域的圖案；負型光阻劑則相反，有照到光的區域會固化而不溶於顯影液，未曝光區域則會溶解。曝完光後使用顯影液將光阻劑去除，完成後進行烘烤的步驟。根據自身用途可選用不同種類的光阻劑。再來就是使用電漿進行乾式蝕刻或是酸性溶液進行濕式蝕刻，使金屬層可以保留有與光阻劑相同的圖案，最後選用與光阻劑配合的溶劑，將金屬層上的光阻劑剝離，即可留下所需要的金屬導電線路。在光學微影製程的製作過程中，由於光罩與線路的密合度高且不會有外部施壓的情形，不會像網版印刷一樣有油墨外擴的狀況出現。線路上的圖案也源自於光罩，因此可製作出比網版印刷更高解析度的導電線路。製作步驟如圖 1-2。

雖然光學微影製程相較於網版印刷，可以製作出解析度達奈米等級的線路，但仍有缺點。在製作過程中需經過金屬沉積、光阻劑塗布、曝光、顯影、蝕刻、剝離等六步，會耗費許多人力及儀器，產生較高的時間及成本，故此方法的方便性仍有待改善。

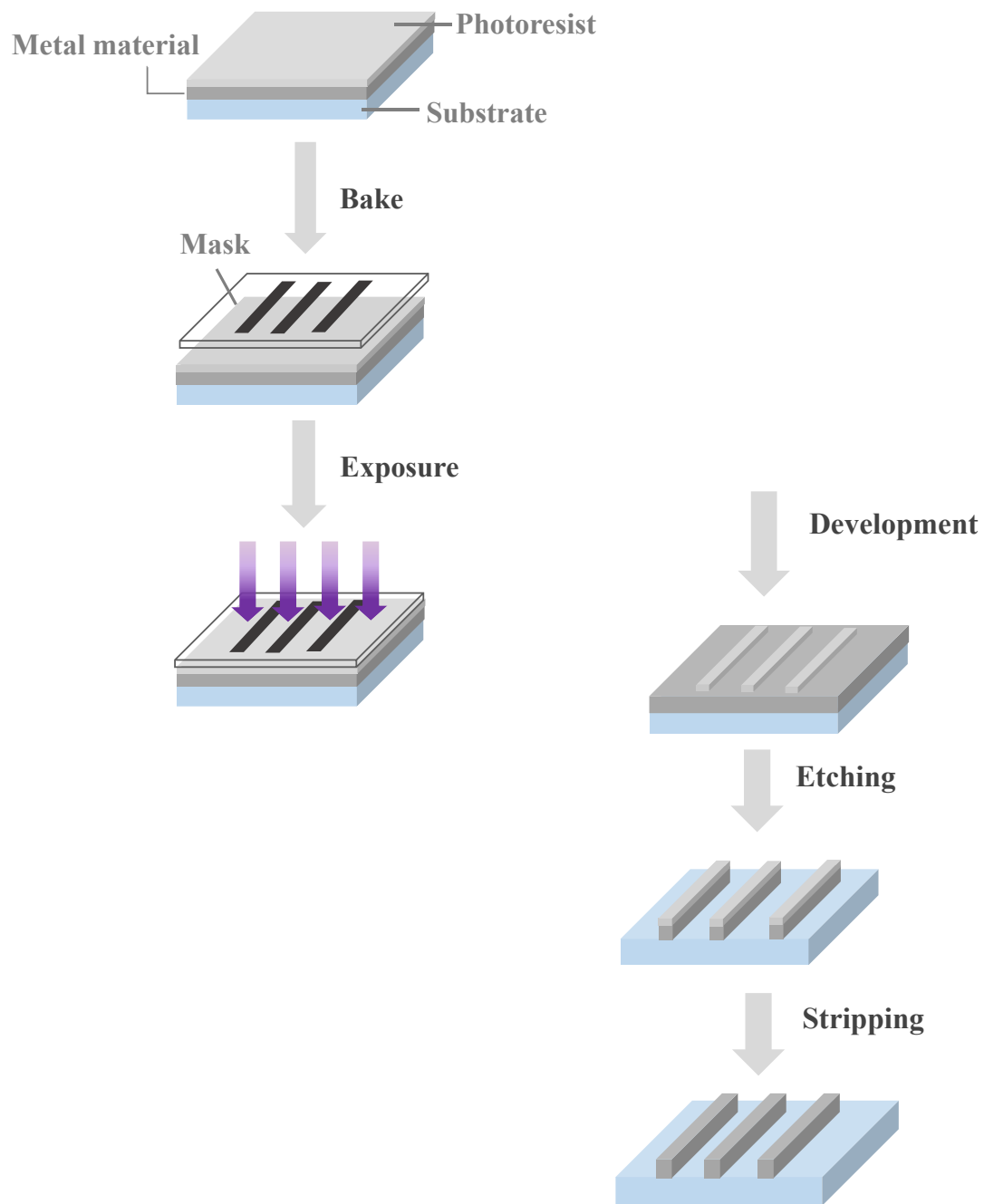


圖 1-2 光學微影製程步驟⁴⁰

1.2.3 掀離製程

而掀離製程 (Lift-off)，則是另一種製作金屬導線的方法⁴³⁻⁴⁵。與光學微影製程不同的地方在於，先在基板上塗布光阻劑，並進行烘烤使溶劑去除，再使用紫外光進行曝光。由於使用的為負型光阻劑，因此照光的部分會固化，未曝光的區域則藉由顯影液清除。接著使用濺鍍的方式，將金屬沉積上去，即可將凹槽填滿金屬。最後再使用剝離的方式，將不需要的光阻及金屬部分去除，即可完成導線製作。製作過程如圖 1-3。透過此方法製作出來的線路解析度，相比於網版印刷也是大幅提升。最細線寬線距與光學微影製程相同，皆可達奈米等級。

雖然此方法亦可製作出高解析度的導線，但也有缺點存在：在金屬沉積的過程中，除了光阻劑的表面及凹槽外，側面也有可能被金屬覆蓋如圖 1-3 紅框處所示，這會影響到最後去除光阻劑的步驟中，產生清除不完全並殘留在基板上的問題⁴⁵。

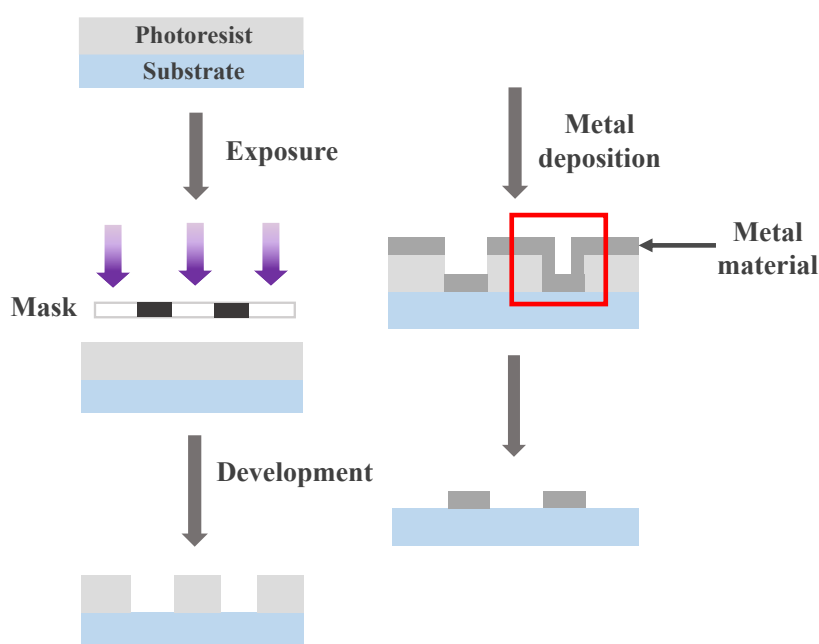


圖 1-3 掀離製程步驟⁴⁵

1.2.4 感光漿料介紹

感光漿料為負型光阻型的複合材料，而負型光阻的工作原理為有曝光的部分會進行交聯反應並固化，而且通常會使用紫外光當作曝光光源，因此又稱為 UV 固化型導電漿⁴⁶⁻⁴⁹。而漿料主要成分為金屬導電填料、感光型樹脂、光起始劑、光敏劑與反應單體。再根據所使用的金屬導電填料可區分為感光銀漿與感光銅漿。雖然銅的導電性良好且價格便宜，也會使用於業界，但是因為銅本身非常容易氧化，在製作過程中即有可能形成氧化銅而使線路導電性降低，因此不考慮銅漿作為研究漿料。而銀的導電性佳，本身性質也很穩定，較不易氧化，因此本研究使用的金屬導電填料選擇銀粉。而感光銀漿的工作機制為使用紫外光照射具光感性的光起始劑，使其裂解並產生自由基，讓反應單體或寡聚物上的不飽和 C=C 鍵產生交聯反應，讓原本小分子量的單體交聯成分子量較大的高分子聚合物⁴⁹⁻⁵¹。由此一連串的反应，使漿料在照光後可以固化，讓整體結構變得較為穩固，在顯影過程中可以抵擋顯影液的沖洗，使線路可以良好的附著在基板上。未曝光的部分則因未固化，因此在顯影時因黏著劑中的 -COOH 官能基與鹼性顯影液，進行中和反應產生鹽類並沖洗掉。

由於銀的穩定性，因此本研究選擇感光銀漿進行實驗並深入探討。而感光銀漿由金屬導電填料、反應單體、光起始劑、光敏劑、黏著劑、溶劑、與其他添加劑組成，以下會分別介紹各個成分的用途。

(1) 銀粉

作為導電填料成分。相較於銅粉，穩定性高且不易氧化，因此選擇銀粉作為導電物質。商用銀粉經常會在表面塗佈有機物質，防止銀粉團聚並可均勻分散在溶液當中^{52,53}。而感光銀漿中通常使用球狀銀粉而非片狀銀粉，原因為片狀銀粉在分散時容易相互堆疊，造成在曝光時會擋住光源，使光無法穿透至線路的底部並進行固化，因此在顯影的時候，因為底部的固化程度不足，而無法抵擋

顯影液的沖洗產生底切問題，在持續的顯影過程中，最終會導致線路從基板上剝離，使得解析度變差。

(2) 反應單體

大多使用丙烯酸酯系列化合物作為單體，其結構中有許多 C=C 不飽和鍵。主要透過光起始劑照光後所產生的自由基，與單體上的 C=C 鍵進行聚合反應⁵⁴⁻⁵⁶，形成更大分子量的物質，使線路可以抵擋顯影液的沖洗。透過在反應單體上接有其他官能基的多寡，可區分為單官能基與多官能基等。在單官能基的單體當中，因為反應位點僅有一個，因此形成的高分子聚合物分子量較小，漿料在固化後較為柔軟，內部應力相對較弱，因此附著力好。而多官能基由於反應位點不只一個，固化後的漿料硬度較高，容易脆裂，且較難與基板吻合。因此在應用上，可根據不同產品要求，選擇單及多官能基團，進行線路製作。

(3) 光起始劑

具有光感性的物質，在吸收紫外光後會裂解生成自由基，並與反應單體或是黏著劑上的 C=C 不飽和鍵進行聚合反應，使漿料固化。而聚合程度的高低會根據光起始劑的濃度而影響。而在本研究中，光起始劑的選擇為使用磷氧化物，其裂解形成自由基的過程如圖 1-4^{57, 58}。此種光起始劑的反應機制經常使用在丙烯酸酯系列化合物的聚合反應。

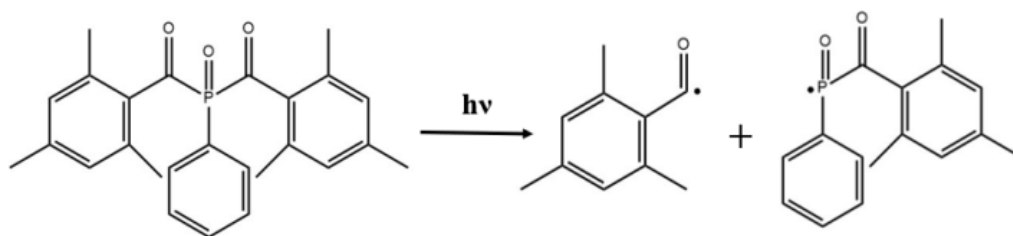


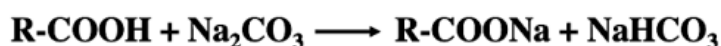
圖 1-4 磷氧化物光起始劑的裂解反應機制圖

(4) 光敏劑

具有光感性的物質，本研究使用的是具有苯環以及胺官能基的光敏劑。透過先前的研究發現在漿料體系中，若僅加入光起始劑，無法產生足夠的自由基片段，因此會添加光敏劑輔助光起始劑生成自由基片段以進行聚合反應⁵⁹。

(5) 黏著劑

黏著劑具有一定的黏度及成膜性，主要用途為使漿料可以附著於基板上。而在本實驗中的黏著劑以丙烯酸酯系列的樹酯為主要成分。而除了丙烯酸酯原本就具有的 C=C 不飽和鍵之外，也含有-COOH 和-OH 等官能基團⁴⁷。-COOH 官能基團可讓未曝到光的漿料在顯影時能和鹼性的顯影液進行中和反應產生鹽類並沖洗掉⁶⁰，酸鹼中和反應機制如式 2 所示。由於黏著劑可以提供附著力，因此可以透過改變黏著劑的分子結構進而改變漿料的物理性質，像是拉伸能力與機械強度等。



式 2 酸鹼中和反應之反應式

(6) 溶劑

用途為輔助銀粉更均勻的分散在漿料內。此外，也可透過溶劑調整感光銀漿的黏性還有流動性。經常會選用揮發性高的溶劑，使其在軟烤的時候能夠完全被去除，進而避免溶劑殘留，而影響到感光銀漿的性質。

(7) 其他添加劑

在感光銀漿當中，還會添加其他物質，像是分散劑、流平劑等。用途為避免銀粉自身團聚，造成在漿料中不能分散均勻的問題；並降低表面張力⁶¹，讓塗層在乾燥後可以保持平滑與均勻。若未分散均勻或是表面張力太高，皆會影響顯影後線路的呈現效果與導電性。

感光導電漿的優勢在於，會先使用網版印刷機，印刷在不同的基板上。與一般光學微影製程步驟以 CVD、PVD 的等方式相比，此方法可以大面積的印刷，也較為簡易。在印刷完成後，使用光學微影製程中的曝光以及顯影兩個步驟進行圖案轉印，此方法可以避免因手法不當造成的油墨外擴，進而提升線路的解析度，製程示意圖如圖 1-5 所示。結合網版印刷以及光學微影製程中，曝光及顯影兩步驟，即可大面積製作高解析度的導電線路。

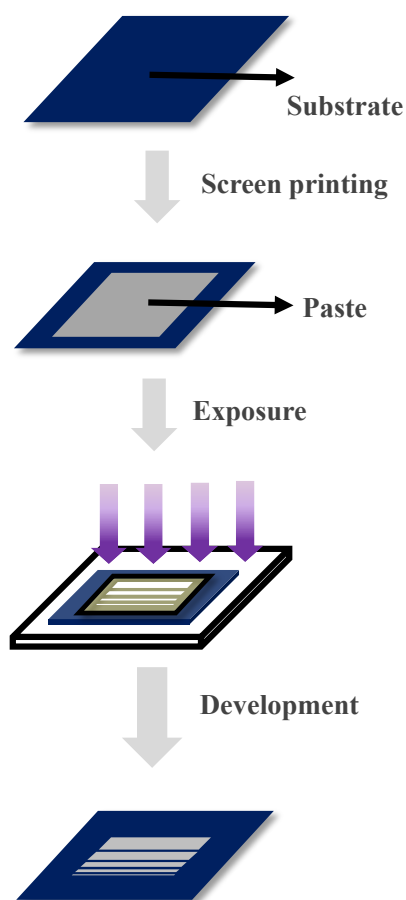


圖 1-5 感光銀漿製程示意圖

目前感光銀漿應用的範圍包括無線電波識別¹ (Radio Frequency Identification, RFID)、電路板與載板製作、積層陶瓷電容⁶² (Multi-Layer Ceramic Capacitor, MLCC)、低溫陶瓷共燒 (Low Temperature Co-fired Ceramic, LTCC)、半導體封裝等。根據不同的用途，體積電阻率的要求也不同，範圍大約在 $10^{-4}\sim 10^{-6}(\Omega\cdot\text{cm})$ 。

由於電容在電子產品中的功用為暫存電路中的電能，其構造為兩片導體所組成。導體的面積越大，可以儲存的電荷量越多，電容值也越大。因此在陶瓷電容中，電容量的大小與電極面積成正比，而電極的製作方式經常會先使用網版印刷，將導體印刷在基板上接著進行堆疊共燒，隨著堆疊層數增加，電極的總面積也會上升，使電容量增加。因此，若是解析度越高，則可以在相同的面積下，置入更多的導體，再堆疊共燒後，可以擁有更高的電極面積，使電容量大幅提升⁶³。網版印刷目前的解析度極限為 100 微米，若是要在相同面積下擁有更高的電容量，則必須將解析度提升。而感光銀漿目前的解析度可達 20 微米，相較於網版印刷的 100 微米，可以大幅提升電極面積，使電容量更高。因此，像是 5G 通訊技術，電動車等需要高電容量的電子產品⁶⁴，就需要以高解析度型式做出來的陶瓷電容，而感光銀漿則可滿足此需求。而積層陶瓷電容的內電極如圖 1-6 所示。

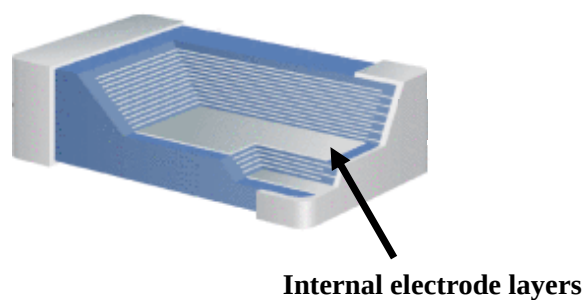


圖 1-6 積層陶瓷電容之內電極示意圖⁶²

1.2.5 金屬有機物分解

金屬有機物分解技術 (Metal-organic decomposition, MOD)⁶⁵⁻⁶⁸ 是一種使用包含金屬陽離子以及陰離子的化合物，進行加熱或是照光使其分解並還原成金屬的技術⁶⁹⁻⁷²。而金屬離子則是因為銀具有高導電度及良好的穩定性，故選擇銀做為金屬離子，則此化合物稱為有機銀錯合物。目前已有許多研究將有機銀錯合物應用在導電油墨當中，其優勢為分解溫度較低，當加熱溫度來到 100~200 度時，有機銀即可分解形成銀粒子。此外，相較於金屬銀的密度(10.49 g/cm^3)，有機銀的密度較低，像是草酸銀僅為 5 g/cm^3 ，數值為金屬銀的一半。因此在製作成漿料時，有機銀錯合物較能均勻的分散在膠體，不會因為密度差異過大，產生銀堆積在底部的問題。

然而當製作成一般的墨水進行噴墨印刷時，金屬銀雖然具有較高的導電度，但通常會添加界面活性劑防止銀顆粒團聚，且因為密度較大，在進行噴墨印刷時也容易造成噴嘴堵塞⁶⁵。相較之下，有機銀錯合物，因為含有有機官能基，只要選擇好適當的溶劑即可進行分散，在印刷的過程中不會有顆粒出現，因此不會堵塞噴嘴。印刷完成後再進行燒結就能得到銀。綜合分解溫度低、在膠體及墨水中分散性較好的優勢，有機銀錯合物已非常廣泛的使用在導電墨水、導電線路的製作當中。而圖 1-7 則為 particle ink 及 MOD ink 在製備墨水及印刷時的工作圖。

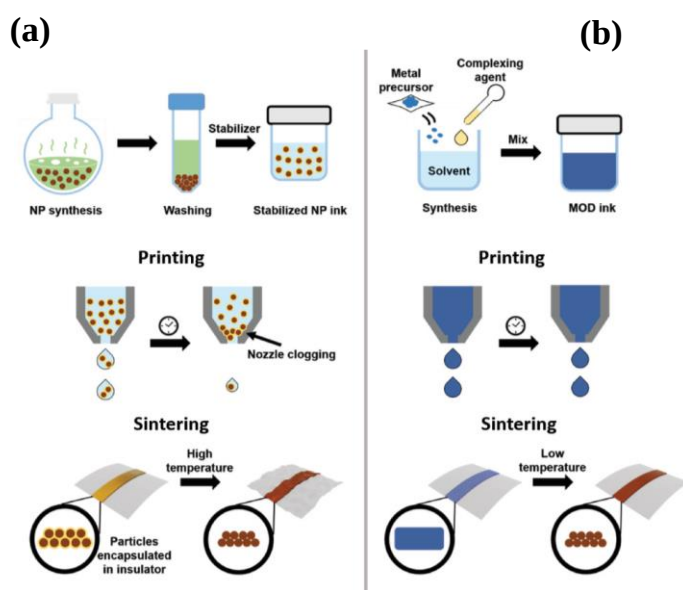


圖 1-7 不同墨水之工作示意圖 (a) particle ink、(b) MOD ink⁶³

1.2.6 高縱橫比導電線路

根據式 3 的公式，在高解析度的線路當中，由於線寬變窄，若在不改變厚度的情況下，截面積變小，電阻會提高，所以導電度變差。而電子產品對於導電度的要求較為嚴格，在高解析度下的線路就有可能無法同時滿足解析度與導電度的要求，

$$R = \frac{\rho \times L}{A}$$

式 3 電阻公式

R：電阻 (Ω) ρ ：電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$) L：線路長度 (cm) A：截面積 (cm^2)。顯示電阻值與截面積成反比趨勢，因此若是將截面積增加，就可以降低電阻值以此提升導電度。於是可以將線路的厚度增加，將其製作成高縱橫比的形式，即可解決導電度不佳的問題，而縱橫比的計算方式為¹⁸：

$$\text{縱橫比 (Aspect ratio)} = \frac{\text{線路厚度 (微米)}}{\text{線路寬度 (微米)}}$$

式 4 縱橫比定義式

目前已有許多開發方法製作高縱橫比的導電線路。像是氣溶膠噴射打印^{13, 14}、3D 列印¹⁵⁻¹⁸、電沉積^{19, 20}等方法。其中以 3D 列印最為成熟的方法。而此方法會先使用高分子物質製作成模具後，再把漿料填入模具當中並加熱使漿料固化，最後將高分子模具去除以留下導電線路，製備過程如圖 1-8¹⁸。而縱橫比取決於模具，因此線寬與線厚皆可被控制。但是此方法較為繁複，需要先使用高分子物質製作模具才可以製作線路。高分子物質也需先經過選擇，避免與感光銀漿發生其他反應。雖然此方法可製作出縱橫比大於 1 的線路，但是製作過程都較為複雜而且耗時，也無法大量生產。

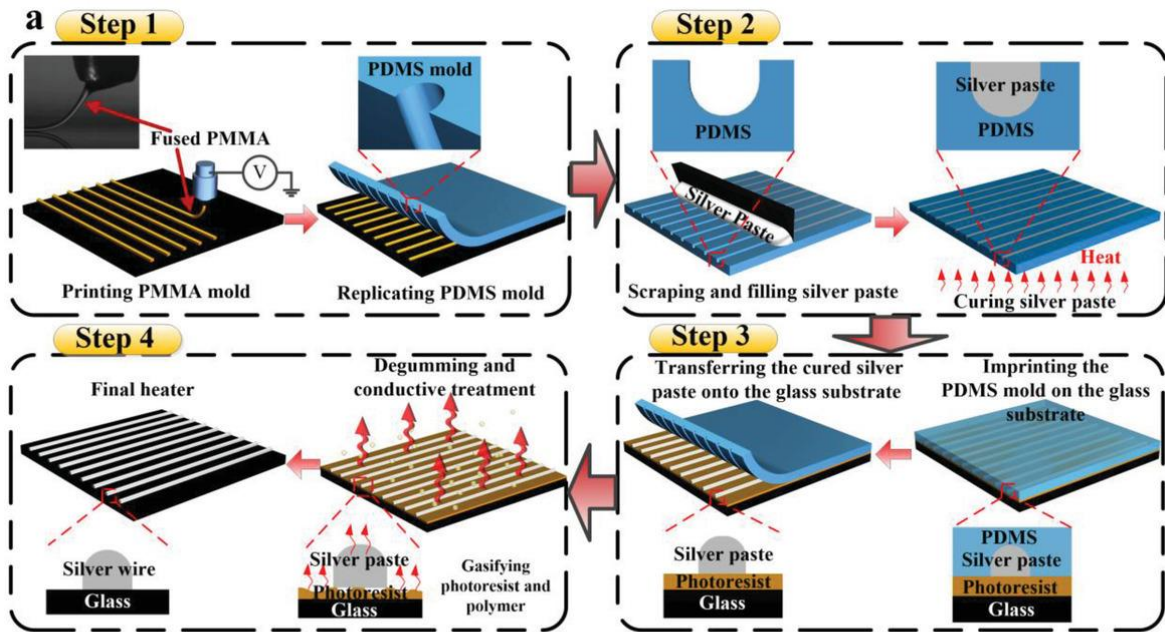


圖 1-8 3D 列印製備導電線路的過程¹⁸

相比於感光銀漿的製程步驟，如圖 1-5，在漿料印刷完成後，僅需進行曝光及顯影兩步驟即可大面積製作導電線路，過程較為簡易且快速，且不需使用太多藥劑及儀器；但使用 3D 列印的方式，卻須圖 1-8 中的 7 個步驟才能進行導線製作，且還需選擇高分子模具，過程較為繁複，因此感光銀漿較適用於業界。

1.2.7 感光銀漿之缺點

雖然感光銀漿具有步驟簡易，且可大面積製作的優點。但仍未廣泛的使用在業界，這是因為相較於光學微影及掀離製程的奈米級解析度，感光銀漿的解析度僅維持在微米等級，而原因推測為，在漿料中會為了導電度，而添加大量金屬填料，造成在曝光過程中，產生擋光問題，使紫外光無法完全穿透至線路底部並固化，導致底層未固化完全，因此容易被顯影液所侵蝕，造成顯影後線路呈現上下寬不一致的情形，即所謂的底切現象^{22, 73}，示意圖如圖 1-9。可看到在理想狀態下，線路不應分層，但因為擋光問題，導致線路上層與下層的固化程度不同，顯影後產生分層的現象。

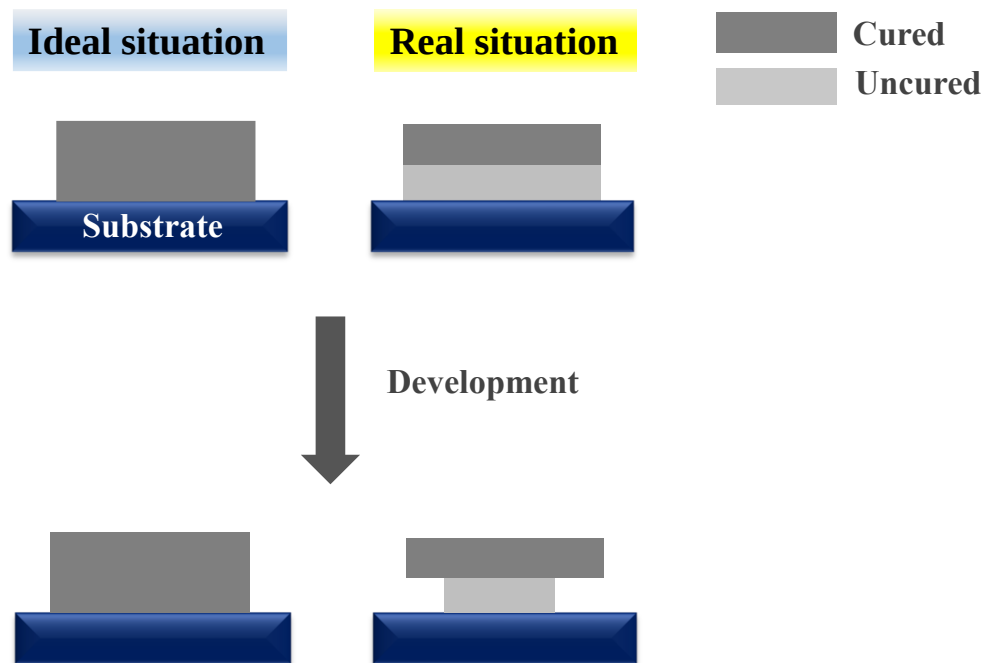


圖 1-9 感光銀漿之底切現象

而高解析度的線路在底切現象存在時，較不容易留下，是因為線路下半部的支撐區塊較小，在顯影時會較快被顯影液完全侵蝕，造成線路剝落²²，示意圖如圖 1-10。假設底切率為 40%，則 20、10、5、2 微米的線路經顯影後，下層線路因為未固化完全，寬度會內縮至 12、6、3、1.2 微米；再假設底切速率皆為 1 微米/秒，而由於顯影劑會由線路兩旁侵蝕，因此所需時間會再縮短一半。當線寬為 20 微米時，下層線路會在顯影 6 秒後被侵蝕掉。而侵蝕的秒數也隨著線寬變窄而縮短，當線寬來到 2 微米時，下層的線路在僅不到 1 秒的時間就會被侵蝕掉，如圖 1-10 (b)。由於時間過短，非常容易因顯影不當導致線路剝落，因此實驗困難度高。藉由示意圖與侵蝕速率計算出的趨勢，可以說明當解析度越高時，由於線寬越窄，底切現象造成下層線路的支撐區塊越小，會越快被顯影液破壞。

而此現象在線路厚度越高時會越明顯。由於在底切未解決前，紫外光可以穿透的厚度為固定值，因此厚度越厚時，可被侵蝕的區域越多，速率也會越快，如圖 1-10 (c)。假設紫外光在單層厚度為 10 微米的條件下，能穿透並固化 5 微米的深度，而當線路厚度增加到 30 微米時，表示 25 微米為未固化層，因此可侵蝕的區域和速率也增加為原本的 5 倍，故侵蝕完全的秒數會更短。20 微米的線路在厚度增加後，下層區塊僅 1.2 秒就會被顯影液沖洗掉；當線寬為 2 微米時則僅需 0.12 秒。與原本的厚度相比，三倍厚度下的線路更容易被顯影液破壞掉。由此可知，若是要使用感光銀漿製作高解析度的導電銀線，就必須將底切問題解決，提升紫外光的穿透機率，增加固化層的厚度，使線路抵抗顯影液侵蝕的能力可以有所提升。

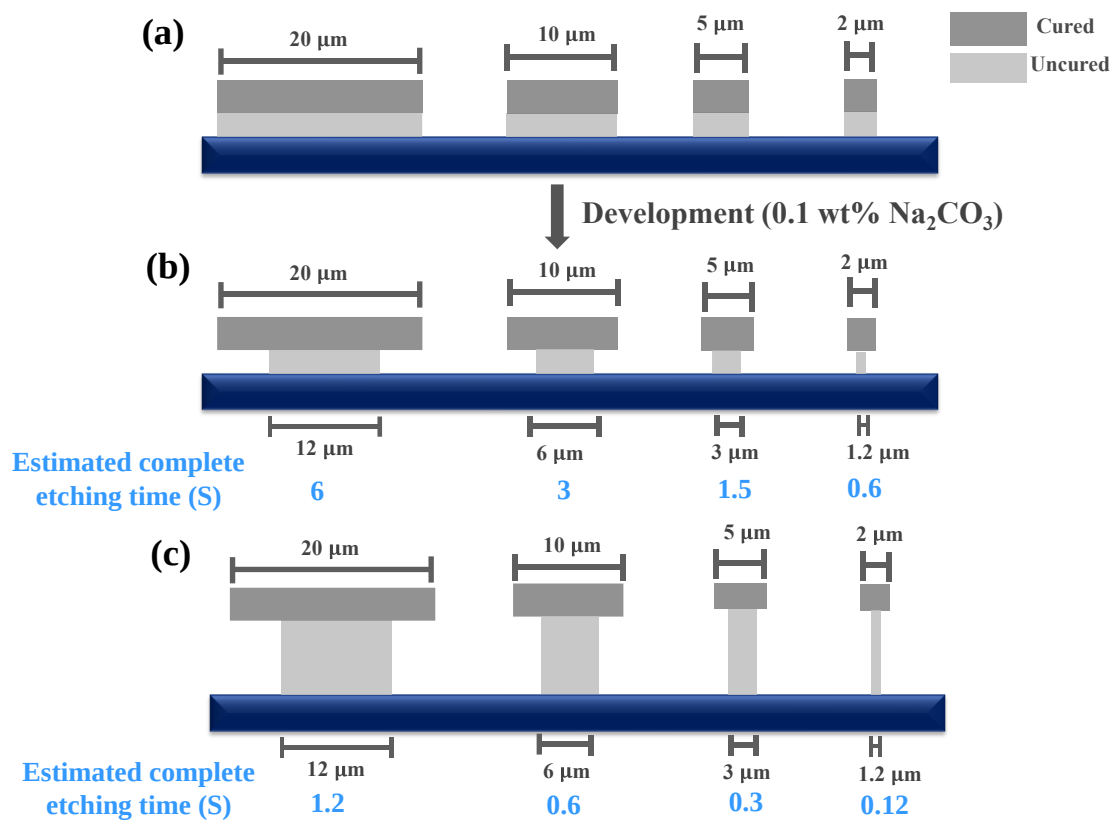


圖 1-10 底切未解決前，不同線寬顯影前後的外觀示意圖。其中 (a) 為線路顯影前、(b) 為單層厚度，且假設底切速率為 1 微米/秒、(c) 為三倍厚度，且底切速率提升為 5 微米/秒。而淺藍色數字為預估下層線路被顯影液完全侵蝕所需之秒數。

1.3 文獻回顧

1.3.1 造成底切之原因

Insik In 的研究團隊發現感光銀漿，在進行導線製作時，會遇到完成的線路呈現 T 字型的外觀問題²²。首先，作者先使用網版印刷，把感光銀漿塗佈在基板上，接著使用曝光及顯影的動作，將導線圖案製作出來，製作步驟如圖 1-11 (a) 所示。然而在作者使用 SEM 鑑定後發現，所製作出來的導電銀線，呈現 T 字型的外觀，SEM 圖如圖 1-11 (c) 所示，在經過式 1 的底切定義式計算後，底切率為 1.1 且線路有剝落甚至是附著到其他線路上的情形，如圖 1-11 (b) 所示。由於作者所使用的銀粉為片狀銀及尺寸為 1.5 ± 0.8 微米的銀粉，因此作者推測在曝光過程中，銀粉造成擋光而無法穿透至線路底部，造成底部固化程度低落，在顯影時容易被沖洗掉。因此，若要提升固化程度，就必須使光源穿透至底部的機率增加，提高固化程度，才能解決底切問題。

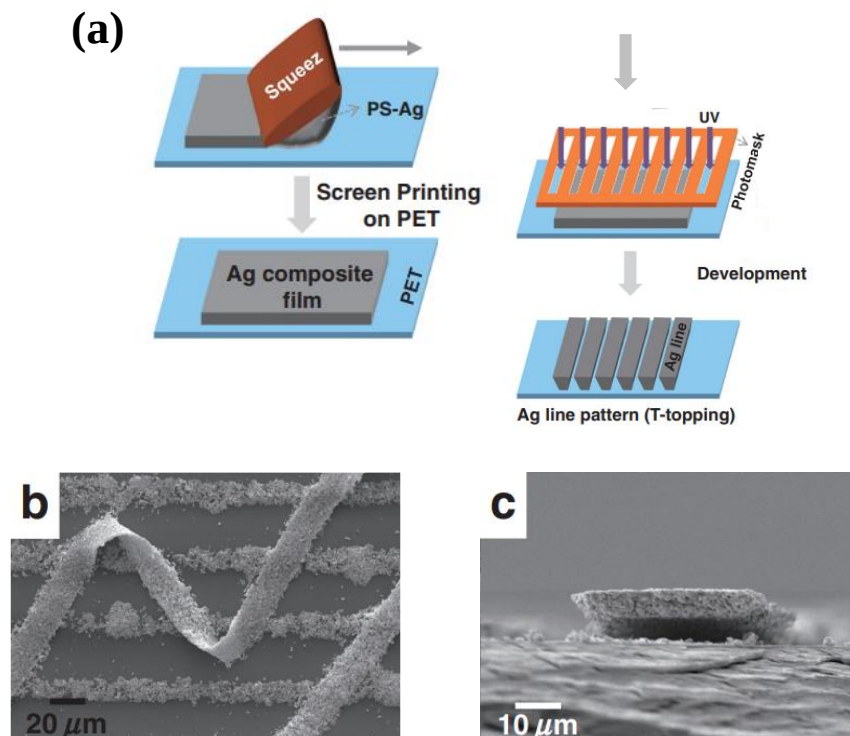


圖 1-11 文獻中作者所使用的製程示意圖與 SEM 鑑定圖²²。(a) 製程圖，(b) 導線剝落導致附著於其他線路上，(c) 底切問題導致的 T 字型線路

若是銀粉會造成擋光，最直觀的想法為改變銀粉的形狀及粒徑大小。而 Małgorzata Jakubowska 的團隊即針對銀粉的顆粒大小⁷⁴，對於曝光效果及顯影後的線路外觀進行探討。在這篇文獻當中，作者使用的銀粉分別為粒徑 2.4 微米的市售銀粉與尺寸為 0.4 及 2.2 微米自行合成的銀粉，如圖 1-12 所示。而在文中作者也有提及，使用市售銀粉所製作出來的感光銀漿，黏度較高、流動性差，曝光時容易和光罩接觸不良，造成曝光效果較差。而在製作成導線後，作者亦使用了 SEM 進行平面及剖面鑑定，如圖 1-13 (a, b)。藉由剖面圖，可以發現作者僅透過改變銀粉的粒徑大小，線路即無底切現象發生，表示改變銀粉的粒徑，可以改變光源的穿透度，增加透射到底部的機率，使漿料能固化完全並解決底切，如圖 1-13 (b)。

而透過圖 1-13 (a) 的平面拍攝圖發現，當使用粒徑為 0.4 微米的銀粉時，線路有外擴的現象發生，而作者認為是奈米銀造成光散射，導致嚴重的外擴現象；相反的，當使用粒徑為 2.2 微米的銀粉時，線路側邊相對乾淨，無外擴情形產生，如圖 1-13 (b)。此外，奈米銀因為顆粒小，彼此非常容易團聚，加入漿料後，需要其他添加劑輔助其分散，導電度會因而受到影響。因此，若是要增加光的穿透機率，則不能直接添加奈米銀，以避免線路外觀及導電度受到影響。

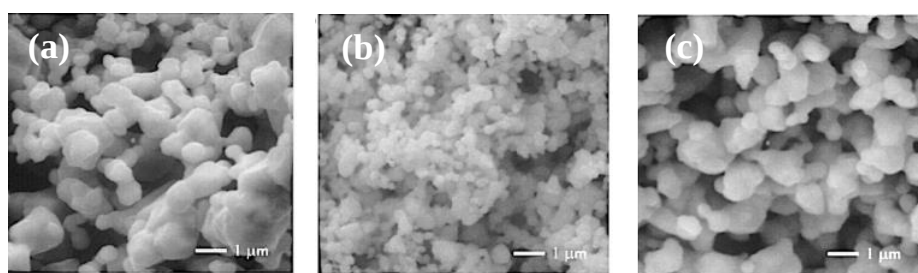


圖 1-12 (a)為市售銀粉，粒徑為 2.4 μm , (b, c)為自行合成的銀粉，粒徑分別為 0.4 及 2.2 μm ⁷⁴

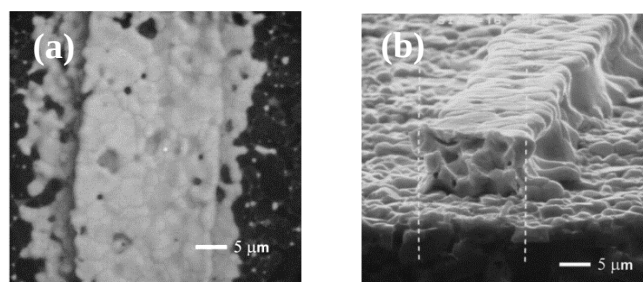
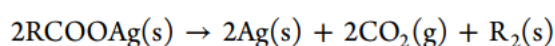


圖 1-13 添加不同粒徑銀粉下的 SEM 圖。(a)為使用粒徑 0.4 μm 銀粉製作的線路平面圖、(b)為使用粒徑 2.2 μm 銀粉製作的線路剖面圖⁷⁴

1.3.2 有機銀錯合物的影響

透過 Małgorzata Jakubowska 團隊的實驗結果瞭解到，直接添加奈米銀是較不合適的方法，但又能透過改變銀粉粒徑大小解決底切，因此須找出其他方式以解決問題。在之前實驗室學姊所發表的論文當中有提到一個概念，有機銀錯合物在加熱時，會裂解出奈米銀粒子並附著在原本的有機銀上⁷⁵，如圖 1-14 所示，分解反應式則如式 5，學姊透過奈米銀粒子填補片狀銀粉之間的空隙，形成連續的傳導路徑，因此可有效生成 Z 軸高導熱的純銀通道，並用此方法來改善導電膠的導熱性質。而學姊所使用的有機銀為二乙基己酸銀，由於學姊的論文主要在探討導熱，不是本研究的探討重點，因此在得知有機銀可以藉由反應還原出奈米銀後，將研究重點朝著有機銀錯合物在導電線路上的應用。



式 5 有機銀分解反應式

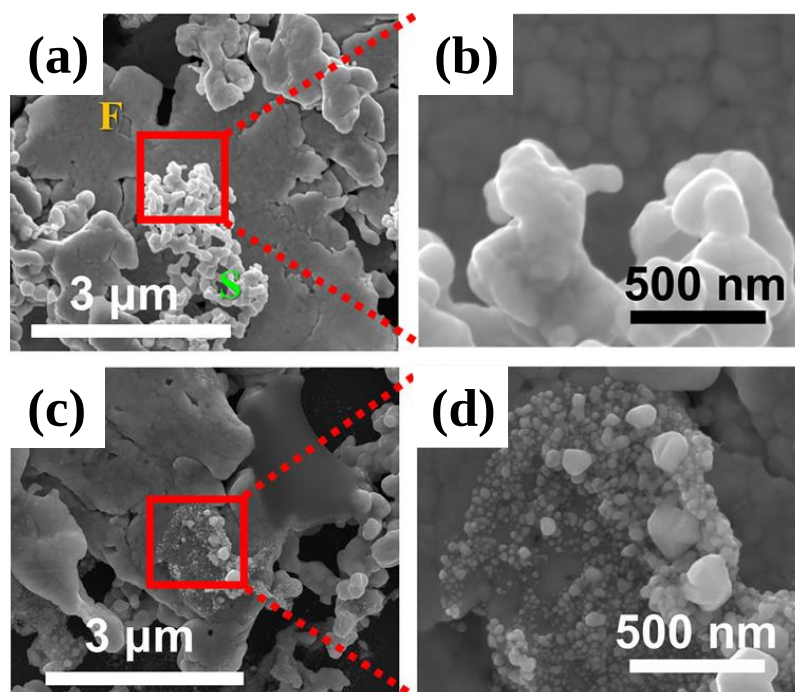


圖 1-14 含有不同比例有機銀的導電膠 SEM 平面圖⁷⁵。(a, b) 無有機銀、(c, d) 添加 7 wt% 有機銀，其中 (b, d) 為 (a, c) 的放大圖。

Mohammad Vaseem 的研究團隊即是利用金屬有機錯合物製作導電墨水⁶⁷，並使用噴墨印刷製作導電線路。而作者使用醋酸銀當作導電物質，再添加甲酸、水、乙醇胺及乙胺等溶劑，讓醋酸銀與胺形成錯合物再透過加熱使其分解還原成銀，如圖 1-15 所示。而此方法的優勢在於，當醋酸銀與胺形成錯合物後具有較低的分解溫度，再加熱到 150°C 時，即可分解形成緻密的金屬銀網絡，而作者也使用了此導電墨水再配合噴墨印刷的技術，製作出最細線寬 20 微米、最細線距 16 微米的導電線路，如圖 1-16，透過這篇文獻我們可以得知有機銀錯合物除了可以用在導熱性質上的提升之外，也可以使用在導電墨水製作線路上的應用，且也可以製作出比網版印刷更高解析度的金屬線路。

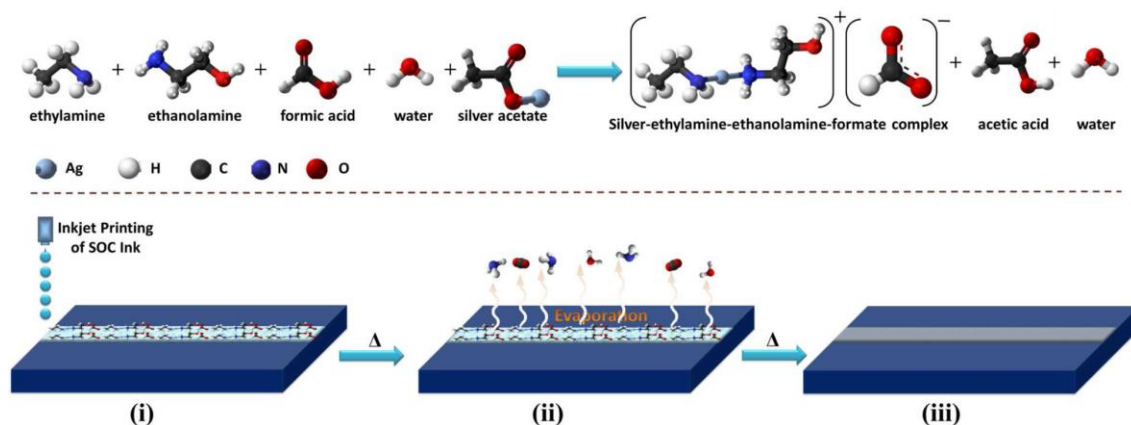


圖 1-15 有機銀墨水製備過程⁶⁷

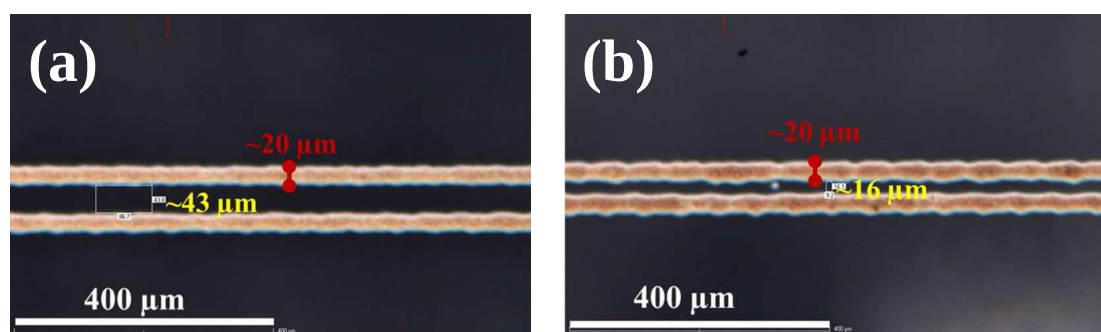


圖 1-16 利用噴墨印刷所製作出來的導電線路。(a)最細線距為 43 μm (黃色數字)、(b)最細線距為 16 μm (黃色數字)⁶⁷

然而這兩篇文獻皆是使用加熱分解的方法使有機銀錯合物分解並還原，因此需另外找尋光分解有機銀錯合物的相關研究。Arnold J. Kel 的研究團隊透過有機銀錯合物進行導電油墨的製作²⁴，並使用曝光的方式使有機銀錯合物產生分解。作者在文中提及草酸銀照射紫外光時，會因為光誘導反應而進行裂解，還原出奈米粒子。同時伴隨著熱的產生，因此當照射時間增加，油墨溫度會跟著提升，還原出越來越多的銀，並透過 SEM 進行表面結構鑑定。結果如圖 1-17，照射時間來到 60 秒時，開始有奈米銀產生，時間增加至 120 秒時，油墨溫度也來到了 140°C，在此同時也達到了草酸銀的裂解溫度，因此有最多的奈米銀生成，油墨體積電阻率也最低，約為 $14.1 \pm 3.4 (\mu\Omega \cdot \text{cm})$ 。透過這篇文獻得知草酸銀具有光感性，因此在本研究當中選擇草酸銀作為有機銀錯合物的來源。

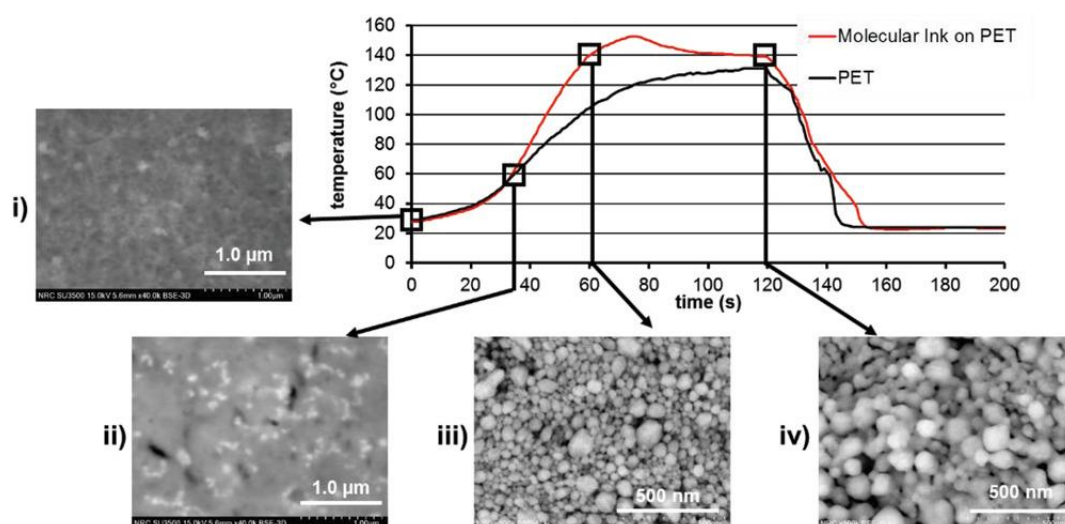


圖 1-17 草酸銀油墨在不同照光時間下的 SEM 平面圖與溫度折線圖²⁴。溫度分別為 (i) 30°C (ii) 60°C (iii) 140°C (iv) 140°C

第二章、實驗方法及鑑定

2.1 實驗藥品

- (1) Silver powder, Ag, 球狀銀粉, 勤凱科技股份有限公司, 99%
- (2) Sodium oxalate, $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 草酸鈉, Alfa Aesar, Cas No. 62-76-0, 99.5%
- (3) Silver nitrate, AgNO_3 , 硝酸銀, 景明化工, Cas No. 7761-88-8, 99%
- (4) Anhydrous ethanol, $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$, 無水酒精, 景明化工, Cas No. 64-17-5, 99.5%
- (5) Acetone, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$, 丙酮, DuKsan Pure Chemicals, Cas No. 67-64-1, 99.5%
- (6) Phenylbis(2,4,6-trimethylbenzoyl)-phosphine oxide, $\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_3\text{P}$, 苯基雙(2,4,6-三甲基苯甲酰基)氧化磷, Double Bond Chemical, Cas No. 162881-26-7, 98%
- (7) 4,4'-Bis(diethylamino)-benzophenone, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}$, 4,4'-二(N,N-二甲胺基)二苯甲酮, Double Bond Chemical, Cas No. 90-93-7, 98%
- (8) Methyl acrylate copolymer, 丙烯酸甲酯共聚物, 勤凱科技股份有限公司
- (9) Ethoxylated (4) Bisphenol A Dimethacrylate, $\text{C}_{31}\text{H}_{40}\text{O}_8$, 四乙氧化雙酚 A 二甲基丙烯酸酯, 國精化工
- (10) Diethylene glycol monohexyl ether, $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{O}_3$, 二乙二醇單己醚, 安星化工, Cas No. 112-59-4, 98%
- (11) Polyether dispersant, 聚醚分散劑, 勤凱科技股份有限公司
- (12) Fluorine-based leveling agent, 氟系流平劑, 勤凱科技股份有限公司
- (13) Sodium carbonate, Na_2CO_3 , 碳酸鈉, 第一化工, Cas NO. 497-19-8, 99.5%

2.2 實驗儀器

2.2.1 掃描式電子顯微鏡 (Scanning electron microscope, SEM)

儀器廠牌為 FEI，型號為 Inspect F50d。量測條件為加速電壓 10 kV、Spot size 為 3、放大倍率為 500 至 100000 倍。拍攝方式分為平面拍攝與剖面拍攝。平面拍攝方法為將氧化鋁基板使用銅膠帶黏在平面載台上，即可量測線寬線距與銀粉粒徑大小；剖面拍攝方式為將氧化鋁基板進行切割後，一樣使用銅膠帶黏並在垂直載台上，即可量測線路的上下寬並計算底切率，而拍攝的底切線寬固定為光罩上 50 微米處。

2.2.2 3D 光學顯微鏡 (Three-dimension optical microscope)

儀器廠牌為 Keyence VHX-900F。量測條件：放大倍率為 500，將欲鑑定之樣品放置在載台上，即可進行拍攝。

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

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 Spectrum Two。掃描範圍：500 cm^{-1} 至 4000 cm^{-1} 。每張圖譜累積掃描 8 次。

2.2.4 X 光繞射分析儀 (X-ray diffraction, XRD)

儀器廠牌為 Bruker，型號為 Bruker D2 Phaser，光源為銅 $\text{K}\alpha$ X-ray。量測範圍為 $2\theta = 10^\circ \sim 90^\circ$ 。量測時，取適量樣品填平並集中放置在樹酯載台中間。

2.2.5 熱重分析儀 (Thermogravimetric analysis, TGA)

儀器廠牌為 PerkinElmer，型號為 TGA 4000。量測條件：環境氣體是空氣，升溫速率為 10°C/min，量測溫度範圍由 30°C 至 900°C。

2.2.6 網版印刷機 (Screening printing machine)

儀器廠牌為 Microtec，型號為 MT-320TV。量測條件：刮刀壓力為 0.17 Mpa，網版間距固定為 1.4 mm。不同參數之感光銀漿皆印刷 3~5 片，確保印刷完整。

2.2.7 曝光機 (Exposure machine)

竣傑國際有限公司所提供，選用的光源為紫外光，波長則為 405 nm，曝光機功率為 8W。曝光時間固定為 60 秒，曝完光後進行顯影程序。

2.2.8 方形高溫爐 (High temperature furnace)

儀器廠牌：Thermo Scientific，型號：Thermolyne。將製作好的導電銀線進行燒結，以測試電阻。燒結條件為由室溫升至 200°C，2 hr，在 200°C 持溫 2 hr；再由 200°C 升溫至 380°C，1 hr，在 380°C 持溫 1 hr；由 380°C 升溫至 600°C，2 hr，600°C 持溫 2 hr；最後再由 600°C 升溫至 850°C，2 hr，在 850°C 下持溫 2 hr。

2.2.9 鍍金機 (Gold coater)

儀器廠牌為 SPI，型號為 sputter/carbon coating system，因為感光銀漿含有不導電之有機物質，在進行 SEM 拍攝，會因導電度的不足而拍攝困難且樣品容易燒掉，因此在進行拍攝前使用鍍金機，以提升樣品的導電度，在樣品表層鍍上金薄層，鍍金時間則固定為 60 秒。

2.2.10 光罩 (Mask)

其材質為鉻，用途為將線路轉移至印有漿料的基板上。光罩型式分為兩種，第一種為勤凱科技股份有限公司所提供，如圖 2-1 (a, b) 所示，在相同線寬下的線距皆相同，相對應的數值為最左邊之數字，目的為鑑定解析度。第二種為實驗室的謝佳君學姊所設計⁷⁶，圖案為狗骨頭形狀如圖 2-1 (c, d) 所示，目的為測量導電銀線的電阻，並藉由所量測到的電阻進行體積電阻率的計算。

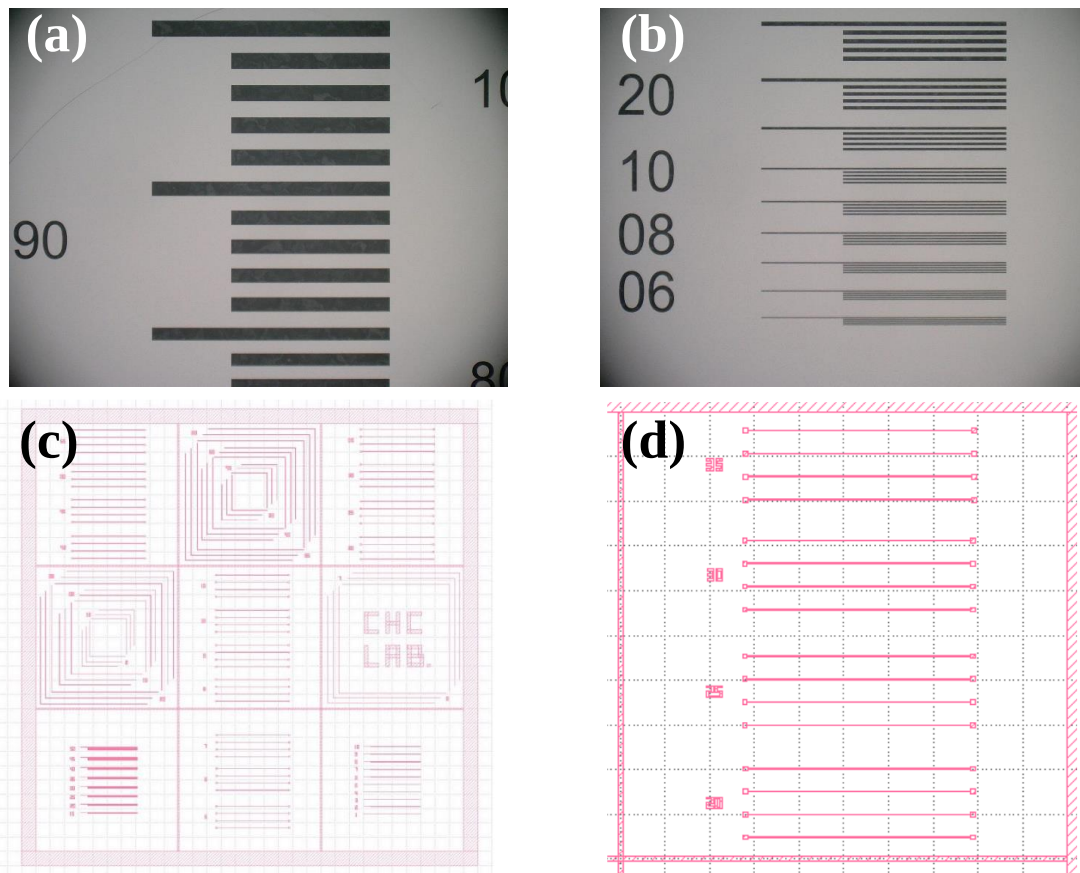


圖 2-1 不同設計之光罩圖。(a, b) 為勤凱科技所提供，(c, d) 為先前實驗室學姊所設計的光罩⁷⁴，其中 (c) 為光罩設計圖、(d) 為狗骨頭設計之圖案

2.2.11 二點探針電阻量測儀 (Two-point probe resistance meter)

儀器廠牌為 KEITHLEY，型號為 2400 source meter。使用狗骨頭形狀的光罩製作出欲量測電阻的線路後，放置在儀器載台上。在使用電源供應器給予固定電壓與電流以得出電阻。設定好後將 50 微米探針固定在線路兩端，即可開始進行電阻量測。得出電阻後，再藉由公式計算體積電阻率，公式如下⁷²：

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

式 6 體積電阻率公式

其中 ρ 為體積電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)、R 為電阻 (Ω)、w 為線寬 (cm)、t 為線厚 (cm)、L 為線長 (cm)。

2.3 實驗方法

2.3.1 草酸銀合成

先取 8.04 g 的草酸鈉 ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 並加入 60 mL 的蒸餾水，再以磁石攪拌 10 分鐘；接著取 20.4 g 的硝酸銀 (AgNO_3) 加入 120 mL 的蒸餾水，一樣使用磁石攪拌 10 分鐘，分別配置成 1 M 的水溶液。將硝酸銀水溶液加至草酸鈉水溶液，即會產生白色沉澱物，此沉澱物即為草酸銀 ($\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4$)。攪拌 10 分鐘後，再分別使用水、酒精、丙酮抽氣過濾各清洗 2 次。清洗完成後將沉澱物取出，並抽真空約 24 hr 以確保溶劑皆被去除，溶劑抽乾後，即可得到草酸銀⁷⁷。

2.3.2 感光銀漿製作

在黃光環境中，將光敏劑 (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)氧化磷)、丙烯酸甲酯共聚物、丙烯酸酯系反應單體、流平劑、聚醚分散劑、溶劑及微米尺寸球狀銀粉，混合均勻後，使用三滾筒混鍊機在不同滾筒間距下攪拌 6 次後，添加物皆混和均勻後即為感光銀漿⁷⁶。在漿料中，無機物質與有機物質比例為 7：3。而本實驗中將自製的草酸銀以部分替代的方式，替換原本配方中的球狀銀粉，替代比例為 13%、25%、50%。經替換後無機物質總佔比不變，與有機物質的比例仍為 7：3。

2.3.3 光學微影實驗方法之流程

將製備好的感光銀漿，取出適當的量平鋪在網板上。再將刮刀、網版的間距調整為適當的參數，將感光銀漿印刷在氧化鋁基板上。之後放入 75°C 的烘箱中烘烤 15 分鐘，以讓銀漿表面呈乾燥狀態，避免後續的曝光過程中光罩黏住銀漿。待烘烤完成後，冷卻至室溫。接著放上光罩使用波長為 405 nm 的紫外光進行曝光程序，曝光時間固定為 60 秒。曝光完成後，進行顯影，使用濃度為 0.1 wt% 的碳酸鈉水溶液進行顯影，再根據實驗需求進行不同時間的顯影秒數。放入烘箱中待水分烤乾

後，即可將光罩上的圖案轉印至基板上。經過以上程序後，即完成圖案製作，後續進行 SEM 剖面圖、平面圖、導電度等測試。製程流程圖如圖 1-5 所示。

2.3.4 感光銀漿燒結

將含有線路圖案的氧化鋁基板放置方型高溫爐進行燒結，以去除有機物質並使銀粉變為熔融狀，以形成有具連續性的導電銀線。燒結條件為，由室溫耗時 2 hr 升溫至 200°C，並在 200°C 持溫 2 hr，由 200°C 耗時 1 hr 升至 380°C，380°C 持溫 1 hr；由 380°C 耗時 2 hr 升溫至 600°C 在 600°C 持溫 2 hr；最後由 600°C 耗時 2 hr 升溫至 850°C，在 850 度持溫 2 hr。

第三章、實驗結果

3.1 草酸銀鑑定

3.1.1 X 光繞射儀 (XRD)

圖 3-1 為自行合成之草酸銀(上)與標準草酸銀(下)的 X 光繞射儀圖譜。由 XRD 圖可看到在標準圖譜上的主要峰值，在自行合成的草酸銀 XRD 圖譜上皆有吻合，沒有其他雜質所產生的繞射峰出現，表示所使用的草酸鈉以及硝酸銀可完全反應，並成功製作出草酸銀。

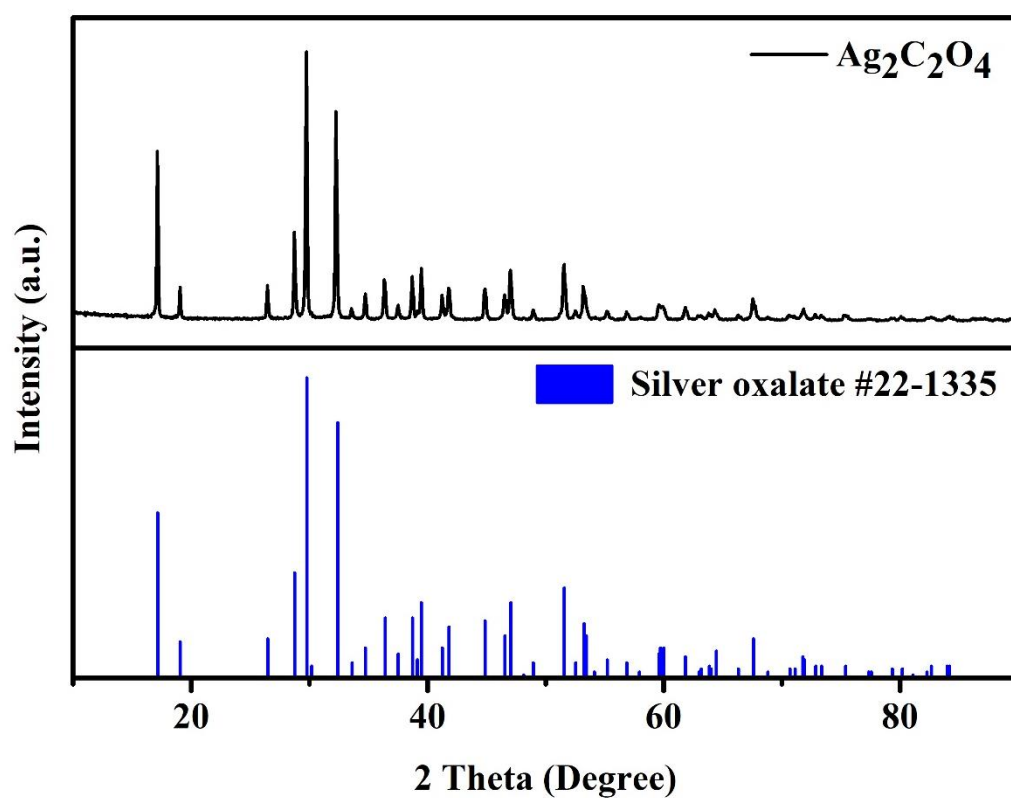


圖 3-1 草酸銀之 X 光繞射圖。(a)自行合成之草酸銀 (b) 草酸銀的標準峰值

3.1.2 掃描式電子顯微鏡 (SEM)

接著使用掃描式電子顯微鏡，鑑定自行合成出來草酸銀的微觀結構，以及將草酸銀進行曝光後還原成銀的表面結構。圖 3-2 (a,b) 為自行合成之草酸銀的 SEM 圖，圖 3-2 (b) 為圖 3-2 (a) 的局部放大圖。由圖可看到所合成出的草酸銀為棒狀，而長度大約為 1 微米。而圖 3-2 (c,d) 則是草酸銀照光後的 SEM 圖，圖 3-2 (d) 為圖 3-2 (c) 的局部放大圖。可清楚發現在原本的棒狀草酸銀上，有小顆粒的銀附著在上面，尺寸大約為 1~200 奈米，證實草酸銀在照光之後，會分解並還原成奈米銀並附著在上面。藉由 SEM 發現有奈米粒子的產生，因此後續使用 XRD 進行鑑定，驗證草酸銀在照光後，生成的奈米粒子是否為銀。

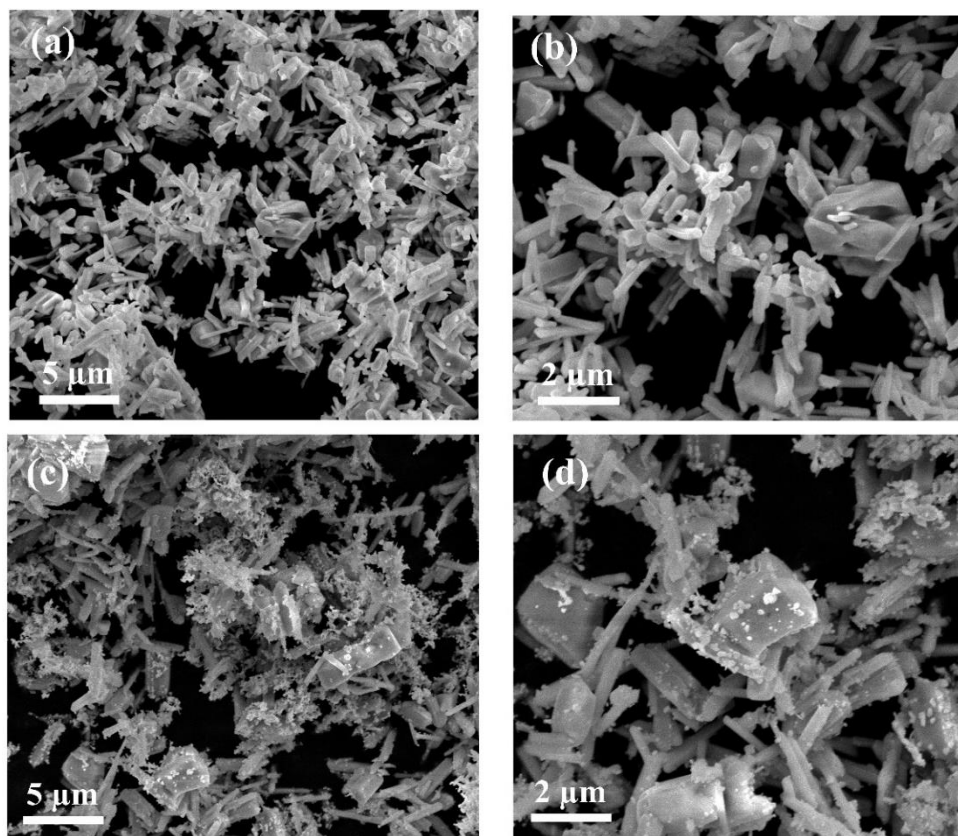


圖 3-2 草酸銀照光前後的 SEM 圖。(a, b) 為照光前、(b, d)為照光後。其中 (b)、(d) 為 (a)、(c) 的放大圖

3.1.3 草酸銀轉換成奈米銀之 XRD

在上個小節已確認自行合成出的草酸銀之 X 光繞射圖譜與標準圖譜符合，因此使用紫外光將草酸銀進行曝光，觀察草酸銀是否能夠分解轉換成奈米尺寸銀粒子，曝光時間固定為 60 秒。將所得的 XRD 數據，與銀的標準圖譜進行比對，確認曝光後轉換出的為純銀。根據圖 3-3，在進行曝光 2 小時與 4 小時的結果中發現，2 theta 大約為 38°與 42°的地方，兩種曝光時間皆有與標準銀訊號相符合的峰值，而此兩個峰在草酸銀的圖譜當中是未發現的。當曝光時間增加至 4 小時後，2 theta 在 64°、77° 與 81° 的地方也出現了銀的標準峰值。因此可以證實草酸銀在照光後可以還原成奈米銀，因此添加草酸銀以進行後續實驗。

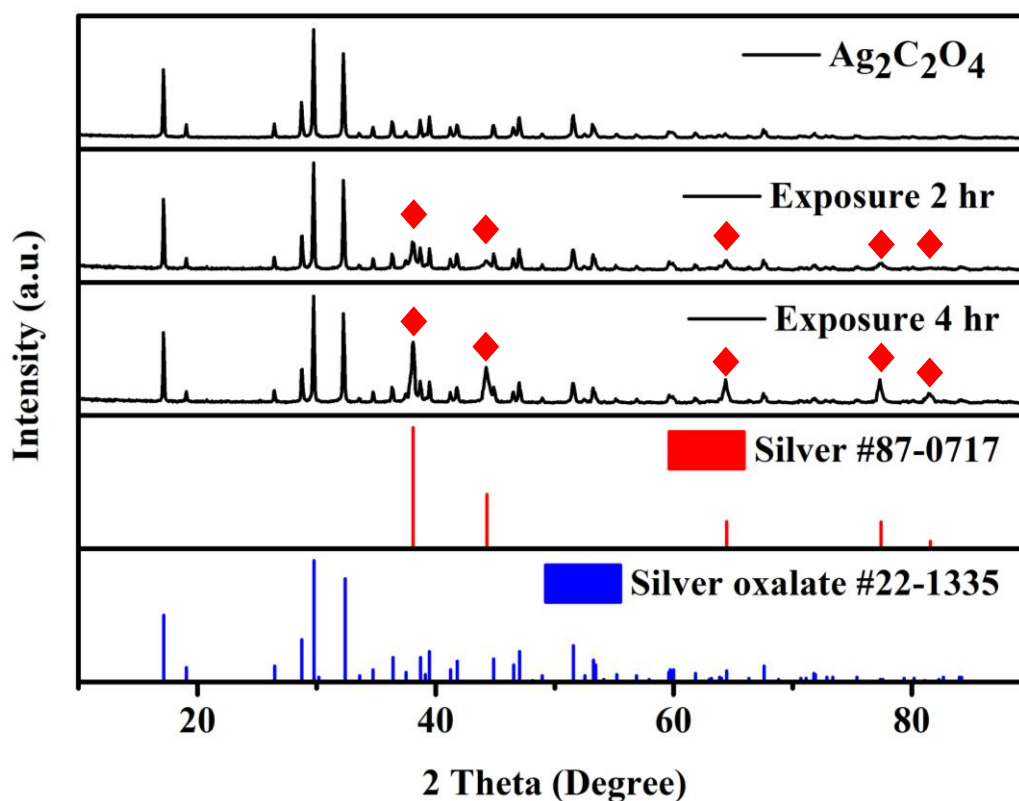
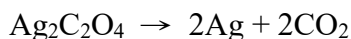


圖 3-3 草酸銀照光前後的 XRD，以及銀跟草酸銀的 XRD 標準圖譜

3.1.4 熱重分析儀 (TGA)

圖 3-4 為草酸銀的熱重分析儀結果圖。量測目的在於計算草酸銀分解後所剩餘的銀含量。由結果可看到草酸銀在 140°C 時就會開始分解，並在溫度達 200°C 時即會分解完全，與文獻的分解溫度相符⁷⁸。而透過圖譜也能看到草酸銀在分解完全後，仍有 71% 的重量存在。其熱分解反應式為²⁸：



式 7 草酸銀分解反應式

而草酸銀的分子量為 303.74 g/mol，假設取 303 g 的草酸銀，將其加熱進行分解，透過反應式進行化學計量計算後，可得到 216 g 的銀與 88 g 的二氧化碳，因此可以得知 TGA 結果中，剩餘 71% 的保留重量為銀，29% 則為二氧化碳，與文獻的重量損失相符²⁸，皆有 71% 的重量保留。由於草酸銀在本研究的使用目的，為部分替代感光銀漿中的球狀銀粉，再藉由 TGA 的數據可知道，草酸銀受熱分解後僅會留下 71% 的銀，因此在替換球狀銀粉後，感光銀漿中的整體銀含量會減少，影響到線路厚度並改變截面積，使導電度下降。因此本研究中也會量測導電銀線的體積電阻率。

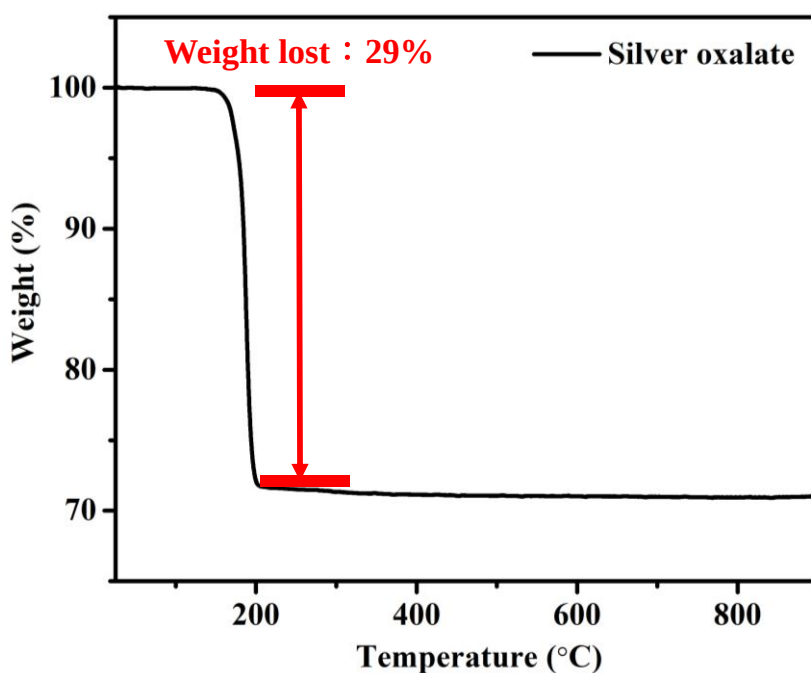


圖 3-4 草酸銀的熱重分析儀結果圖

3.2 草酸銀抑制底切現象

在原本的感光銀漿配方中，金屬導電填料使用的是微米尺寸的球狀銀粉，顆粒大小約為 1 微米。而銀粉與有機物質的比例為 7:3。底切現象的原因推測為球狀銀粉在漿料中的占比較高且尺寸較大，在曝光過程中，紫外光容易被銀粉擋住而無法穿透至底部，使漿料底部較難發生交聯反應而固化，產生固化程度不足的問題。在接下來的顯影過程中，則容易被顯影液所侵蝕，導致底切問題發生，如圖 3-5 (a)，由 SEM 剖面圖可看出上下寬有非常明顯的差異。

而為了驗證擋光問題為微米銀粉所導致，我們設計了一組實驗：將原本感光銀漿配方中的球狀銀粉移除，僅留下有機物質，並進行後續的曝光以及顯影程序，再使用 SEM 進行剖面圖的鑑定。若移除球狀銀粉後，漿料的剖面圖呈現上下寬一致的樣子，則證明感光銀漿的底切問題源自於球狀銀粉擋光。實驗結果則如圖 3-5 (b) 所示。

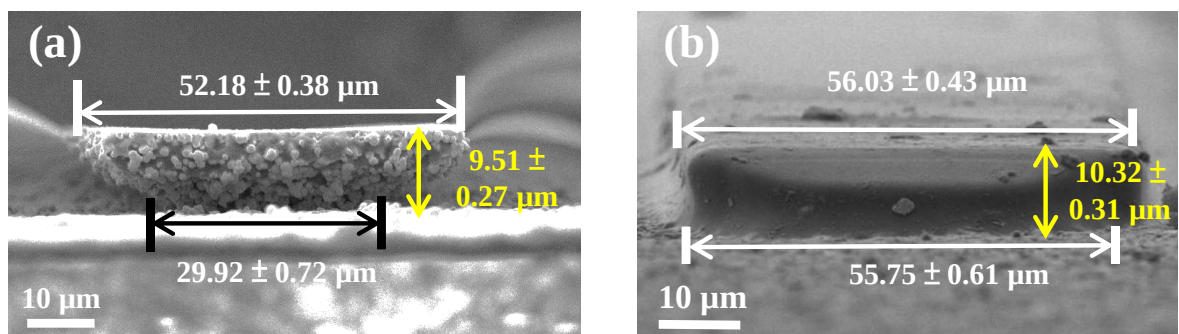


圖 3-5 有無添加銀粉之 SEM 剖面圖。(a) 含有球狀銀粉下的線路剖面圖、(b) 未含有球狀銀粉的線路剖面圖

從圖 3-5 (a) 可清楚看到在含有球狀銀粉的情形下，線路的上下寬已有明顯差異，上寬為 52.18 ± 0.38 微米、下寬為 29.92 ± 0.72 微米，底切率約為 1.74 ± 0.09 ，且由剖面圖也可以看到銀粉會部分堆積在線路下層，更加劇了擋光問題。而在無銀粉的狀況下上寬為 56.03 ± 0.43 微米、下寬為 55.75 ± 0.61 微米，底切率為 1.00 ± 0.02 。底切率趨近於 1，如圖 3-5 (b)。表示在未添加銀粉的情況下，紫外光可以成功透射到底部，使線路整體皆固化完全，在顯影時不會被顯影液侵蝕掉；而在有球狀銀粉的情形下，因為銀粉擋光，降低固化程度，在顯影時，線路容易被顯影液侵蝕而崩塌。因此透過這組實驗證明造成底切的原因為球狀銀粉擋光所導致。

為了減緩底切現象，本研究使用草酸銀照光後會還原成奈米銀的性質，將其部分替代原本在銀漿當中的微米銀粉，增加紫外光透射到底層的機率，底切減緩示意圖如圖 3-6。使用草酸銀時，因為紫外光可穿透至底部，因此固化層厚度較厚，如圖 3-6 (b)；當使用微米銀粉時，紫外光無法完全穿透至線路底部，因此固化層厚度會減少，如圖 3-6 (a)。而替代比例分別為 13%、25% 與 50%。

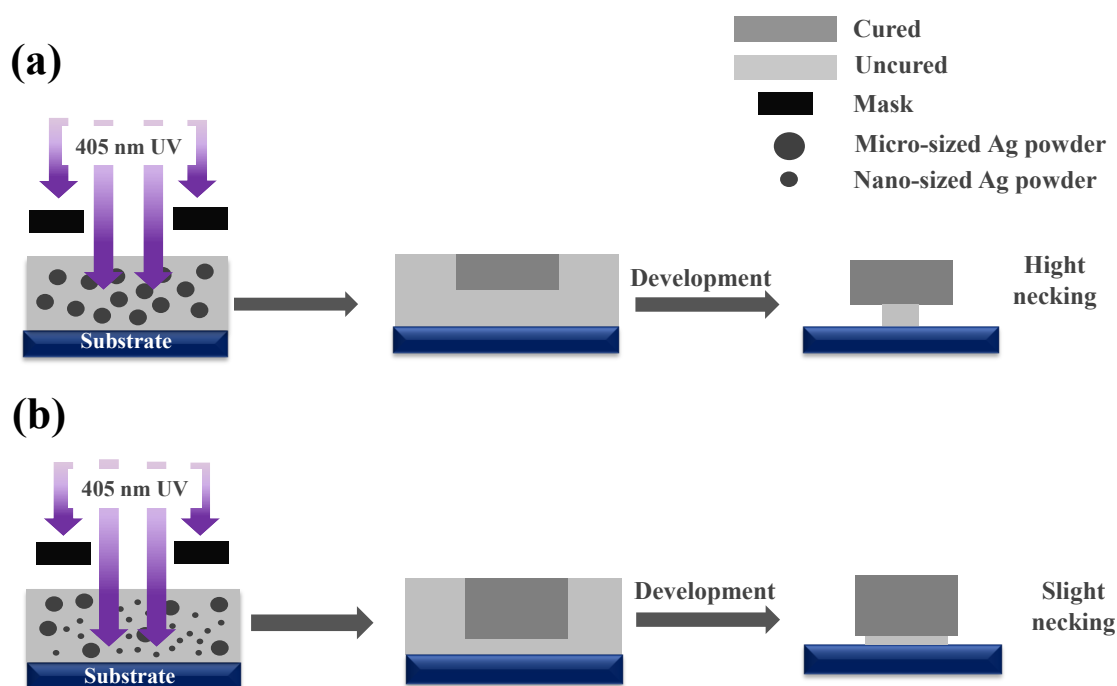


圖 3-6 添加有機銀減緩底切示意圖。(a) 使用微米銀粉，(b) 添加有機銀後

當草酸銀的替代比例為 13% 時，如圖 3-7 (b)，上寬為 55.06 ± 0.64 微米、下寬為 46.71 ± 0.42 微米，寬度差異已減少許多，底切率約為 1.17 ± 0.16 ，底切現象明顯減緩。當我們將草酸銀的替代比例持續增加至 25% 後，上寬為 57.88 ± 0.77 微米，下寬為 54.43 ± 0.48 微米，底切已減緩至 1.06 ± 0.04 。若繼續將草酸銀的比例提升至 50% 時，上寬為 59.33 ± 0.51 微米，下寬為 59.03 ± 0.53 微米，上下寬已在同一個位數上，底切率為 1.00 ± 0.05 。如圖 3-7 (d)。故由此實驗可證實草酸銀的部分替代確實可以抑制底切現象的發生，而抑制的效果隨著草酸銀替代比例的增加而上升。最後將不同替代比例之上下寬與底切整理在表 1 中。

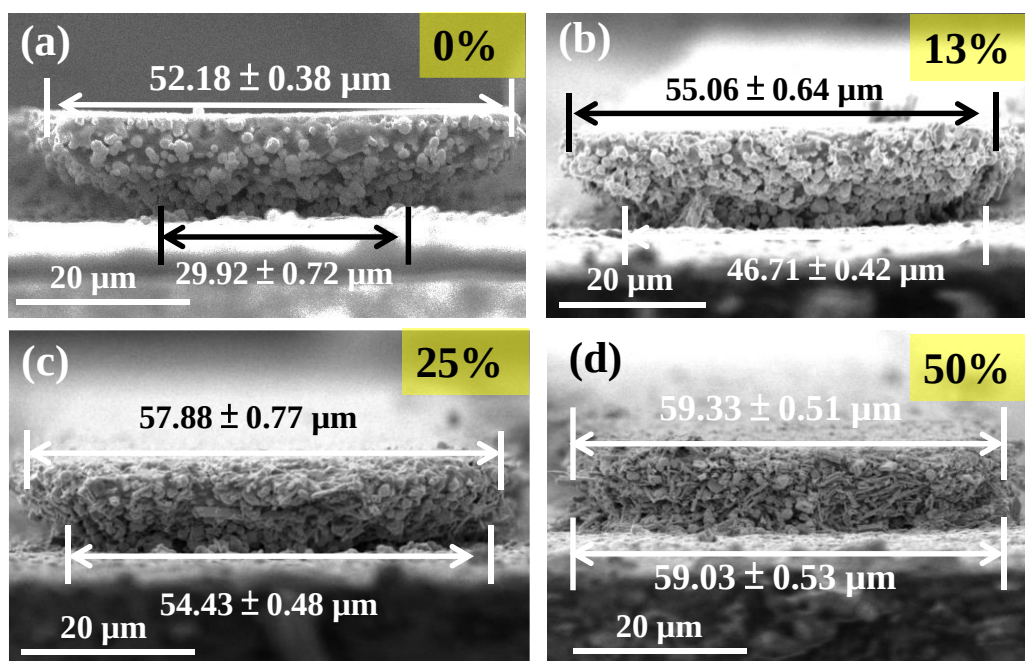


圖 3-7 不同比例草酸銀替代之線路剖面圖。(a) 未添加草酸銀、(b) 13%、(c) 25%、(d) 50%

表 1 不同比例草酸銀替代後，線路之上下寬與底切率

草酸銀替代比例	0%	13%	25%	50%
上寬 (微米)	52.18 ± 0.38	55.06 ± 0.64	57.88 ± 0.77	59.33 ± 0.51
下寬 (微米)	29.92 ± 0.72	46.71 ± 0.42	54.43 ± 0.48	59.03 ± 0.53
底切率 (%)	1.74 ± 0.09	1.17 ± 0.16	1.06 ± 0.04	1.00 ± 0.05

3.3 底切現象抑制後之解析度

在製作出導電銀線後，使用光學顯微鏡鑑定解析度。而解析度在此研究的定義為顯影後，光罩上可留下之最細線寬及線距，圖案如圖 3-8，黃色虛線左側用來鑑定單線線距、右側用來鑑定線距。在上個章節可知，底切問題在添加草酸銀後有減緩，因此將含有草酸銀的銀漿，與未添加草酸銀之銀漿進行解析度比較。目前網版印刷的解析度極限約為 100 微米；而在未含草酸銀的銀漿中解析度已可達 25 微米如圖 3-9 (a) 所示。雖然與網版印刷可達極限已有明顯差別，但若是要達成更高解析度的目標，則需要克服嚴重的底切現象。

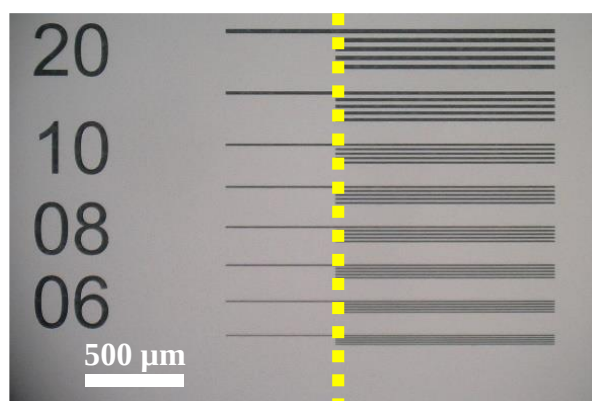
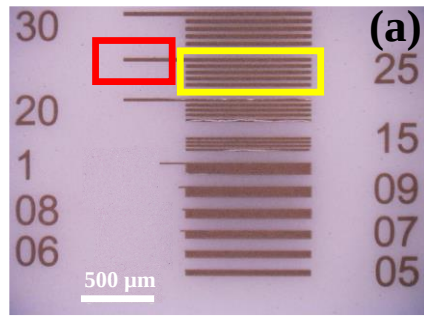


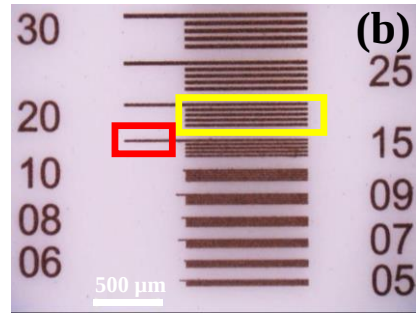
圖 3-8 光罩之 3D 光學顯微鏡圖。黃色虛線左側為單線線寬、右側為線距

在鑑定完未含有草酸銀之銀漿的解析度後，亦分別鑑定了使用 13%、25%、50% 草酸銀部分替代之銀漿的解析度。首先，13% 的實驗結果如圖 3-9 (b)，可發現解析度從原本的 25/25 微米，提升至 15/20 微米。當替代比例持續增加至 25% 後，解析度提升至 8/15 微米，如圖 3-9 (c)。當替代比例來到 50% 時，最細線寬可由原本未添加草酸銀時的 25 微米提升至 5 微米，線距則提升至 15 微米，如圖 3-9 (d)。藉由草酸銀的添加，解析度從 25/25 微米，大幅提升至 5/15 微米。

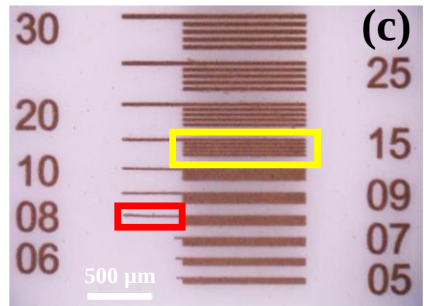
藉由 3D 光學顯微鏡鑑定出的解析度，可知道在未添加草酸銀時的銀漿，因為線路底部固化程度的不足，在顯影時不易抵擋顯影液的侵蝕而剝落，導致解析度僅維持在 25/25 微米；而在草酸銀添加後，減緩了底切現象，高解析度的線路較能抵擋顯影液的侵蝕，所以留了下來，最終解析度可達 5/15 微米。



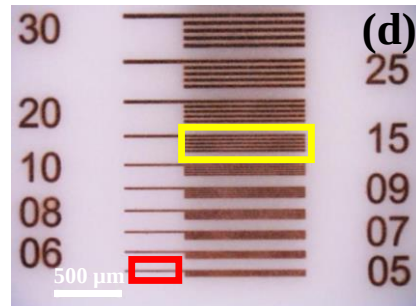
最細線寬/線距：25/25 μm



最細線寬/線距：15/20 μm



最細線寬/線距：8/15 μm



最細線寬/線距：5/15 μm

圖 3-9 不同比例草酸銀替代之銀漿解析度。(a) 0%，(b) 13%，(c) 25%，(d) 50%。其中紅框為最細線寬、黃框為最細線距

3.3.1 草酸銀添加之外擴現象

在使用 3D 光學顯微鏡鑑定解析度的過程中，發現當草酸銀的替代比例增加後，除了光罩所留下的線路之外，線與線之間有不同顏色的區塊存在，如圖 3-10 (b) 的放大圖所示。再由 SEM 平面圖更可以清楚看到添加草酸銀後的嚴重外擴情形。

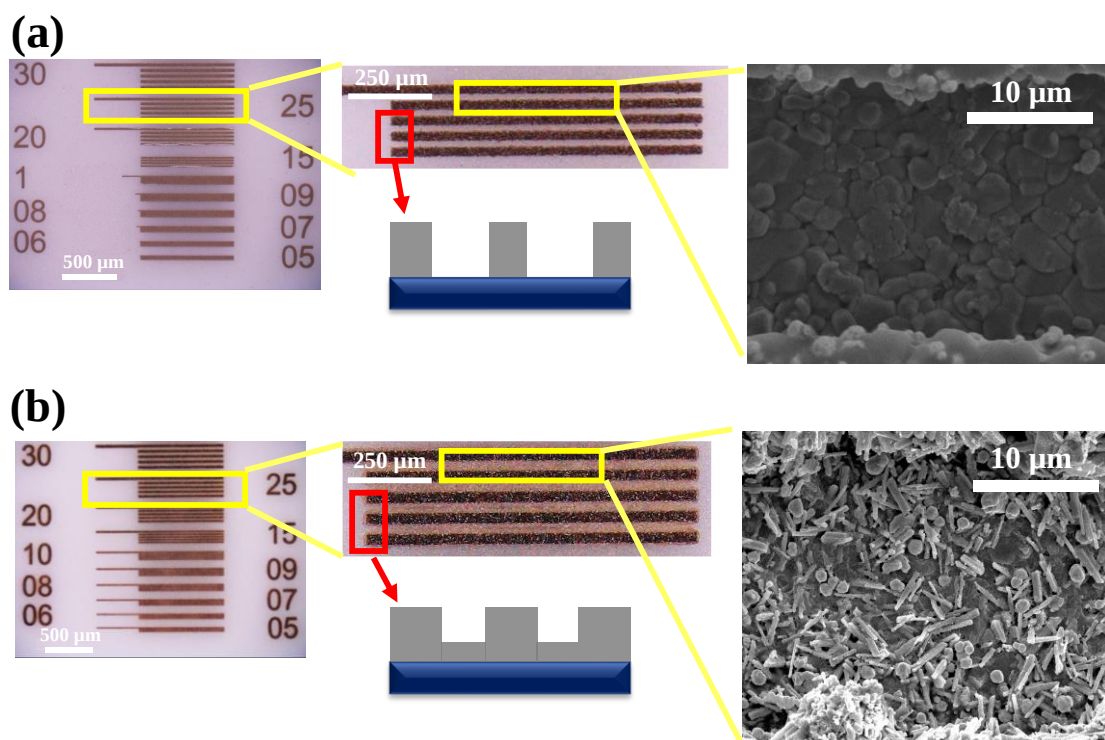


圖 3-10 不同草酸銀替代比例之 3D 光學顯微鏡圖。(a) 0%草酸銀替代，右側為 25 μm 放大圖及 SEM 平面圖 (b) 50%草酸銀替代，右側為 25 μm 放大圖及 SEM 平面圖

從圖 3-10 (b) 的放大圖，可看到除了光罩上所留下的線路圖案(深色區塊)，線路之間也有顏色出現(淺色區塊)。將此淺色區塊使用 SEM 進行表面鑑定後，發現此區域為一層銀。由 SEM 剖面圖發現，草酸銀照光還原成的奈米銀，會附著在未分解的草酸銀上，並部分堆積在線路底層，如圖 3-11 (b) 橘框所示。而微米銀粉的減少，使紫外光在成功穿透至線路底層後，又因底部的奈米銀而散射至未曝光的區域，導致下層固化程度較高，因此僅線路底層有殘銀出現。而因為散射是由各個方向進行，因此線路兩側也會固化，導致外擴現象發生，而此現象會影響到解析度上的判讀。

因此為了確定實際上的解析度，使用 SEM 進行平面圖的拍攝，並量測線寬與線距，再與光罩上所得出的解析度進行比較。拍攝結果如圖 3-12。在量測線寬及線距後，計算外擴比例，計算方式為：

$$\text{外擴比例} = \frac{\text{實際線寬 (微米)}}{\text{理論線寬 (微米)}}$$

式 8 外擴比例計算式

其中實際線寬為 SEM 平面圖鑑定並量測所得，理論線寬則來自於光罩。

拍攝範圍上，以 25 微米作為標準，原因為 25 微米是 0% 草酸銀替代的銀漿所能達成的最細線寬，若以更小的線寬為標準，則此銀漿無法達成。經計算後，0% 草酸銀替代的銀漿外擴率為 1.00，由 13%、25% 及 50% 草酸銀替代之銀漿的外擴率從 1.13 逐漸提升至 1.34 及 1.61。由此計算結果發現，隨著草酸銀替代比例增加，外擴率逐漸提升，表示草酸銀的比例上升，會導致線路變寬。而不同比例之銀漿的線寬與外擴率整理在表 2。

除了計算統一在 25 微米線寬的外擴率，也另外計算了在不同草酸銀比例下的漿料，所能達成之最細線寬的外擴率。透過計算，當草酸銀替代比例為 13% 時，外擴比例提升至 1.21 倍，替代比例持續上升至 25% 時，外擴比例也持續增加，來到 1.33 倍，在 50% 草酸銀部分替代後，外擴比例大幅提升至 3.46 倍，拍攝結果如圖 3-13。不同比例草酸銀替代之銀漿所能達成的理論線寬、實際線寬與外擴比率整理在表 3。而造成外擴的原因可推測為銀粉粒徑大小影響了光散射的形式。而光散射可以分為瑞利散射 (Rayleigh scattering) 和米氏散射 (Mie scattering)⁷⁹。在瑞利散射中，當粒徑尺寸小於入射波長時，入射光會沿著四面八方前進，而且強度會相似。相反的，米氏散射則是當微粒尺寸大於等於入射波長時，入射光會沿著照射方向前進。

草酸銀在曝光後還原出的銀原子粒徑大小約為 1~300 個奈米左右；所使用的紫外光波長為 405 nm，粒徑尺寸小於入射光波長，光散射方式為瑞利散射，因此紫外光會朝各個方向前進使銀線最外圍也會固化，導致嚴重的外擴情形。在原本的

銀漿當中，所使用的微米銀粉尺寸約為 1 微米，比紫外光的 405 nm 波長要來的大，紫外光會沿照射方向前進，因此外擴比例相較含有草酸銀的銀漿來的低。瑞利與米氏散射的示意圖，如圖 3-15 所示。

由於在 50% 草酸銀替代的線路中，外擴情形十分嚴重，而我們也推測曝光時間過長也會影響外擴，因此將曝光時間由 60 秒開始減少，在以 SEM 鑑定在不同曝光時間下線路的外擴情形，驗證曝光時間長短是否為影響因素之一，SEM 圖如圖 3-14 所示。為了方便比較，鑑定線寬皆選擇 25 微米。而透過 SEM 結果可知道，曝光時間為 60 秒時外擴率為 1.61；當曝光時間減少至 50、40 秒時，外擴率分別為 1.54 與 1.59，與曝光 60 秒的外擴率差異不大，而當曝光時間為 30 秒時，外擴率為 1.42，雖然外擴率較為減緩，但是其解析度的最細線寬僅能維持在 20 微米，表示僅曝光 30 秒時，因曝光不足，線路的固化程度較低，導致在顯影時會被顯影液破壞。藉由這組實驗可以說明，含有奈米銀即會產生外擴問題，與曝光時間長短較無關，且若是曝光時間太短，會導致線路的固化程度不足導致解析度下降。不同曝光時間之外擴率整理在表 4。

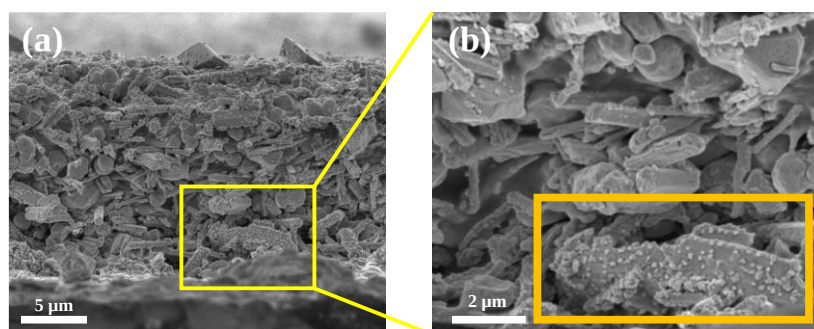


圖 3-11 50% 草酸銀替代之漿料線路剖面圖，其中 (b) 為 (a) 的放大圖。而橘框為堆積在底部的草酸銀與奈米銀

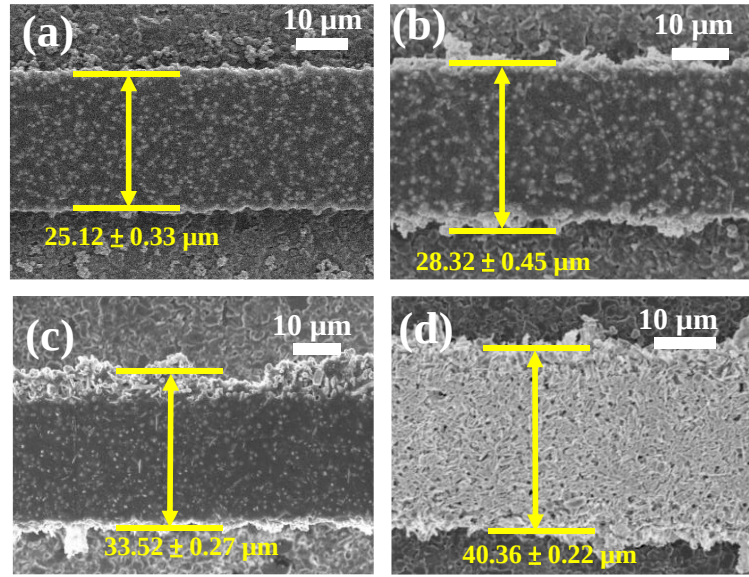


圖 3-12 各比例下的 SEM 平面圖。以 (a) 0% (b) 13% (c) 25% (d) 50% 草酸銀部分替換微米銀粉

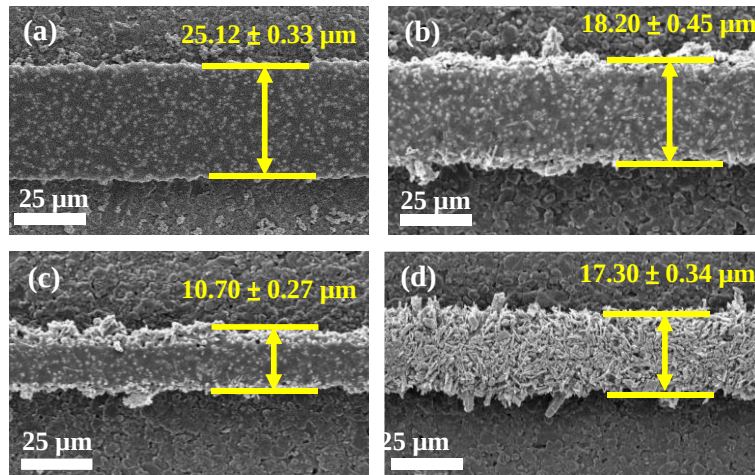


圖 3-13 各比例銀漿之最細線寬 SEM 平面圖。以 (a) 0% (b) 13% (c) 25% (d) 50% 草酸銀部分替換

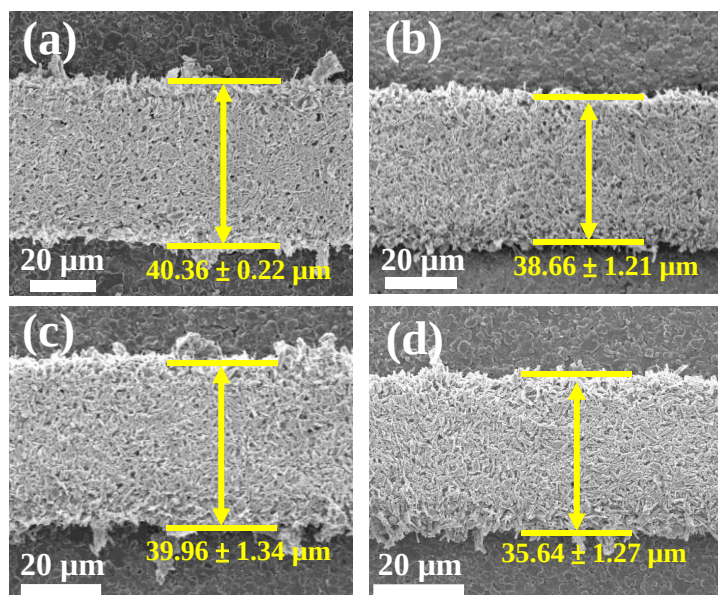


圖 3-14 50% 草酸銀替代之線路在不同曝光時間下之 SEM 圖。(a~d) 分別為 60, 50, 40, 30 秒

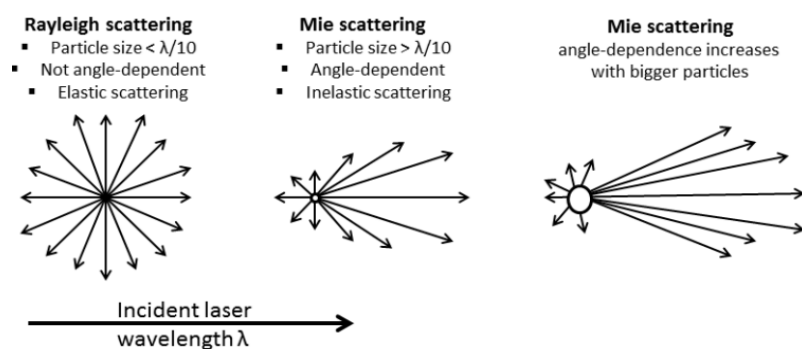


圖 3-15 瑞利散射與米氏散射示意圖⁷⁹

表 2 不同比例草酸銀替代後的理論與實際線寬及外擴率

草酸銀替代比例	0%	13%	25%	50%
理論線寬 (微米)	25	25	25	25
實際線寬 (微米)	25.12 ± 0.33	28.32 ± 0.45	33.52 ± 0.27	40.36 ± 0.22
外擴率 (%)	1.00	1.13	1.34	1.61

表 3 高解析度下，不同比例草酸銀替代後的理論與實際線寬及外擴率

草酸銀替代比例	0%	13%	25%	50%
理論線寬 (微米)	25	15	8	5
實際線寬 (微米)	25.12 ± 0.33	18.20 ± 0.45	10.70 ± 0.27	17.30 ± 0.34
外擴率 (%)	1.00	1.21	1.33	3.46

表 4 不同曝光時間下，50% 草酸銀替代之線路的外擴率

草酸銀替代比例	50%	50%	50%	50%
曝光時間 (秒)	60	50	40	30
理論線寬 (微米)	25	25	25	25
實際線寬 (微米)	40.36 ± 0.22	38.66 ± 1.21	39.96 ± 1.34	35.64 ± 1.27
外擴率 (%)	1.61	1.54	1.59	1.42

3.4 增加線路厚度

在高解析度下的線路因為線寬較窄的緣故，較難維持較好的導電度。而透過式 3 與式 6 可知道，能藉由降低電阻減低體積電阻率，而電阻又可以透過增加截面積來減少，因此為了要能在高解析度下製作出良好導電度的導電銀線，就需要將線路厚度增加，增加截面積來提升導電性。

而在底切問題解決之前，將線路厚度增加，因為紫外光難以穿透，因此未固化層的厚度大幅提升，更容易受到顯影液的侵蝕而導致線路崩塌；而在底切問題解決後，因能增加紫外光穿透的機率，因此相較於底切解決之前的情況，固化層的厚度會提升，促使線路能夠抵擋顯影液長時間的沖洗，其示意圖如圖 3-16。

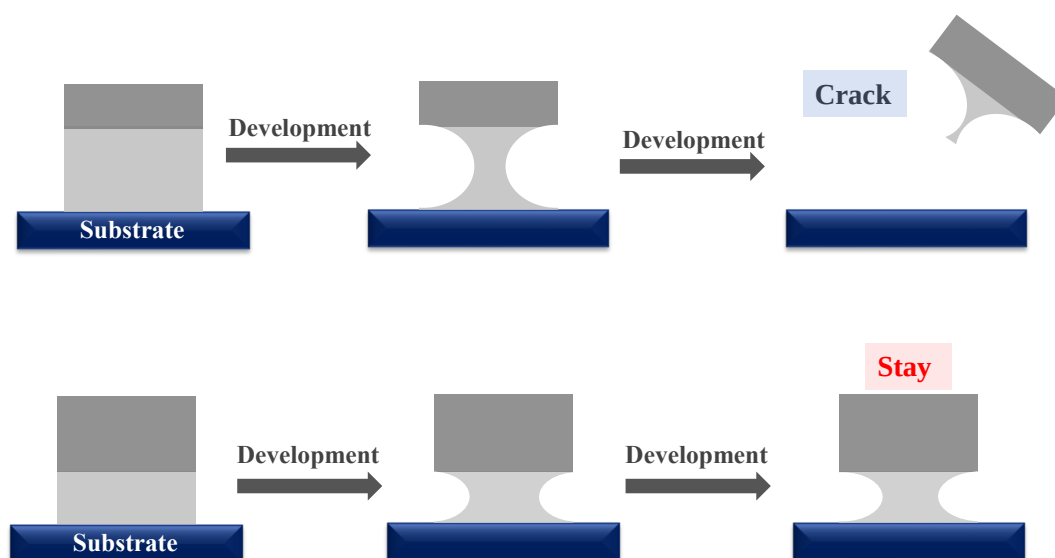


圖 3-16 底切解決前後的線路顯影示意圖。(a) 底切未解決、(b) 底切已解決

由圖可清楚瞭解到若要保留住銀層較厚的線路，最根本的就是提升紫外光的穿透機率，使固化層厚度增加，才能製作出厚度較厚的線路。而在章節 3-1 的部分已知可藉由草酸銀所形成的奈米銀，來提升紫外光的穿透機率，因此本研究亦將有添加草酸銀的感光銀漿，印刷厚度提升到 2 倍與 3 倍。藉由 SEM 剖面圖進行鑑定，並同時量測厚度與上下寬，再進行底切率計算。SEM 剖面圖如圖 3-17，厚度與上下寬數據整理至表 5 與表 6。

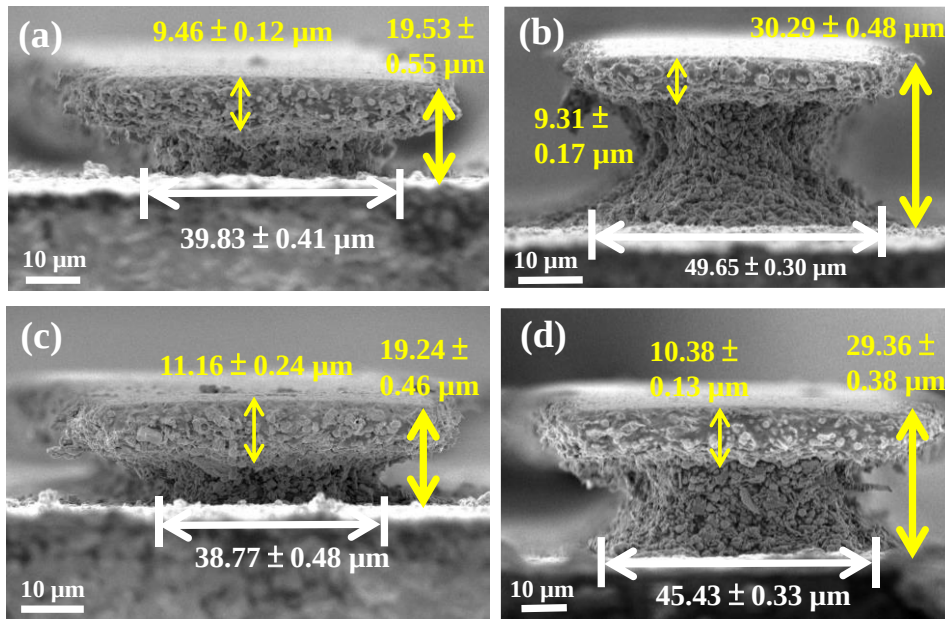


圖 3-17 線路厚度增加後的 SEM 剖面圖。(a, c) 兩層厚度、(b, d) 三層厚度。其中(a, b) 為 13%草酸銀替代、(b, d) 為 25%草酸銀替代。

表 5 13%與 25%草酸銀替代後，兩倍厚度與上下寬量測

草酸銀替代比例 (%)	13%	25%
厚度 (微米)	19.53 ± 0.55	19.24 ± 0.46
上寬 (微米)	58.52 ± 0.33	56.52 ± 0.37
下寬 (微米)	39.83 ± 0.41	38.77 ± 0.48
上層固化層厚度 (微米)	9.46 ± 0.12	11.16 ± 0.24
縱橫比	0.49	0.50

表 6 13%與 25%草酸銀替代後，三倍厚度與上下寬量測

草酸銀替代比例 (%)	13%	25%
厚度 (微米)	30.29 ± 0.48	29.36 ± 0.38
上寬 (微米)	57.25 ± 0.56	58.55 ± 0.56
下寬 (微米)	49.65 ± 0.30	45.43 ± 0.33
上層固化層厚度 (微米)	9.31 ± 0.17	10.38 ± 0.13
縱橫比	0.61	0.64

藉由 SEM 的剖面圖的鑑定，將銀層厚度增加為兩倍與三倍後，可明顯看出線路已分為上下兩層。經由量測，發現在同樣皆為 19 微米厚度下，13% 草酸銀替代的感光銀漿上層厚度為 9.46 ± 0.12 微米；25% 的上層厚度則為 11.16 ± 0.24 微米，上層固化層厚度有小幅的提升，表示隨著草酸銀的添加比例提升，確實能提升固化層的厚度。而因為印刷厚度增加，會降低紫外線完整透射到底部的機率，因此底切率在同樣替代比例下，厚度增加的線路底切率會稍微提升，在皆為 2 倍厚度下，13% 的漿料底切率為 1.47 ± 0.15 、25% 的漿料則為 1.15 ± 0.05 。

接著量測線路下寬與厚度，進行縱橫比的計算。在 2 倍厚度下，13% 與 25% 草酸銀替代漿料的縱橫比分別為 0.49 與 0.50；厚度為 3 倍時。縱橫比提升為 0.61 與 0.64。在單層厚度下的深寬比則分別為 0.23 與 0.18。透過計算可發現縱橫比在厚度增加後有大幅度的提升，表示底切問題解決後，在不影響到線寬的條件下，成功將線路厚度增加因而提升縱橫比。

若是要在無底切的條件下製作高厚度線路，則製作方式可以更改為：印刷一層之後即進行曝光，因為在單層厚度下，紫外光可以穿透至線路底部而無底切現象，如圖 3-7 (b, c, d)；曝光完成後再進行第二次印刷，接者以相同步驟印刷第三次，推測若以這樣的方式進行，則可以改善因為線路厚度較厚，降低紫外光穿透至線路底部機率所造成的底切問題。而在此研究當中，不採取上述方法的原因為：在曝光時，是使用手動的方式放上光罩，無法確保每次曝光時，光罩的位置為固定的，導致相同線寬的線路無法重疊，且上述方法，比起一次曝光完成的程序，要來的繁瑣，不具有經濟價值，因此本研究不採取此方法。

3.5 感光銀漿之燒結條件與體積電阻率計算

3.5.1 感光銀漿燒結

導電線路製作好後，進行體積電阻率的量測，確認其導電度是否有達市面上電子產品的需求。因此將導電銀線進行高溫燒結，以去除線路中所含有的有機物質。在純微米銀粉的銀漿配方中，燒結條件為，由室溫耗時 1 hr 升至 380°C，並在 380°C 持溫 1hr；再從 380°C 花費 2 hr 升至 600°C，於 600°C 持溫 2 hr；最後從 600°C 花 2 hr 升溫至 850°C，在 850°C 持溫 2 hr，以完成燒結。從 SEM 圖中，發現線路上有白點產生且線路因有缺陷而呈現不連續狀，缺陷如圖 3-18 (a) 黃框處。

而白點為何，則透過先前實驗室學姊的鑑定結果得知為含碳物質⁷³，產生的原因為燒結未完全，而未燒結完全的原因，歸咎於添加草酸銀後，草酸根未能有足夠的時間全部轉換為二氧化碳並脫離，且若是含碳物質未於 200°C 去除，在之後的燒結過程容易形成碳化物，更不易由線路中離去，進而影響到電阻值與線路燒結程度。而草酸銀大約在 140°C 開始分解，到達 200°C 會分解完全，因此配合草酸銀的分解條件，將燒結條件調整為由室溫耗時 2 hr 升溫至 200°C，在 200°C 持溫 2 hr；在由 200°C 耗時 1 hr 升至 380°C，其餘燒結參數不變。因在最前面的升溫階段多加一段，使草酸根可以有足夠的時間轉變成二氧化碳，並脫離銀線以完成燒結。最後以 SEM 拍攝線路的平面圖以觀察原本的白點是否還存在。結果如圖 3-18 (b)，原本未燒結完全所產生的白點與缺陷，在多增加一段升溫條件後，皆已去除，由此可知，再多增加一段 200°C 升溫後，可讓含碳物質被去除，避免形成碳化物，故可讓線路順利燒結完成。

接著我們使用 SEM 剖面圖，拍攝在各個燒結條件下的線路，鑑定線路是否完成燒結，SEM 剖面圖如圖 3-19 所示。由圖 3-19 (a) 可看到，當燒結溫度在 200°C 時，雖然能使草酸銀分解，但是在圖中，線路內部有許多空隙與小顆粒銀，表示 200°C 僅能讓草酸銀分解，未能使其燒結；而當溫度達 380°C 時，如圖 3-19 (a)，可看到空隙減少許多，表示銀粉間開始燒結而相互連接，但仍能看見銀粉形狀；持

續升溫至 600°C，圖 3-19 (c) 所示，奈米銀與球狀銀粉大部分已連接，而外緣有邊界出現，表示還未燒結完全；最後，當溫度為 850°C 時，如圖 3-19 (d)，線路表面呈現光滑狀，無顆粒與邊界產生，表示銀線已熔融成金屬銀，若是要達到更好的燒結效果，可將燒結溫度持續上升。

最後使用 XRD 進行鑑定經過新增升溫條件燒結的線路是否為純銀，結果如圖 3-20，由圖可以看到在燒結後的線路當中，銀的訊號清楚可見，但除了銀的訊號外有出現一些小訊號，因此使用氧化鋁基板進行 XRD 比對，藉由比對之後確認小訊號來自於氧化鋁基板，故藉由 XRD 可知道，新增 200°C 的燒結條件後，可讓導電線路完成燒結，無任何碳的雜質殘留。

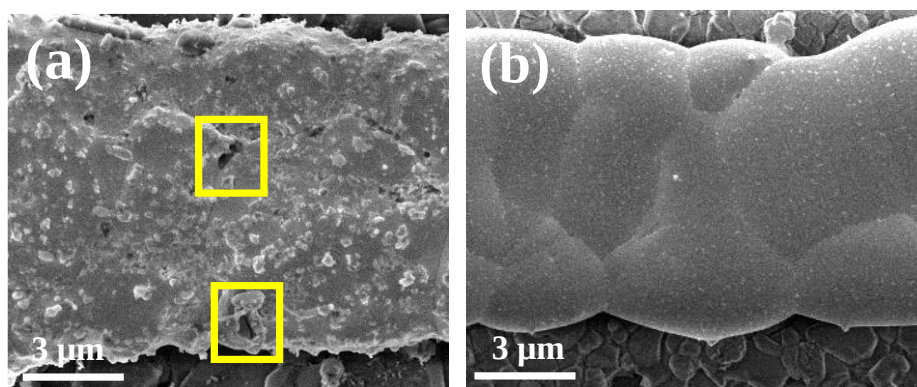


圖 3-18 經不同升溫條件進行燒結後的線路 SEM 平面圖。(a) 未有 200°C 升溫，(b) 經 200°C 升溫

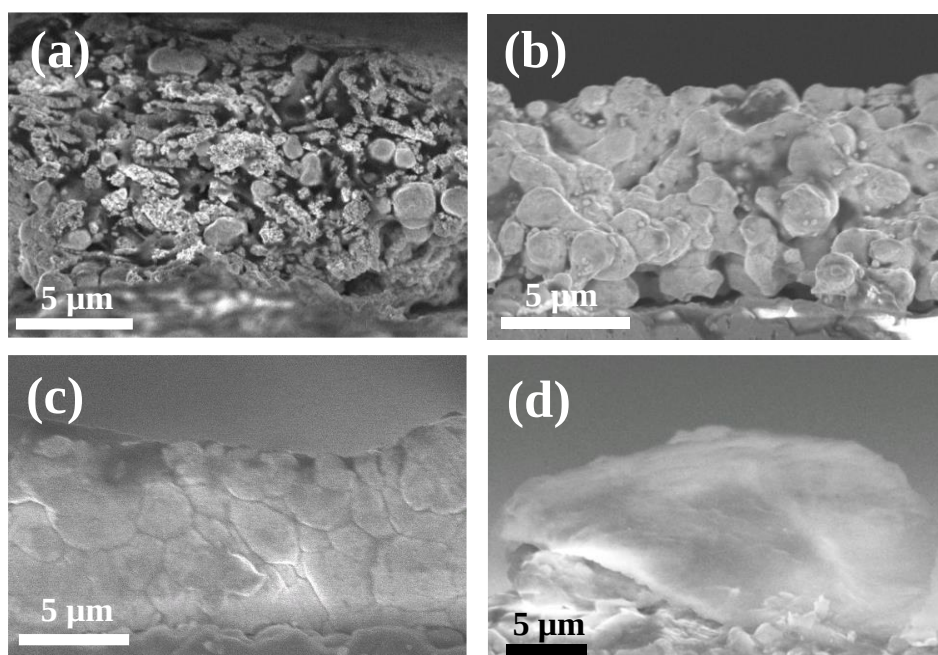


圖 3-19 不同燒結溫度下的線路 SEM 剖面圖。(a) 200°C, (b) 380°C, (c) 600°C, (d) 850°C

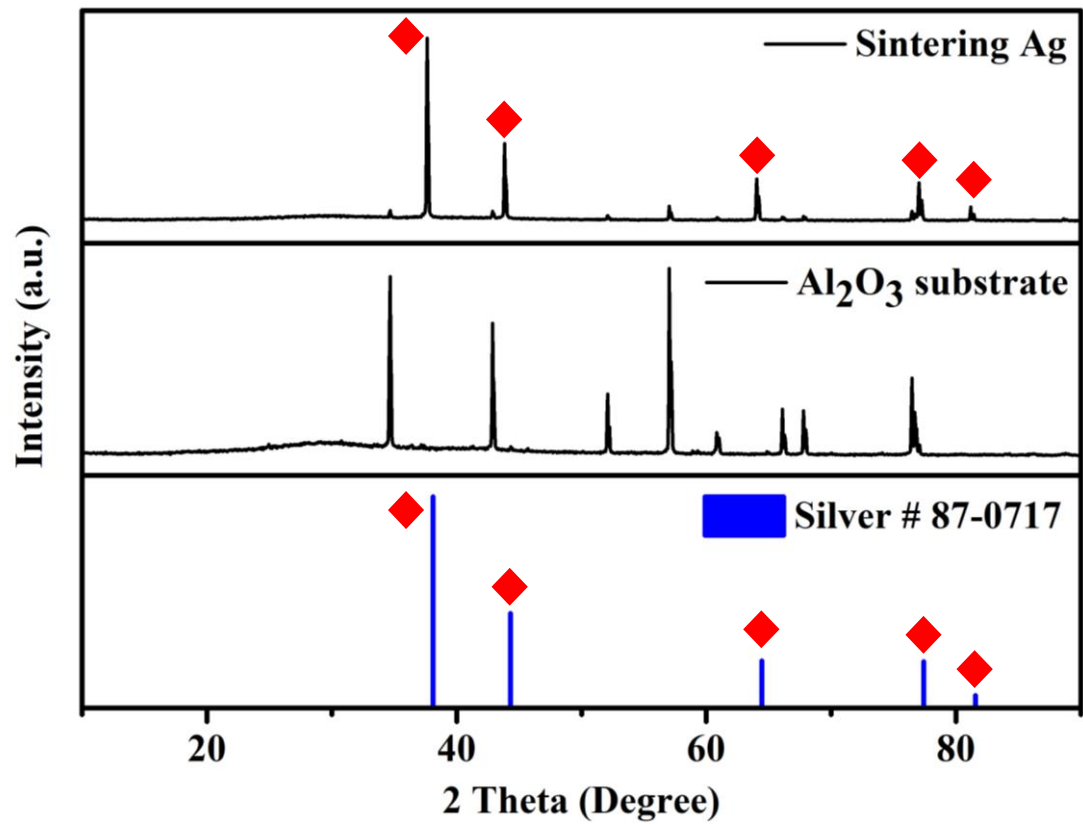


圖 3-20 線路燒結後之 XRD 圖，其中最上面為 200°C 燒結後的線路訊號，中間為氧化鋁基板之訊號，最下面為銀的標準訊號

3.5.2 燒結後銀線之體積電阻率量測

當導電銀線燒結完成，並透過 SEM 鑑定為連續狀且無白點後，使用兩點探針進行體積電阻率的量測，以測試製作出來的高解析度與高縱橫比的線路，是否能具導電性，並符合市售電子電路的要求。同時驗證是否具有較佳的導電度。

首先，使用兩點探針量測線路兩端點的電阻，如圖 3-21，端點距離固定為 1 cm。量測到端點電阻後，在經由式 6，將電阻值換算成體積電阻率。

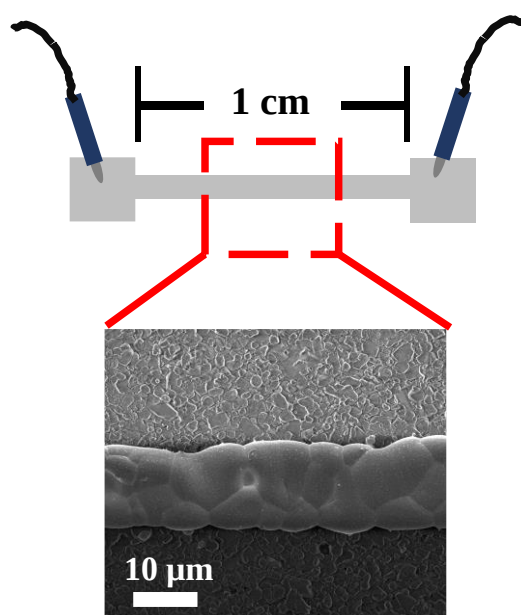


圖 3-21 兩點探針量測示意圖與線路燒結完全後的 SEM 平面圖

將燒結過後的線路進行 SEM 鑑定並量測線寬以計算體積電阻率時，發現同樣為 25% 草酸銀替代比例的感光銀漿在單層厚度下，留下的最細線寬為 15.22 ± 0.15 微米，理論線寬為光罩上的 10 微米；雙層厚度的線路，最細線寬則為 20.76 ± 0.24 微米，理論線寬則為 15 微米，外擴率分別為 1.52 與 1.38。而在燒結前留下的高解析度 8 微米線路已斷裂而不連續，因此無法量測體積電阻率。會有此現象推測為，在燒結的過程中，有機物質會被去除，而草酸銀中的草酸根也會轉變為二氧化碳離去，導致線路內縮而斷裂。因此透過 SEM 鑑定不同線寬下，線路燒結前後的線寬並計算收縮率，線寬與收縮率皆整理在表格 7。藉由表 7 可發現在 10、15、25、35 微米的標準線寬下，其線路的收縮率皆在 15~20% 這個範圍內，差異不大，也可藉

由量測發現，燒結後的線路寬度，仍較標準線寬要來的寬，表示燒結造成的線路內縮無法使外擴問題減緩。其中，收縮率的計算方式為燒結前後的寬度差，除以燒結前的寬度。

表 7 25%草酸銀替代之銀漿在不同線寬下，燒結前後的寬度與收縮率計算

標準線寬 (μm)	燒結前線寬 (μm)	燒結後線寬 (μm)	收縮率 (%)
10	18.16 ± 0.61	15.22 ± 0.15	16.18 ± 0.59
15	24.33 ± 0.65	19.98 ± 0.67	17.88 ± 0.77
25	33.52 ± 0.27	28.12 ± 0.69	16.11 ± 0.48
35	48.54 ± 0.55	41.15 ± 0.33	15.22 ± 0.21

確認可留下的最細線寬後進行電阻值的量測，最後在進行體積電阻率的換算。而目前市售銀漿的體積電阻率約為 2.00×10^{-6} ($\Omega \cdot \text{cm}$)；本研究所製備的感光銀漿在進行燒結後所量測的體積電阻率，數量級在單層與兩層厚度下皆為 1.00×10^{-5} ($\Omega \cdot \text{cm}$)。相較於純銀粉，具有草酸銀的銀漿具有較高的電阻。而在圖 3-20 的 XRD 圖譜中，可得知有機物質在 200°C 時已全部去除，但不代表漿料內完全無草酸銀或殘碳物質存留，而 XRD 未偵測到殘留物則與儀器偵測極限有關 (5%)，因此不能排除無殘碳物質，而少許的殘碳物質會導致電阻值較高。

由於銀線經過燒結後仍為長方體，如圖 3-19(d)，故截面積的計算方式為 SEM 圖中，線路下層的寬度乘以厚度。因此在燒結後，單層線路線寬約為 15.22 微米，厚度約為 7.12 微米，截面積為兩者相乘，數值為 108.36 微米平方；而雙層線路在燒結後，線寬約為 20.76 微米，厚度約為 12.23 微米，截面積為 253.89 微米平方。兩者截面積相差 2.34 倍，體積電阻率則相差 2.07 倍。雖然兩者倍數有些微落差，但可看到截面積與體積電阻率仍有將近 2 倍的差距，因此可證實截面積的增加可以降低體積電阻率。而雖然用此配方製作出來的導電線路與市售銀漿的導電度小一個數量級，但不影響其應用性，仍能符合目前市面是電子產品的導電度需求。

第四章、實驗討論

4.1 草酸銀照光後的還原機制

在先前 Arnold J. Kell 的研究當中²⁴，有提到當草酸銀受到光激發後會還原出銀，而在照光後還原的同時，光會生成熱，產生的熱能可使剩餘的草酸銀分解，反應式為： $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_{4(s)} \rightarrow 2\text{Ag}_{(s)} + 2\text{CO}_{2(g)}$ 。從作者的 SEM 可以看到所使用的草酸銀油墨隨著反應溫度的增加，且外觀從原本的漿料逐漸有一顆顆的銀粒子產生，也透過 SEM 的圖片，可以觀察到所產生的銀粒子尺寸為奈米等級，如圖 4-1。透過實驗，作者認為草酸銀還原為銀粒子的最主要原因是光誘導激發還原，而光產生的熱也能輔助未還原的草酸銀分解完全。但作者未對光分解的機制進行探討。

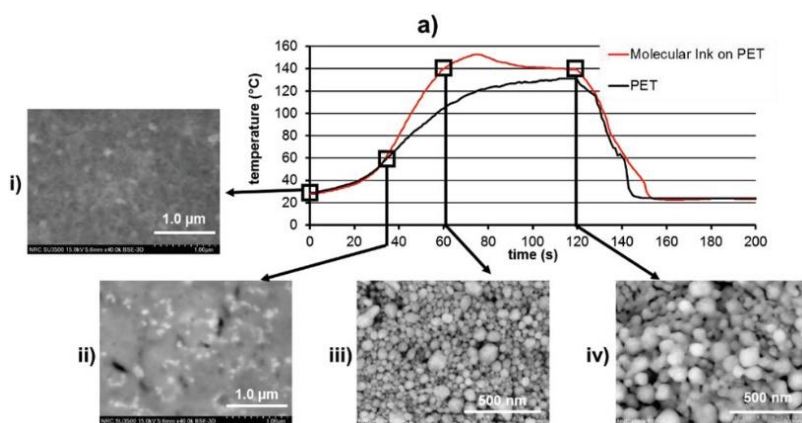


圖 4-1 文獻中所使用的草酸銀油墨，在照光後還原的銀粒子 SEM 圖²⁴。(i)~(iv)分別為不同溫度下，油墨的 SEM 圖、溫度分別為 30°C、60°C、140°C、140°C

而在 E. V. Abkhalimov 等人的研究當中^{80, 81}，是使用草酸銀當作前驅物，進行 silver hydrosol 的實驗，並在本文中有對反應機制進行了研究。其中，有提到草酸銀照光後形成銀離子與草酸根離子。而草酸根離子在受到光激發的時候會產生自由基，形成 CO_2^- ，此自由基可有效與銀離子反應並進行還原⁸⁰，反應式則變為 $\text{Ag}^+ + \text{CO}_2^- \rightarrow \text{Ag}^0 + \text{CO}_2$ ，透過此中間反應，最後完成 $\text{Ag}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow 2\text{Ag} + 2\text{CO}_2$ ，的分解反應。

雖然在章節 3.1.2 與 3.1.3，透過草酸銀粉體曝光後的實驗，證實照光後會形成奈米銀，但由於本研究是將草酸銀添加至感光銀漿當中，因此還需證據證實草酸銀在感光銀漿體系中仍能還原成奈米銀，因此將草酸銀添加至感光銀漿裡並在印刷完成後，進行曝光；再與僅含有微米銀粉的銀漿進行比較。經由實驗數據發現，含有草酸銀的漿料在曝光 60 秒後即有線路圖案出現，如圖 4-2 (a) 所示。若是僅含有微米銀粉的銀漿在相同曝光時間下，不會有圖案出現，如圖 4-2 (b)。由於本研究使用的是負型光阻劑，因此有照到紫外光的部分會發生交聯反應而固化。而藉由圖 4-2 的比較圖可明顯證實草酸銀在漿料內，在照光的時候除了固化，也會還原出奈米銀，造成顏色變深並使線路圖案浮現出來。但一般的感光銀漿因為不含有草酸銀，照光後僅會產生交聯反應，必須使用顯影液將未曝光的地方沖洗掉才能使線路圖案出現，因此僅曝光的線路圖也可以證實有機銀在感光銀漿系統中，照射紫外光後仍會分解並形成奈米銀。

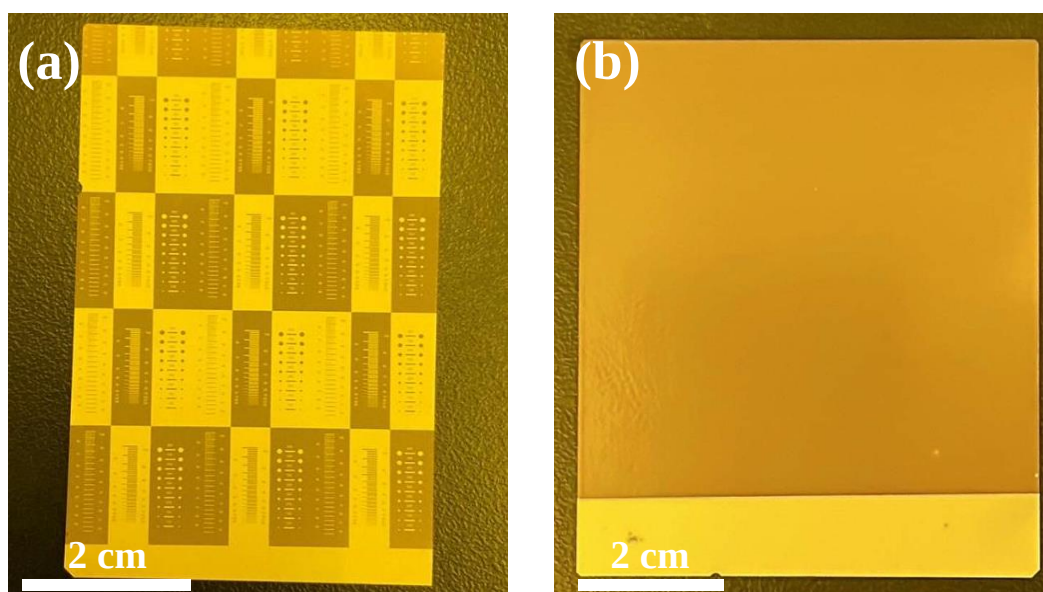


圖 4-2 印刷完成之銀漿曝光 60 秒後的照片。(a) 含有草酸銀、(b) 僅微米銀粉。(照片皆在黃光室下拍攝)

4.2 奈米銀對底切的影響

在圖 3-5 的實驗結果中，可得知在未添加任何銀粉的感光漿料，經過曝光顯影後，底切率可以接近 1；相反的，含有球狀銀粉的感光銀漿經過相同程序後，底切率高達 1.74。因此證實球狀銀粉的存在會影響曝光效果，造成嚴重的底切。

球狀銀粉的存在會阻擋紫外光的穿透，但又需要銀來維持導電度，因此將銀以其他形式添加到感光銀漿中是解決辦法之一。先前實驗室的周漢程學長將銀粉以奈米銀以及銀胺溶液的方式添加到感光銀漿當中⁷⁷。首先，使用銀胺溶液的原理是銀胺溶液在常溫下會以錯合物的形式存在，在加熱之後胺根會裂解，並使銀還原。學長的實驗結果如圖 4-3。透過實驗數據可知道銀胺溶液的添加雖然會影響底切，但加入後會造成銀膠的黏度大幅下降，使膠體無法附著在氧化鋁基板上，導致整體附著力下降，且當銀胺溶液的添加比例越高時，膠體會變得越稀薄，造成厚度會越來越薄，雖然也能使底切現象減緩，但是原因並非來自紫外光透射的機率增加而是因為厚度下降，因此無法進行實驗比較。而另一種方法則是將草酸銀加入醇類溶劑與胺類溶液，藉由化學反應讓草酸銀還原出奈米銀並附著在上面，藉由奈米銀來提升紫外光穿透至線路底部的機率，進而增加固化程度。藉由學長的實驗數據也可證實此方法可以解決底切現象。實驗結果如圖 4-3 (f) 所示。

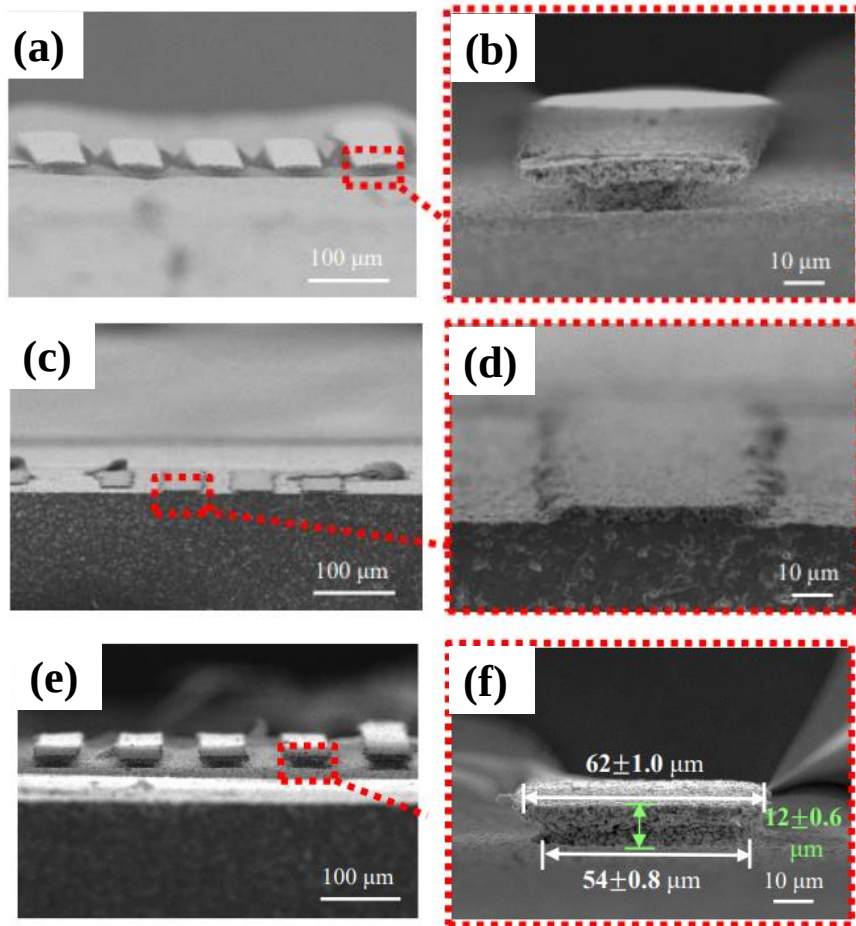


圖 4-3 不同銀線之 SEM 剖面圖⁷⁷。(a, b) 未添加奈米銀，(c, d) 添加銀胺溶液，(e, f) 添加奈米銀。其中(b)、(d)、(f) 為 (a)、(c)、(e) 的放大圖

而在本研究當中，發現草酸銀在進行紫外光照射時，就能夠因為本身的光感性質，進行還原反應，轉換成奈米銀且附著在上面，不需再額外使用藥劑促使草酸銀進行反應。藉由學長的實驗結果⁷⁷與本研究的結果，皆說明了奈米銀的存在，可以增加紫外光透射到底部的機率，並提升線路底部的固化程度。

雖然草酸銀的添加，能使底切現象減緩，但是藉由實驗結果發現，添加草酸銀會造成外擴情形，隨著替代比例增加，外擴情形也會隨之嚴重，如章節 3.3.1 所敘述。而本研究中，在漿料內添加了有機銀，曝光後會形成奈米銀，在這樣同時含有有機銀與奈米銀的體系之中，無法確定外擴產生的原因是來自於有機銀還是奈米銀。Małgorzata Jakubowska 的研究團隊⁷⁴，同時使用了微米銀粉與奈米銀粉進行實驗，結果如圖 4-4(a,b) 所示，其中 (a) 使用粒徑為 2.4 微米的銀粉；(b) 使用粒徑為 400 奈米的銀粉。由實驗結果可以明顯看到，當使用的是奈米級銀粉時，線路側邊則較乾淨無外擴產生如圖 4-4 (a)。因此透過 Małgorzata Jakubowska 團隊的研究，可以確定奈米銀是產生外擴的原因，但仍無法確定僅有機銀存在時是否會產生外擴，因此若是要確定有機銀是否會造成外擴，有一個想法為使用不具光感性的有機銀，將其加入感光銀漿當中，因為在照光後該有機銀不會產生光解，因此若是製作出來的線路無外擴產生，則可以確定產生外擴的原因是來自於奈米銀，反之，則代表有機銀也是產生外擴的原因之一。

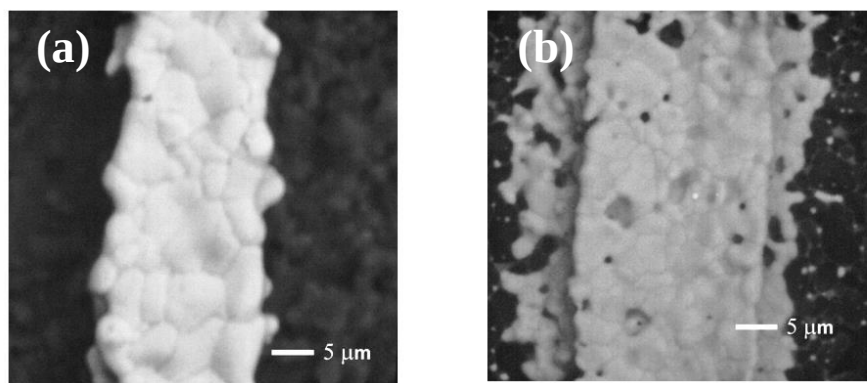


圖 4-4 不同尺寸之銀粉的線路 SEM 平面圖⁷⁴。(a)粒徑為 2.4 微米、(b)為 0.4 微米

而奈米銀產生外擴的原因，則認為是奈米銀造成嚴重的光散射⁷⁴。當線路進行曝光時，光散射造成未曝光的區域也照到光並固化，因此造成外擴。而目前提出解決外擴的方法有：

- I. 透過圖 3-11 的散射關係圖可以知道，當粒徑大小大於入射波長時，光會沿著入射波長前進，不會造成散射。因此若是將所使用的光源波長降低至 200 奈米以下，讓奈米銀的粒徑大於入射波長，使光以米式散射形式進行，減少光的散射，降低未曝光區域固化的機率。
- II. 由於線路固化的機制是，光起始劑照到光並裂解形成自由基，與反應單體上的不飽和 C=C 雙鍵進行聚合反應。因此可以透過控制自由基的數量，進而抑制聚合反應進行，在照射紫外光時，減少未曝光區域固化的機率。

4.3 截面積與體積電阻率的比較

由於導電線路的最終目的是要應用在電子產品上，因此導電度的好壞是非常重要的。透過章節 1.2.6 的式 3 與章節 2.2.11 的式 6，可知道截面積與電阻成負相關，而電阻又與體積電阻率呈正相關，故在其餘條件相同的情況下，截面積與體積電阻率呈負相關。在此章節建立截面積與體積電阻率的關係，同時也使用文獻的數據進行計算，觀察是否具有相同的趨勢，以證實截面積的增加可以降低體積電阻率。在表 8 會列出本研究 25% 草酸銀替代之漿料燒結後的線寬、厚度、截面積及體積電阻率還有文獻之數據¹¹ 進行比較。而文獻是藉由不同加熱溫度讓溶劑揮發促使線路收縮，以拉高厚度，方能製作出不同縱橫比的導電線路。與之不同的是文獻的導電線路為橢圓形，而橢圓截面積計算方式為：

$$S = \pi \times a \times b$$

式 9 橢圓截面積計算

其中 S 為橢圓截面積、 π 為圓周率、a 為半長軸的長、b 為半短軸的長。

表 8 不同感光銀漿之線寬、線厚、截面積、體積電阻率之統整

	線寬 (μm)	線厚 (μm)	截面積 (μm^2)	體積電阻率 ($\Omega \cdot \text{cm}$)
25% 草酸銀替代 -單層	15.22	7.12	108.36	$5.51 \pm 0.73 \times 10^{-5}$
25% 草酸銀替代 -兩層	20.76	12.23	253.89	$2.66 \pm 0.23 \times 10^{-5}$
燒結溫度-65°C ¹¹	12.20	1.70	16.30	4.30×10^{-7}
燒結溫度-70°C ¹¹	4.60	3.20	11.60	5.40×10^{-7}

藉由表格可清楚看到，本研究之 25% 草酸銀替代之銀漿在製作線路並燒結後，單層的線路截面積為 108.36 微米平方、兩層的線路截面積則為 253.89 微米平方，兩者相差 2.34 倍，而體積電阻率從厚度為單層增加至兩層後，由 $5.51 \pm 0.73 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ 降低至 $2.66 \pm 0.23 \times 10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，下降了 2.07 倍，藉由計算結果說明截面積的增加可以降低體積電阻率。

而在文獻中的導電線路，在溫度增加後，線路厚度雖然增加，但線寬收縮較多，因此截面積由原本的 16.28 微米平方降低至 11.55 微米平方，相差 1.41 倍；而電阻值則由原本的 $4.3 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ ，上升至 $5.4 \times 10^{-7} \Omega \cdot \text{cm}$ ，相差了 1.26 倍。雖然兩者倍數仍有相差，但仍能符合截面積與體積電阻率呈負相關的趨勢。透過這兩組實驗數據的比較，可以證實改變截面積能夠改變導電度。

第五章、結論

在本研究當中，利用草酸銀的光感性，將草酸銀以部分替代的方式替換原本感光銀漿中使用的微米銀粉，解決微米銀粉所造成的底切問題。透過實驗設計，成功證實線路產生的原因是來自於微米銀粉擋住紫外光，降低透射到線路底部的機率，進而降低線路底部固化程度，無法抵擋顯影液的沖洗，而產生線路上寬下窄的底切問題。透過草酸銀的添加，在曝光過程中，同時固化線路並使草酸銀還原成奈米銀，大幅增加紫外光穿透的機率，並提升線路底部固化程度。透過實驗結果，成功將底切率由 1.74 減緩至 1.005，也證實了有機銀錯合物的添加可以改善底切問題。

而底切問題的改善，進而提升線路的解析度。藉由實驗數據，成功將線路解析度由最細線寬線距 25 與 25 微米，提升至 10 與 15 微米。而在解析度的鑑定當中，發現草酸銀添加量達 50% 時，會產生嚴重的外擴現象，原因來自於奈米銀造成光散射並導致外擴。因此，日後再使用有機銀時，須注意添加量，避免線路外擴。

底切問題減緩後，由於線路固化程度增加，承受顯影液侵蝕的能力提升，因此可作出高縱橫比的導電線路，在 13% 及 25% 比例的草酸銀部分替代後，能成功製作出縱橫比為 0.64 的導電線路。

將線路進行燒結並量測體積電阻率，由於使用的草酸銀具有機酸根，因此導電度會有小幅度的下降，約為 $10^{-5} \Omega \cdot \text{cm}$ ，雖然與市售銀漿的 $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$ 相比少了一個數量級，但仍不影響其應用性質。最後，燒結完成的導電線路，線寬最細可達 15 微米，可適用在被動元件當中，且未來若能將解析度提升至奈米等級，相信會是光學微影技術的替代方法之一。

第六章、參考文獻

- (1) Hong, H.; Hu, J.; Yan, X. UV Curable Conductive Ink for the Fabrication of Textile-Based Conductive Circuits and Wearable UHF RFID Tags. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, *11*, 27318-27326.
- (2) Moonen, P. F.; Yakimets, I.; Huskens, J. Fabrication of Transistors on Flexible Substrates: From Mass-printing to High-resolution Alternative Lithography Strategies. *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 5526-5541.
- (3) Perelaer, J.; Smith, P. J.; Mager, D.; Soltman, D.; Volkman, S. K.; Subramanian, V.; Korvink, J. G.; Schubert, U. S. Printed Electronics: The Challenges Involved in Printing Devices, Interconnects, and Contacts Based on Inorganic Materials. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 8446-8453.
- (4) 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.
- (5) Silva, A. F.; Paisana, H.; Fernandes, T.; Góis, J.; Serra, A.; Coelho, J. F. J.; Almeida, A. T.; Majidi, C.; Tavakoli, M. High Resolution Soft and Stretchable Circuits with PVA/Liquid-Metal Mediated Printing. *Adv. Mater. Technol.* **2020**, 2000343-2000351.
- (6) Kim, J.; Kim, M.; Jung, H.; Park, J.; Jun, B. O.; Kang, B.; Jang, J. E.; Lee, Y. High-Quality Microprintable and Stretchable Conductors for High-Performance 5G Wireless Communication. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2022**, *14*, 53250-53260.
- (7) Xuan Cao, H. C., Xiaofei Gu, Bilu Liu, WenliWang, Yu Cao, FanqiWu, and Chongwu Zhou. Screen Printing as a Scalable and Low-Cost Approach for Rigid and Flexible Thin-Film Transistors Using Separated Carbon Nanotubes. *ACS Nano*. **2014**, *8*, 12769-12776.
- (8) 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, 12619-12624.

(9) Harwell, J.; Burch, J.; Fikouras, A.; Gather, M. C.; Di Falco, A.; Samuel, I. D. W. Patterning Multicolor Hybrid Perovskite Films via Top-Down Lithography. *ACS Nano*. **2019**, 13, 3823-3829.

(10) Kong, Q.; Wang, X.; Xia, L.; Wu, C.; Feng, Z.; Wang, M.; Zhao, J. Achieving Low Contact Resistance by Engineering a Metal-Graphene Interface Simply with Optical Lithography. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2017**, 9, 21573-21578.

(11) Chu, T.-Y.; Zhang, Z.; Tao, Y. Printing Silver Conductive Inks with High Resolution and High Aspect Ratio. *Adv. Mater. Technol*. **2018**, 3, 1700321-1700326.

(12) Zhu, D.; Wu, M. Highly Conductive Nano-Silver Circuits by Inkjet Printing. *J. Electron. Mater*. **2018**, 47, 5133-5147.

(13) Goh, G. L.; Agarwala, S.; Yeong, W. Y. Aerosol-Jet-Printed Preferentially Aligned Carbon Nanotube Twin-Lines for Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2019**, 11, 43719-43730.

(14) Mahajan, A.; Frisbie, C. D.; Francis, L. F. Optimization of Aerosol Jet Printing for High-resolution, High-aspect Ratio Silver Lines. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2013**, 5, 4856-4864.

(15) Lee, H. G., Z.; Chen, M.; Min, S.; Yang, J.; Xu, Z.; Shao, X.; Lin, Y.; Li, W.D.; Kim, J. T. On-Demand 3D Printing of Nanowire Probes for High-Aspect-Ratio Atomic Force Microscopy Imaging. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2020**, 12, 46571-46577.

(16) Li, H.; Li, Z.; Li, N.; Zhu, X.; Zhang, Y. F.; Sun, L.; Wang, R.; Zhang, J.; Yang, Z.; Yi, H.; Xu, Xi.; Lan, H. 3D Printed High Performance Silver Mesh for Transparent Glass Heaters through Liquid Sacrificial Substrate Electric-Field-Driven Jet. *Small*. **2022**, 18, 2107811-2107821.

(17) O'Bryan, C. S.; Bhattacharjee, T.; Niemi, S. R.; Balachandar, S.; Baldwin, N.; Ellison,

- S. T.; Taylor, C. R.; Sawyer, W. G.; Angelini, T. E. Three-dimensional Printing with Sacrificial Materials for Soft Matter Manufacturing. *MRS Bull.* **2017**, *42*, 571-577.
- (18) Zhu, X.; Xu, Q.; Li, H.; Liu, M.; Li, Z.; Yang, K.; Zhao, J.; Qian, L.; Peng, Z.; Zhang, G.; Yang, J.; Wang, F.; Li, D.; Lan, H. Fabrication of High-Performance Silver Mesh for Transparent Glass Heaters via Electric-Field-Driven Microscale 3D Printing and UV-Assisted Microtransfer. *Adv. Mater.* **2019**, *31*, 1902479-1902487.
- (19) Mahajan, A.; Francis, L. F.; Frisbie, C. D. Facile Method for Fabricating Flexible Substrates with Embedded, Printed Silver Lines. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2014**, *6*, 1306-1312.
- (20) Mahajan, A.; Hyun, W. J.; Walker, S. B.; Lewis, J. A.; Francis, L. F.; Frisbie, C. D. High-resolution, High-aspect Ratio Conductive Wires Embedded in Plastic Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2015**, *7*, 1841-1847.
- (21) Jeong, S. W.; Kim, W. S.; Lee, D. H.; Min, K. E.; Seo, K. H.; Kang, I. K.; Park, L. S. Photosensitive Barrier Rib Paste for Plasma Display Panel and Photolithographic Process. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85*, 2092-2099.
- (22) Kim, S.J.; Lee, J. M.; Lee, W.J.; Kim, S.; Park, C. P.; Park, B.; In, I. Preparation of Sub-20- μm Conductive Silver Pattern Using Photosensitive Silver Paste. *Chem. Lett.* **2014**, *43*, 1855-1857.
- (23) Nakagawa, M.; Nakaya, A.; Hoshikawa, Y.; Ito, S.; Hiroshiba, N.; Kyotani, T. Size-Dependent Filling Behavior of UV-Curable Di(meth)acrylate Resins into Carbon-Coated Anodic Aluminum Oxide Pores of around 20 nm. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 30628-30634.
- (24) Liu, X.; Li, D.; Fukutani, H.; Trudeau, P.; Khoun, L.; Mozenon, O.; Sampson, K. L.; Gallerneault, M.; Paquet, C.; Lacelle, T.; Deore, B.; Ferrand, O.; Ferrigno, J.; Malenfant, P.; Kell, A. UV-Sinterable Silver Oxalate-Based Molecular Inks and Their Application for In-Mold Electronics. *Adv. Electron. Mater.* **2021**, *7*, 2100194-2100205.

- (25) Boldyrev, V. V. Thermal decomposition of silver oxalate. *Thermochim. Acta.* **2001**, 388, 63-90.
- (26) Adegboyega, N. F.; Sharma, V. K.; Cizmas, L.; Sayes, C. M. UV Light Induces Ag Nanoparticle Formation: Roles of Natural Organic Matter, Iron, and Oxygen. *Environ. Chem. Lett.* **2016**, 14, 353-357.
- (27) Zope, K. R.; Cormier, D.; Williams, S. A. Reactive Silver Oxalate Ink Composition with Enhanced Curing Conditions for Flexible Substrates. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2018**, 10, 3830-3837.
- (28) Yang, W.; Wang, C.; Arrighi, V. Silver Oxalate Ink with Low Sintering Temperature and Good Electrical Property. *J. Electron. Mater.* **2018**, 47, 2824-2835.
- (29) Roppolo, I.; Doriguzzi Bozzo, A.; Castellino, M.; Chiappone, A.; Perrone, D.; Bejtko, K.; Bocchini, S.; Sangermano, M.; Chiolerio, A. Dual Step Irradiation Process for In Situ Generation and Patterning of Silver Nanoparticles in a Photocured Film. *RSC Adv.* **2016**, 6, 14832-14843.
- (30) Togashi, T.; Tsuchida, K.; Soma, S.; Nozawa, R.; Matsui, J.; Kanaizuka, K.; Kurihara, M. Size-Tunable Continuous-Seed-Mediated Growth of Silver Nanoparticles in Alkylamine Mixture via the Stepwise Thermal Decomposition of Silver Oxalate. *Chem. Mater.* **2020**, 32, 9363-9370.
- (31) 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.
- (32) He, P.; Cao, J.; Ding, H.; Liu, C.; Neilson, J.; Li, Z.; Kinloch, I. A.; Derby, B. Screen-Printing of a Highly Conductive Graphene Ink for Flexible Printed Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2019**, 11, 32225-32234.
- (33) Tang, X.; Wu, K.; Qi, X.; Kwon, H.j.; Wang, R.; Li, Z.; Ye, H.; Hong, J.; Choi, H. H.; Kong, H.; Lee, N. S.; Lim, S.; Jeong, Y.; Kim, S. Screen Printing of Silver and Carbon

Nanotube Composite Inks for Flexible and Reliable Organic Integrated Devices. *ACS Appl. Nano Mater.* . **2022**, *5*, 4801-4811.

(34) 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.

(35) 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.

(36) 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.

(37) 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.

(38) 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*, 24248-24255.

(39) Rong, Y.; Ming, Y.; Ji, W.; Li, D.; Mei, A.; Hu, Y.; Han, H. Toward Industrial-Scale Production of Perovskite Solar Cells: Screen Printing, Slot-Die Coating, and Emerging Techniques. *J. Phys. Chem. Lett.* **2018**, *9*, 2707-2713.

(40) 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.

(41) Hongkai Wu, T. W. O., † and George M. Whitesides. Reduction Photolithography

Using Microlens Arrays: Applications in Gray Scale Photolithography. *Anal. Chem.* **2002**, *74*, 3267-3273.

(42) 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*, 5012-5015.

(43) Chin Hock Kua, Y. C. L. Isabel Rodriguez, Chun Yang, and Kamal Youcef-Toumi,. Dynamic Cell Fractionation and Transportation Using Moving Dielectrophoresis. *Anal. Chem.* **2007**, *79*, 6975-6987.

(44) Muzzillo, C. P.; Reese, M. O.; Mansfield, L. M. Fundamentals of Using Cracked Film Lithography to Pattern Transparent Conductive Metal Grids for Photovoltaics. *Langmuir.* **2020**, *36*, 4630-4636.

(45) Xie, W.; Gomes, R.; Aubert, T.; Bisschop, S.; Zhu, Y.; Hens, Z.; Brainis, E.; Van Thourhout, D. Nanoscale and Single-Dot Patterning of Colloidal Quantum Dots. *Nano Lett.* **2015**, *15*, 7481-7487.

(46) Li, C.; Li, Q.; Long, X.; Li, T.; Zhao, J.; Zhang, K.; E, S.; Zhang, J.; Li, Z.; Yao, Y. In Situ Generation of Photosensitive Silver Halide for Improving the Conductivity of Electrically Conductive Adhesives. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 29047-29054.

(47) 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.

(48) Liu, J.; Cao, Y.; Wang, X.; Duan, J.; Zeng, X. A Homogeneous Electrically Conductive Silver Paste. *IEEE Trans. Adv. Packag.* **2010**, *33*, 899-903.

(49) Park, S.-D. Y., 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.

- (50) Vitale, A.; Quaglio, M.; Marasso, S. L.; Chiodoni, A.; Cocuzza, M.; Bongiovanni, R. Direct Photolithography of Perfluoropolyethers for Solvent-resistant Microfluidics. *Langmuir*. **2013**, *29*, 15711-15718.
- (51) Leo Chau-Kuang Liao, W.W. C., and Rung-Kang Wu. Photocatalytic Lithography Processing via Poly(vinyl butyral)/TiO₂ Photoresists by Ultraviolet (UV) Exposure. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 2273-2278.
- (52) 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.
- (53) Caruso, D. I. G. a. F. Spontaneous Phase Transfer of Nanoparticulate Metals from Organic to Aqueous Media. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3001-3004.
- (54) Masamitsu Shirai, K. M., and Haruyuki Okamura. Chain Propagation in UV Curing of Di(meth)acrylates. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1971-1976.
- (55) Ryuji Sugi, Akihiro Yokoyama, Taniyuki Furuyama, Masanobu Uchiyama, and Tsutomu Yokozawa. 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.
- (56) Xinrui Yu, J. P., and Linda J. Broadbelt. Ab Initio Study of Acrylate Polymerization Reactions: Methyl Methacrylate and Methyl Acrylate Propagation. *J. Phys. Chem. A.* **2008**, *112*, 6772-6782.
- (57) 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*, 1291-1302.
- (58) Steyrer, B.; Neubauer, P.; Liska, R.; Stampfl, J. Visible Light Photoinitiator for 3D-Printing of Tough Methacrylate Resins. *Materials*. **2017**, *10*, 1445-1455.
- (59) Allushi, A.; Kutahya, C.; Aydogan, C.; Kreutzer, J.; Yilmaz, G.; Yagci, Y.

Conventional Type II photoinitiators as activators for photoinduced metal-free atom transfer radical polymerization. *Polym. Chem.* **2017**, *8*, 1972-1977.

(60) 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.

(61) 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.

(62) Xia, J.; Cao, F.; Chen, X.; Lin, Z.S.; Song, Y.; Chen, Y.; Yan, S.; Wang, G. Investigation on Discharge Behavior of Antiferroelectric Multilayer Ceramic Capacitors. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2023**, *30*, 643-648.

(63) 李賢學、周更生，化學的應用：陶瓷被動元件，科學發展，第 359 期，2002。

(64) Schneller, T.; Halder, S.; Waser, R.; Pithan, C.; Dornseiffer, J.; Shiratori, Y.; Houben, L.; Vyshnavi, N.; Majumder, S. B. Nanocomposite Thin Films for Miniaturized Multilayer Ceramic Capacitors Prepared from Barium Titanate Nanoparticle Based Hybrid Solutions. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 7953-7965.

(65) Choi, Y.; Seong, K. d.; Piao, Y. Metal–Organic Decomposition Ink for Printed Electronics. *Adv. Mater. Interfaces.* **2019**, *6*, 1901002-1901015.

(66) 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*, 5986-5996.

(67) Vaseem, M.; McKerricher, G.; Shamim, A. Robust Design of a Particle-Free Silver-Organic-Complex Ink with High Conductivity and Inkjet Stability for Flexible Electronics. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* **2016**, *8*, 177-186.

(68) Walker, S. B.; Lewis, J. A. Reactive Silver Inks for Patterning High-conductivity Features at Mild Temperatures. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 1419-1421.

- (69) Yang, W.; Wang, C.; Arrighi, V. An Organic Silver Complex Conductive Ink Using both Decomposition and Self-reduction Mechanisms in Film Formation. *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* **2017**, *29*, 2771-2783.
- (70) Zaier, M.; Vidal, L.; Hajjar-Garreau, S.; Balan, L. Generating highly reflective and conductive metal layers through a light-assisted synthesis and assembling of silver nanoparticles in a polymer matrix. *Sci. Rep.* **2017**, *7*, 12410-12419.
- (71) Zhou, Y.; Xu, Z.; Bai, H.; Knapp, C. E. Room Temperature Electronic Functionalization of Thermally Sensitive Substrates by Inkjet Printing of a Reactive Silver-Based MOD Ink. *Adv. Mater. Technol.* **2023**, 2201557-2201567.
- (72) Dearden, A. L.; Smith, P. J.; Shin, D.Y.; Reis, N.; Derby, B.; O'Brien, P. A Low Curing Temperature Silver Ink for Use in Ink-Jet Printing and Subsequent Production of Conductive Tracks. *Macromol. Rapid Commun.* **2005**, *26*, 315-318.
- (73) 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.
- (74) Jakubowska, M.; Achmatowicz, S.; Baltrušaitis, V.; Młodziak, A.; Wyżkiewicz, I.; Zwierkowska, E. Investigation on a New Silver Photoimageable Conductor. *Microelectron Reliab.* **2008**, *48*, 860-865.
- (75) 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.
- (76) 謝佳君。提升感光銀漿在光學微影製程之解析度。國立中山大學，高雄市，2021。
- (77) 周浚程。探討感光銀膠的底切現象。國立中山大學，高雄市，2021。
- (78) 曾立婷。添加含銀有機錯合物提升環氧樹脂導電膠之熱導性。國立中山大學，

高雄市, 2019.

(79) Bhattacharjee, S. DLS and zeta potential - What they are and what they are not? *J. Contrl. Release.* **2016**, 235, 337-351.

(80) Abkhalimov, E. V.; Ershov, V. A.; Ershov, B. G. “Pure” silver hydrosol: nanoparticles and stabilizing carbonate ions. *J Nanopart Res.* **2019**, 21, 93-103.

(81) Navaladian, S.; Viswanathan, B.; Varadarajan, T. K.; Viswanath, R. P. Fabrication of Worm-Like Nanorods and Ultrafine Nanospheres of Silver Via Solid-State Photochemical Decomposition. *Nanoscale Res Lett.* **2009**, 4, 471-479.